

FUNCIONALIZACIÓN POSTERIOR A LA POLIMERIZACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES COLGANTES

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUD RELACIONADA

- 5 La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente provisional estadounidense n.º 62/607.437 presentada el 19 de diciembre de 2017, que se incorpora en el presente documento a modo de referencia en su totalidad.

CAMPO

- 10 La presente materia objeto se refiere a métodos para modificar grupos funcionales incorporados a lo largo de una cadena principal polimérica y/o grupos colgantes en grupos activables mediante UV. En muchas realizaciones, la modificación se realiza usando polímeros de diseño que tienen grupos
15 funcionales en ubicaciones o regiones concretas a lo largo de la cadena principal polimérica. La presente materia objeto se también a composiciones, adhesivos y composiciones de preadhesivos que contienen los polímeros modificados, a artículos que utilizan los adhesivos, y a los sistemas para procesar los adhesivos.

ANTECEDENTES

- 20 Los adhesivos que se curan por la exposición a radiación UV son conocidos en la técnica. El uso de polímeros de arquitectura controlada en formulaciones adhesivas también es conocido, y ha sido descrito por el solicitante. Adicionalmente, se sabe en la técnica que los grupos funcionales junto con muchos polímeros convencionales se pueden modificar para que se
25 puedan activar mediante UV.

Sin embargo, existe la necesidad de formar composiciones adhesivas que utilicen polímeros de arquitectura controlada que, tras su activación, tal como mediante la exposición a radiación UV, presenten propiedades y/o características concretas.

SUMARIO

- 30 Las dificultades e inconvenientes asociados con los enfoques anteriores se abordan en la presente materia objeto siguiente.

- En un aspecto, la presente materia objeto proporciona una composición que comprende, que consiste generalmente de, o que consiste en, un
35 precursor y un agente de reacción. Comprendiendo el precursor al menos un

copolímero de bloques acrílico, comprendiendo el al menos un copolímero de bloques acrílico (i) un primer segmento reactivo de peso molecular y posición controlados que comprende al menos un monómero que tiene un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo funcional autorreactivo, un grupo funcional reactivo, un grupo funcional reactivo y combinaciones de los mismos, y (ii) un segundo segmento de peso molecular y posición controlados que incluye al menos un monómero que tiene un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo funcional reactivo, un grupo funcional no reactivo y combinaciones de los mismos. Las funcionalidades reactivas del primer segmento reactivo y el segundo segmento pueden ser iguales o diferentes entre sí. Las funcionalidades no reactivas del primer segmento reactivo y el segundo segmento pueden ser iguales o diferentes entre sí. Al menos uno de los grupos funcionales del al menos un copolímero de bloques acrílico puede experimentar una funcionalización posterior a la polimerización con el agente de reacción para fabricar el al menos un copolímero de bloques acrílico que se puede reticular tras su exposición a una radiación actínica. El al menos un copolímero de bloques acrílico no se puede reticular tras su exposición a una radiación actínica antes de la reacción de funcionalización posterior a la funcionalización. Notablemente, (i) el al menos un copolímero de bloques acrílico no contiene insaturación etilénica a lo largo de la cadena principal polimérica y/o los grupos colgantes, (ii) el agente de reacción comprende al menos uno de un doble enlace y un grupo funcional, pudiendo el grupo funcional reaccionar con al menos uno del grupo funcional del al menos un copolímero de bloques acrílico, (iii) la reacción de funcionalización posterior a la polimerización es una reacción de acrilación, y (iv) la reacción de funcionalización posterior a la polimerización produce un enlace etilénicamente insaturado en el al menos un copolímero de bloques acrílico, siendo el enlace etilénicamente insaturado un doble enlace. El precursor forma una composición preadhesiva después de la reacción de funcionalización posterior a la polimerización del al menos un copolímero de bloques acrílico y el citado preadhesivo se puede reticular al menos parcialmente tras su exposición a la radiación actínica para formar un adhesivo. El adhesivo formado puede ser un adhesivo sensible a la presión. La radiación actínica es al menos una entre una radiación UV y una radiación de haz de electrones.

En algunas realizaciones, el primer segmento reactivo comprende al menos un monómero que tiene un grupo funcional no reactivo y al menos un comonómero polimerizable que tiene una funcionalidad que se puede reticular, comprendiendo la funcionalidad que se puede reticular un grupo funcional autorreactivo y un grupo funcional reactivo, mientras que el segundo segmento comprende al menos un monómero que tiene un grupo funcional reactivo y al menos un monómero que tiene un grupo funcional no reactivo. En otras realizaciones, el primer segmento reactivo comprende al menos un monómero que tiene un grupo funcional no reactivo y al menos un comonómero polimerizable que tiene una funcionalidad que se puede reticular, comprendiendo la funcionalidad que se puede reticular solamente un grupo funcional autorreactivo mientras que el segundo segmento comprende al menos un monómero que tiene solamente un grupo funcional no reactivo. En otras realizaciones adicionales, el primer segmento reactivo comprende al menos un monómero que tiene un grupo funcional no reactivo y al menos un comonómero polimerizable que tiene una funcionalidad que se puede reticular, comprendiendo la funcionalidad que se puede reticular solamente un grupo funcional reactivo mientras que el segundo segmento comprende al menos un monómero que tiene solamente un grupo funcional no reactivo.

De manera importante, en todas las realizaciones anteriormente descritas de la materia objeto, (i) el grupo funcional del al menos un copolímero de bloques acrílico que experimenta la reacción posterior a la polimerización puede ser igual o diferente del grupo funcional del agente de reacción, (ii) teniendo el al menos un monómero un grupo funcional no reactivo dentro del primer segmento reactivo y el segundo segmento que pueden ser iguales o diferentes entre sí, (iii) teniendo el al menos un monómero un grupo funcional reactivo dentro del primer segmento reactivo y el segundo segmento que pueden ser iguales o diferentes entre sí, (iv) el primero o primeros segmentos reactivos incluyen de aproximadamente 40 % a aproximadamente 99 %, o de aproximadamente 45 % a aproximadamente 99 %, o de aproximadamente 50 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 55 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 60 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 65 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 70 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 75 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 80 % a aproximadamente 99 % o de

aproximadamente 85 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 90 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 95 % a aproximadamente 99 % en peso de uno o más monómeros no reactivos, (v) el primero o primeros segmentos reactivos comprenden de aproximadamente 40 % a aproximadamente 99 %, o de aproximadamente 45 % a aproximadamente 99 %, o de aproximadamente 50 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 55 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 60 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 65 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 70 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 75 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 80 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 85 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 90 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 95 % a aproximadamente 99 % en peso de uno o más monómeros del segundo segmento, (vi) el primer segmento reactivo y el segundo segmento son molecularmente miscibles (homogéneos) antes del curado o antes de la reticulación, como se expresa por sus propiedades en el estado a granel que son indicativas de un polímero monofásico, y (vii) al menos uno del precursor y la composición preadhesiva es un polímero homogéneo (monofásico) o un polímero líquido a un intervalo de temperatura comprendido de 15 °C a 200 °C.

En otro aspecto, el copolímero de bloques acrílico anteriormente descrito comprende dos primeros segmentos reactivos A de peso molecular y posición controlados y un segundo segmento B de peso molecular y posición controlados, donde los primeros segmentos reactivos A se colocan a ambos lados de un segundo segmento B intermedio en la cadena polimérica para definir una estructura ABA.

En otro aspecto más, el copolímero de bloques acrílico anteriormente descrito comprende dos segundos segmentos reactivos B de peso molecular y posición controlados y un primer segmento reactivo A de peso molecular y posición controlados, donde los dos segundos segmentos B se colocan a ambos lados de un primer segmento reactivo A intermedio de la cadena polimérica para definir una estructura BAB.

En otro aspecto adicional, la presente materia objeto proporciona un preadhesivo que comprende el precursor anteriormente donde al menos una parte de los grupos funcionales del copolímero de bloques acrílico de dicho

precursor incluye enlaces etilénicamente insaturados.

En otro aspecto, la presente materia objeto proporciona una composición que comprende el precursor anteriormente descrito y un monómero que tiene un grupo funcional acrilante donde al menos uno de los grupos funcionales del al menos un copolímero de bloques acrílico puede experimentar una reacción de funcionalización posterior a la polimerización con el grupo funcional acrilante para fabricar el al menos un copolímero de bloques acrílico que se puede reticular tras su exposición a una radiación actínica.

En un aspecto, la presente materia objeto proporciona un método para formar una composición preadhesiva que se puede curar tras su exposición a radiación actínica. El método comprende proporcionar el precursor anteriormente descrito. El método también comprende modificar al menos una parte de los grupos funcionales del copolímero de bloques acrílico del citado precursor para formar la composición preadhesiva donde la modificación produce enlaces etilénicamente insaturados en el copolímero de bloques acrílico que, tras su exposición a la radiación actínica, realizan el curado de la composición preadhesiva para producir de este modo una composición adhesiva.

En otro aspecto, la presente materia objeto proporciona composiciones preadhesivas producidas por el método indicado.

En otro aspecto adicional, la presente materia objeto también proporciona un método para formar una composición adhesiva que comprende proporcionar el precursor anteriormente descrito, comprendiendo dicho precursor el copolímero de bloques acrílico anteriormente descrito. Al menos una parte de los grupos funcionales del citado copolímero de bloques acrílico incluye enlaces etilénicamente insaturados. El método también comprende exponer la composición preadhesiva a la radiación actínica para de esta formar curar al menos parcialmente la composición preadhesiva y formar la composición adhesiva.

En otro aspecto más, la presente materia objeto proporciona composiciones adhesivas producidas por el método indicado.

Como se comprenderá, la materia objeto descrita en el presente documento es capaz de otras y diferentes realizaciones y sus diversos detalles pueden sufrir modificaciones en diversos aspectos, todo sin apartarse de la materia objeto reivindicada. Por consiguiente, los dibujos y la descripción han

de considerarse como ilustrativos y no restrictivos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es una ilustración esquemática que representa gráficamente un polímero convencional que incluye varios grupos funcionales reactivos y, tras su exposición a la radiación UV, la formación de una red convencional reticulada aleatoriamente.

La Figura 2 es una ilustración esquemática que representa gráficamente polímeros de arquitectura controlada (CAP, por sus siglas en inglés) y, tras su exposición a la radiación UV, formación de redes enlazadas por sus extremos mejoradas de acuerdo con la presente materia sujeto.

La Figura 3 es una ilustración esquemática de una red convencional reticulada aleatoriamente y, tras su incorporación a un adhesivo, tiene propiedades adhesivas típicas asociadas con dicha red.

La Figura 4 es una ilustración esquemática de una red mejorada unida por los extremos y, tras su incorporación a un adhesivo, tiene propiedades adhesivas típicas asociadas con dicha red en el adhesivo, de acuerdo con la presente materia sujeto.

La Figura 5 es un diagrama de proceso esquemático que muestra un proceso y un sistema representativos para producir un adhesivo de acuerdo con la presente materia sujeto.

La Figura 6 es una ilustración esquemática de un artículo de cinta que incluye un adhesivo de acuerdo con la presente materia sujeto.

La Figura 7 es una vista en sección transversal esquemática de un artículo de cinta de acuerdo con la presente materia sujeto.

La Figura 8 es una vista en sección transversal esquemática de un artículo de cinta de acuerdo con la presente materia sujeto.

La Figura 9 es una vista en sección transversal esquemática de un artículo de cinta de acuerdo con la presente materia sujeto.

La Figura 10 es una vista en sección transversal esquemática de un artículo de cinta de acuerdo con la presente materia sujeto.

La Figura 11 es una vista en sección transversal esquemática de un conjunto de sello o cierre que incluye una región de un adhesivo de acuerdo con la presente materia sujeto.

La Figura 12 es una representación gráfica de la viscosidad en estado fundido frente a la temperatura para el Ejemplo 1

La Figura 13 es una representación gráfica de la viscosidad en estado fundido frente a la temperatura para el Ejemplo 4

La Figura 14 es una representación gráfica de la viscosidad en estado fundido frente a la temperatura para el Ejemplo 17

5 La Figura 15 es una representación gráfica de Tan(delta) frente a la temperatura para las muestras 29-31 y los controles comerciales

La Figura 16 es una representación gráfica del módulo de elasticidad/almacenamiento frente a la temperatura para las muestras 29-31 y los controles comerciales

10 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES

Como se usa en este documento, no se pretende que términos tales como "típicamente" limiten el alcance de la invención reivindicada o impliquen que algunos rasgos son fundamentales, esenciales o incluso importantes para la estructura o función de la invención. En su lugar, se pretende simplemente
15 que estos términos destaquen rasgos alternativos o adicionales que se pueden utilizar o no en una realización particular de la presente invención.

Como se usa en este documento, los términos "comprende(n)", "incluye(n)", "que tiene", "tiene", "contiene(n)", y variantes de los mismos, están previstos para ser expresiones de transición, términos o palabras que no
20 excluyen la posibilidad de actos o estructuras adicionales.

Como se usa en este documento, el término "polímero" se puede referir a un compuesto polimérico preparado mediante la polimerización de monómeros, tanto del mismo tipo como de un tipo diferente. El término genérico "polímero" abarca los términos "homopolímero", copolímero, y
25 similares.

Como se usa en este documento, la expresión "molecularmente miscible" significa un compuesto o mezcla de compuestos que presentan propiedades en su estado a granel que pueda observar y/o medir un experto en la materia y que son indicativos de un comportamiento monofásico o de un
30 polímero monofásico. La expresión "comportamiento monofásico" se refiere a un comportamiento o propiedades físicas que son uniformes o sustancialmente uniformes. Con respecto al copolímero acrílico, la observación de una sola Tg es indicación de la miscibilidad de los segmentos del polímero. La única Tg es un valor intermedio entre las que tienen los segmentos que componen el
35 polímero, y varía monotónicamente entre estos valores dependiendo de las

cantidades relativas de cada segmento. A diferencia de un comportamiento monofásico evidenciado por un compuesto o mezcla de compuestos molecularmente miscibles, a una temperatura dada, un compuesto de fases separadas de muestras múltiples, conjuntos independientes de propiedades que se pueden atribuir a las diferentes fases de materia presentes en el mismo. Dichos conjuntos de propiedades incluyen, aunque no de forma limitativa, Tg, parámetros de solubilidad, índice de refracción, y estado físico/fase de la materia. Por consiguiente, la expresión "fases separadas" se define como dos o más sustancias que están molecularmente segregadas debido a una o más propiedades químicas y/o físicas que dependen de, aunque no de forma limitativa, polaridad, peso molecular, cantidades relativas de segmentos del polímero, y Tg (fase de materia).

La evidencia de inmiscibilidad/incompatibilidad entre bloques/segmentos de un copolímero de bloques, tal como un copolímero de bloques ABA, se puede confirmar por mediciones reológicas tal como el análisis mecánico dinámico (DMA) o la calorimetría de barrido diferencial (DSC) y la microestructura determinada con el microscopio. Los polímeros miscibles no muestran heterogeneidad (es decir, son polímeros monofásicos) en su microestructura. El grado de miscibilidad/compatibilidad de una mezcla de polímeros se puede determinar simplemente midiendo la una o varias temperaturas de transición vítrea en un DMA o DSC. La presencia de dos Tg indica inmiscibilidad, mientras que la presencia de solo una Tg única indica una mezcla miscible. Para copolímeros de bloques con bloques incompatibles entre sí, los microdominios formados por los diferentes bloques muestran Tg independientes/diferentes, y para los copolímeros de bloques incompatibles, también se observan valores de Tg independientes en las gráficas DMA y/o DSC. Por ejemplo, para copolímeros de bloques estirénicos y acrílicos ABA típicos, el bloque A duro y el bloque B blando tienen parámetros de solubilidad lo suficientemente diferentes para que no sean termodinámicamente compatibles entre sí. Como resultado de ello, los adhesivos de tipo copolímero de bloques tienen una morfología única de fases separadas, donde los bloques A forman una fase dura incluida en una fase blanda continua compuesta de bloques B. Es decir, un resultado de la frecuente inmiscibilidad/incompatibilidad de los dos tipos de bloques presentes en los copolímeros de bloques ABA, los copolímeros de bloques muestran por lo general dos temperaturas de

transición vítrea diferentes (una curva $\tan \delta$ bimodal en DMA) a temperaturas muy cercanas a las de los homopolímeros correspondientes. La presencia de ácido, sin embargo, en copolímeros de bloques tales como P(MMA/MAA)-PBA-P(MMA/MAA) aumenta la T_g del bloque final y también mejora la separación de fase entre los dominios de acrilato blandos y los de PMMA duros. Por lo tanto, los copolímeros de bloques pueden presentar morfologías que van desde materiales segregados en dos fases a materiales homogéneos monofásicos.

Los polímeros acrílicos contemplados en el presente documento son polímeros diseñados formados mediante un proceso de radicales libres controlado que incluye seleccionar monómeros que forman copolímeros de bloques acrílicos homogéneos (monofásicos) como se pone de manifiesto por la presencia de un único pico T_g , indicativo de un polímero homogéneo (monofásico) antes de la reticulación.

Como se usa en este documento, la expresión “polímero homogéneo” es un copolímero de bloques que tiene prácticamente una sola fase morfológica en el mismo estado. Por ejemplo, un copolímero de bloques de dos o más segmentos donde un segmento es miscible con otro segmento se considera homogéneo en estado líquido. Dicha morfología se determina usando el microscopio de fuerza atómica (AFM) o el microscopio electrónico de barrido (SEM). Por miscible se entiende que el copolímero de bloques de dos o más segmentos presenta un comportamiento monofásico para la temperatura de transición vítrea, por ejemplo, la T_g existiría como una sola temperatura de transición brusca en la traza de un analizador térmico dinámico mecánico (DMTA) de $\tan \delta$ (la relación entre el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento) frente a la temperatura. En contraposición, se observarían dos temperaturas de transición independientes para un copolímero de bloques inmiscibles, correspondiendo de forma típica a las temperaturas de cada una de los segmentos individuales del copolímero de bloques. Así, un copolímero de bloques es miscible cuando hay una única T_g indicada en la traza del DMTA. Un copolímero de bloques miscible es homogéneo, mientras que un copolímero de bloques inmiscible es heterogéneo.

Por el contrario, la expresión “polímero heterogéneo” significa un copolímero de bloques que tiene dos o más fases morfológicas en el mismo estado o en un estado diferente. Por ejemplo, un copolímero de bloques de dos segmentos donde un segmento forma paquetes discretos dispersos en una

matriz de otro segmento se considera como heterogéneo. También, un polímero heterogéneo se define para incluir segmentos cocontinuos donde los componentes del copolímero de bloques están separados de forma visible, pero no es evidente cuál es la fase continua y cuál es la fase discontinua. Dicha morfología se determina usando microscopía electrónica de barrido (SEM) o microscopía de fuerza atómica (AFM). Por fase continua se entiende la fase de la matriz en un copolímero de bloques heterogéneos. Por fase discontinua se entiende la fase dispersada en un copolímero de bloques heterogéneos.

El DMA se realizó en un reómetro TA Instruments AR2000 provisto de pinzas de placas paralelas. Muestras de 1,0 mm de espesor se colocaron en la pinza y se recoció a 70° C durante 10 minutos para garantizar buena adherencia. Después, las muestras se enfriaron a -60° C para comenzar un barrido de temperatura hasta 150° C a una velocidad de rampa de 3° C/min. Durante la rampa de temperatura, las muestras se hicieron oscilar a una frecuencia de 10 rad/s.

Los ejemplos representativos y no limitativos de intervalos de temperaturas de transición vítrea (T_g) para el precursor, el copolímero de bloques acrílicos, y/o los adhesivos sensibles a la presión de la presente materia objeto van de aproximadamente 15 °C a aproximadamente -115 °C, o de aproximadamente 0 °C a aproximadamente -80 °C, y/o de aproximadamente -35 °C a aproximadamente -60 °C.

La presente materia objeto se basa en el trabajo realizado con polímeros de arquitectura controlada (CAP) descritos en las solicitudes de titularidad compartida US 2011/0118372 A1, US 2013/0059971 A1 y US 2014/0329958 A1, cuyos contenidos se incorporan en este documento por referencia en su totalidad. Se describen detalles adicionales sobre los polímeros de arquitectura controlada incluidas sus síntesis en las solicitudes de propiedad compartida citadas.

La presente materia objeto se refiere a la formación de adhesivos que se pueden activar o reticular tras su exposición a radiación actínica. Los adhesivos incluyen polímeros de arquitectura controlada (denominados como "CAP" o copolímero de bloques acrílico en el presente documento) que incluyen uno o más grupos funcionales a lo largo de la cadena principal polimérica que, tras dicha exposición, realizan la reticulación u otra activación. Los términos "CAP" y la expresión "copolímero de bloques acrílico" se utilizan indistintamente en el

presente documento. La presente materia objeto también se refiere a los adhesivos que incluyen dichos CAP con los grupos funcionales citados. La presente materia sujeto se también refiere a los artículos que contienen los adhesivos preparados según los métodos descritos en el presente documento.

- 5 Además, la presente materia sujeto se refiere al equipo y los sistemas para preparar y/o procesar los adhesivos y preadhesivos.

Antes de fijarse en los detalles de la presente materia sujeto y las numerosas realizaciones de la misma, es instructivo examinar varios términos y sus definiciones, tal como se usan en el presente documento. Los términos

10 "polimeriza" o "polimerización" se refieren a un proceso para hacer reaccionar monómeros entre sí en una reacción química para formar un polímero. Y los términos "reticular" o "reticulación" se refieren a un proceso para formar enlaces que unen una cadena de polímero a otra cadena de polímero. Los enlaces pueden ser enlaces covalentes o enlaces iónicos. El término

15 "reticulación" también puede referirse al propio enlace. Los términos "curado" y "curación" se refieren a los términos "reticulado" o "reticulación" y se pueden utilizar de forma indistinta.

En muchas realizaciones de los métodos de la presente materia sujeto, después de modificar los grupos funcionales de los polímeros y de reticular

20 algunas composiciones y, especialmente, las que contienen los CAP, los adhesivos resultantes muestran propiedades adhesivas mejoradas tales como una resistencia al despegado y resistencia al desgarro relativamente elevadas. Se cree que estas propiedades adhesivas mejoradas son al menos parcialmente el resultado de (i) una mayoría de reticulaciones que implican uno

25 o más grupos funcionales de los polímeros situados en o cerca de los extremos de las cadenas poliméricas, y (ii) una ausencia o solamente una minoría de reticulaciones que implican uno o más grupos funcionales situados dentro de las regiones internas de las cadenas poliméricas. La red reticulada que resulta de los métodos que se describen en el presente documento se denomina, en el

30 presente documento, como una "red mejorada unida por los extremos", o ETLN (por sus siglas en inglés). Como se describe con mayor detalle en el presente documento, la formación de una ETLN permite gramajes más bajos de los adhesivos, menores viscosidades y mejor comportamiento adhesivo, entre otras ventajas y beneficios diversos. Estos y otros aspectos de los métodos, los

35 adhesivos de tipo CAP y las ETLN, y los artículos relacionados, se describen

con más detalle en el presente documento.

Aunque en muchas realizaciones, los métodos de la presente materia sujeto utilizan adhesivos que incluyen los CAP, se apreciará que la presente materia sujeto incluye también métodos para modificar y reticular adhesivos no de tipo CAP. Estos y otros aspectos de los métodos, los adhesivos de tipo no CAP modificados y reticulados según dichos métodos, y los artículos relacionados, se describen con más detalle en el presente documento.

Generalmente, la presente materia objeto proporciona una composición que comprende, que consiste generalmente de, o que consiste en, un precursor y un agente de reacción. El precursor que comprende al menos un copolímero de bloques acrílico (también denominado como CAP), comprendiendo el al menos un copolímero de bloques acrílico (i) un primer segmento reactivo de peso molecular y posición controlados que comprende al menos un monómero que tiene un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo funcional autorreactivo, un grupo funcional reactivo, un grupo funcional reactivo y combinaciones de los mismos, y (ii) un segundo segmento de peso molecular y posición controlados que incluye al menos un monómero que tiene un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo funcional reactivo, un grupo funcional no reactivo y combinaciones de los mismos. Las funcionalidades reactivas del primer segmento reactivo y el segundo segmento pueden ser iguales o diferentes entre sí. Las funcionalidades no reactivas del primer segmento reactivo y el segundo segmento pueden ser iguales o diferentes entre sí. Al menos uno de los grupos funcionales del al menos un copolímero de bloques acrílico puede experimentar una funcionalización posterior a la polimerización con el agente de reacción para fabricar el al menos un copolímero de bloques acrílico que se puede reticular tras su exposición a una radiación actínica. El al menos un copolímero de bloques acrílico no se puede reticular tras su exposición a una radiación actínica antes de la reacción de funcionalización posterior a la funcionalización. Notablemente, (i) el al menos un copolímero de bloques acrílico no contiene insaturación etilénica a lo largo de la cadena principal polimérica y/o los grupos colgantes, (ii) el agente de reacción comprende al menos uno de un doble enlace y un grupo funcional, pudiendo el grupo funcional reaccionar con al menos uno del grupo funcional del al menos un copolímero de bloques acrílico, (iii) la reacción de funcionalización posterior a la polimerización es una reacción

de acrilación, y (iv) la reacción de funcionalización posterior a la polimerización produce un enlace etilénicamente insaturado en el al menos un copolímero de bloques acrílico, siendo el enlace etilénicamente insaturado un doble enlace. El precursor forma una composición preadhesiva después de la reacción de

5 funcionalización posterior a la polimerización del al menos un copolímero de bloques acrílico y el citado preadhesivo se puede reticular al menos parcialmente tras su exposición a la radiación actínica para formar un adhesivo. El adhesivo formado puede ser un adhesivo sensible a la presión. La radiación actínica es al menos una entre una radiación UV y una radiación de haz de

10 electrones.

El primer segmento reactivo y el segundo segmento se definen por (i) el tipo de monómeros (es decir, monómeros autorreactivos, monómeros reactivos y no reactivos) presentes en el segmento particular y (ii) la relación de los monómeros no reactivos en cada segmento. El precursor descrito en el

15 presente documento comprende, consiste esencialmente en, o consiste en, entre otras características, copolímero acrílico tribloque que tiene una estructura $\{(A)(B)(C)\}-\{(B)(C)\}-\{(C)(B)(A)\}$ o una estructura $\{(A)(B)(C)\}-\{(C)\}-\{(C)(B)(A)\}$, o una estructura $\{(A)(C)\}-\{(C)\}-\{(C)(A)\}$, o una estructura $\{(B)(C)\}-\{(C)\}-\{(C)(B)\}$, donde A representa al menos un monómero que tiene un grupo

20 funcional autorreactivo, B representa al menos un monómero que tiene un grupo funcional reactivo y C representa al menos un monómero que tiene un grupo funcional no reactivo. Y $\{(A)(B)(C)\}$, $\{(A)(C)\}$ y $\{(B)(C)\}$ representan los primeros segmentos reactivos mientras que $\{(B)(C)\}$ y $\{(C)\}$ representan el o los segundos segmentos. Es decir, el primer o primeros segmentos reactivos

25 comprenden o consisten de un monómero que tiene un grupo funcional autorreactivo, un monómero que tiene un monómero reactivo, y un monómero no reactivo o el primer o primeros segmentos reactivos comprenden o consisten de un monómero que tiene un grupo funcional autorreactivo y un monómero que tiene un grupo funcional no reactivo, o el primer o primeros

30 segmentos reactivos comprenden o consisten de un monómero que tiene un grupo funcional reactivo y un monómero que tiene un grupo funcional no reactivo, mientras que el segundo segmento reactivo comprende o consiste de un monómero que tiene un grupo funcional reactivo y un monómero que tiene un grupo funcional no reactivo o el segundo segmento reactivo comprende o

35 consiste de solamente un monómero que tiene un grupo funcional no reactivo.

El al menos un monómero que tiene un grupo funcional reactivo en el primer segmento reactivo y el al menos un monómero que tiene un grupo funcional reactivo en el segundo segmento puede ser el mismo tipo de monómero(s) o diferente tipo de monómero(s). El al menos un monómero que tiene un grupo funcional no reactivo en el primer segmento reactivo y el al menos un monómero que tiene un grupo funcional no reactivo en el segundo segmento puede ser el mismo tipo de monómero(s) o diferente tipo de monómero(s). El primero o primeros segmentos reactivos comprenden de aproximadamente 40 % a aproximadamente 99 %, o de aproximadamente 45 % a aproximadamente 99 %, o de aproximadamente 50 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 55 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 60 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 65 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 70 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 75 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 80 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 85 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 90 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 95 % a aproximadamente 99 % en peso de uno o más monómeros no reactivos. El primero o primeros segmentos reactivos comprenden de aproximadamente 40 % a aproximadamente 99 %, o de aproximadamente 45 % a aproximadamente 99 %, o de aproximadamente 50 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 55 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 60 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 65 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 70 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 75 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 80 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 85 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 90 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 95 % a aproximadamente 99 % en peso de uno o más monómeros del segundo segmento reactivo.

El precursor descrito en el presente documento comprende, consiste esencialmente en, o consiste en, entre otras características, un copolímero acrílico dibloque que tiene una estructura $\{(A)(B)(C)\}-\{(B)(C)\}$ o una estructura $\{(A)(C)\}-\{(C)\}$ o una $\{(B)(C)\}-\{(C)\}$, donde A representa al menos un monómero que tiene un grupo funcional autorreactivo, B representa al menos un monómero que tiene un grupo funcional reactivo y C representa al menos un monómero que tiene un grupo funcional no reactivo. Y $\{(A)(B)(C)\}\{(A)(C)\}$ y

{(B)(C)} representan los primeros segmentos reactivos mientras que {(B) (C)} y {(C)} representan el o los segundos segmentos. Es decir, el primer o primeros segmentos reactivos comprenden o consisten de un monómero que tiene un grupo funcional autorreactivo, un monómero que tiene un grupo funcional reactivo, y un monómero que tiene un grupo funcional no reactivo o el primer o primeros segmentos reactivos comprenden o consisten de un monómero que tiene un grupo funcional autorreactivo y un monómero que tiene un grupo funcional no reactivo o el primer o primeros segmentos reactivos comprenden o consisten de un monómero que tiene un grupo funcional reactivo y un monómero que tiene un grupo funcional no reactivo, mientras que el segundo segmento reactivo comprende o consiste de un monómero que tiene un grupo funcional reactivo y un monómero que tiene un grupo funcional no reactivo o el segundo segmento reactivo comprende o consiste de solamente un monómero que tiene un grupo funcional no reactivo. El al menos un monómero que tiene un grupo funcional reactivo en el primer segmento reactivo y el al menos un monómero que tiene un grupo funcional reactivo en el segundo segmento puede ser el mismo tipo de monómero(s) o diferente tipo de monómero(s). El al menos un monómero que tiene un grupo funcional no reactivo en el primer segmento reactivo y el al menos un monómero que tiene un grupo funcional no reactivo en el segundo segmento puede ser el mismo tipo de monómero(s) o diferente tipo de monómero(s). El primero o primeros segmentos reactivos incluyen de aproximadamente 40 % a aproximadamente 99 %, o de aproximadamente 45 % a aproximadamente 99 %, o de aproximadamente 50 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 55 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 60 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 65 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 70 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 75 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 80 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 85 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 90 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 95 % a aproximadamente 99 % en peso de uno o más monómeros no reactivos. El primero o primeros segmentos reactivos incluyen de aproximadamente 40 % a aproximadamente 99 %, o de aproximadamente 45 % a aproximadamente 99 %, o de aproximadamente 50 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 55 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 60 % a aproximadamente 99

% o de aproximadamente 65 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 70 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 75 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 80 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 85 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 90 % a aproximadamente 99 % o de aproximadamente 95 % a aproximadamente 99 % en peso de uno o más monómeros del segundo segmento. La expresión “grupo funcional reactivo” se refiere a un grupo funcional que puede reaccionar con otro grupo funcional. La expresión “grupo funcional autorreactivo” se refiere a un grupo funcional que puede reaccionar con (i) un segundo grupo funcional autorreactivo idéntico, (ii) con un segundo grupo funcional autorreactivo diferente y/o (iii) con un grupo funcional reactivo. Es decir, el grupo funcional autorreactivo puede reaccionar con otro grupo funcional autorreactivo idéntico, con otro grupo funcional autorreactivo que sea diferente, y/o con un grupo funcional reactivo. Los grupos funcionales autorreactivos pueden polimerizarse consigo mismos. Los ejemplos no limitativos de grupo funcional autorreactivo se seleccionan del grupo que consiste en sililo, silano, anhídrido, epoxi, alcoximetilol, éteres cíclicos, grupos acetoacetilo, isocianato, ésteres cíclicos y mercapto (tiol). Los ejemplos no limitativos de grupo funcional reactivo se seleccionan del grupo que consiste en hidroxilo, carboxilo, carbonilo, éster de carbonato, isocianato, epoxi, vinilo, amina, amida, imida, anhídrido, mercapto (tiol), ácido, acrilamida, grupos acetoacetilo, alcoximetilol, grupos de éter cíclico y combinaciones de los mismos.

Polímeros de arquitectura controlada (CAP)

En realizaciones particulares, los adhesivos curables y reticulables mediante radiación actínica de la presente materia objeto se producen a partir de polímeros de arquitectura controlada. En muchas realizaciones, los polímeros son polímeros acrílicos.

En muchas realizaciones de la presente materia objeto, los adhesivos curables y reticulables mediante radiación actínica que incluyen polímeros de arquitectura controlada tienen uno o más grupos funcionales reactivos incorporados en bloques o regiones seleccionadas de los polímeros en concentraciones diseñadas dentro de dichas regiones. Como se ha indicado, en muchas realizaciones, los polímeros son polímeros acrílicos.

Los monómeros y comonómeros polimerizables considerados en el

presente documento pueden incluir, como grupos funcionales reactivos, grupos acrilonitrilo, grupos acrilamida, grupos metacrilamida, grupos de éster de vinilo, grupos de éter de vinilo, grupos de amida de vinilo, grupos de cetonas de vinilo, grupos de estireno, grupos que contienen halógeno, grupos iónicos, grupos que
5 contienen ácido, grupos que contienen base, grupos de olefina, grupos silano, grupos epoxi, grupos hidroxilo, grupos anhídrido, y mezclas de dos o más grupos de los mismos. También se contempla la inclusión de grupos sililo, grupos carboxilo, grupos carbonilo, grupos de éster de carbonato, grupos isocianato, grupos amino, grupos amida, grupos imida, grupos mercapto, y
10 grupos acetoacetilo en cualquier combinación y/o junto con uno o más de cualquiera de los grupos anteriormente indicados.

Los grupos acrilonitrilo pueden incluir acrilonitrilo y acrilonitrilos sustituidos con alquilo. Los grupos alquilo contienen, de forma típica, de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono y, en una realización, de 1 a
15 aproximadamente 10 átomos de carbono, y en otra realización de 1 a aproximadamente 5 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen metacrilonitrilo y etacrilonitrilo.

Los grupos acrilamida pueden incluir acrilamida y sus derivados, incluyendo el alquilo N-sustituido y los derivados de alquilo del mismo. Estos
20 incluyen N-metil acrilamida, N,N-dimetil acrilamida, t-octil acrilamida, acrilato de N-aminoetilo, metacrilato de N-aminoetilo, y similares.

Los grupos metacrilamida pueden incluir metacrilamida y sus derivados, incluidos los alquilo N-sustituidos y los derivados de arilo de los mismos.

Los grupos de éster de vinilo pueden incluir acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, valerato de vinilo, versitato de vinilo, isobutirato de
25 vinilo y similares.

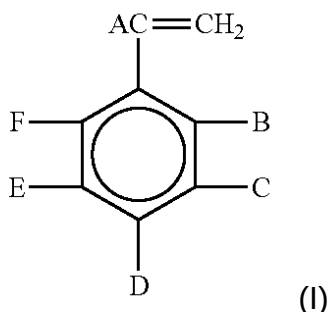
Los grupos de éter de vinilo incluyen éteres de vinilo que tienen de 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono que incluyen el éter etilvinílico, éter butilvinílico, éter 2-etilhexilvinílico, y similares.

Los grupos vinilamida incluyen vinilamidas que tienen de 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono incluida vinilpirrolidona, y similares.
30

Los grupos vinilcetona incluyen vinilcetonas que tienen de 1 aproximadamente 8 átomos de carbono incluida etilvinil cetona, butilvinil cetona, y similares.

Los grupos estireno pueden incluir estireno, indeno y estirenos
35

sustituidos representados por la fórmula (I):



donde cada uno de A, B, C, D, E y F se selecciona independientemente entre hidrógeno, grupos alquilo o alcoxi de C1 a aproximadamente C4 (especialmente grupos metilo o metoxi), halogrupos (especialmente cloro), tio, ciano, ácido o éster carboxílico, o grupos alquilo fluorados de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen metil estireno (denominado a veces como viniltolueno), alfa metil estireno, divinilbenceno, cloroestireno, clorometil estireno y similares.

Los grupos que contienen halógeno pueden incluir cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, fluoruro de vinilo, cloruro de vinilideno, bromuro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, monómeros de propileno sustituidos con halógeno, y similares, siendo los preferidos bromuro de vinilo y cloruro de vinilideno.

Los grupos iónicos pueden incluir vinilsulfonato de sodio, estireno sulfonato de sodio, metalilsulfonato de sodio, acrilato de sodio, metacrilato de sodio, y similares, siendo los preferidos vinilsulfonato de sodio, estireno sulfonato de sodio y metalilsulfonato de sodio.

Los grupos que contienen ácido incluyen ácidos carboxílicos insaturados que contienen de 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Los grupos preferidos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido vinilsulfónico, ácido itacónico, acrilato de betacarboxietilo, succinato de mono-2-acroiloxipropilo, y similares.

Los grupos que contienen base pueden incluir vinil piridina y similares.

Los grupos olefina pueden incluir isopreno, butadieno, alfa-olefinas de cadena lineal o ramificada que tienen de C2 a aproximadamente C8 tales como etileno, propileno, butileno, isobutileno, diisobutileno, 4-metil-penteno-1,1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y similares.

Los grupos silano pueden incluir viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, viniltripropoxisilano, vinilmetildimetoxisilano, vinilmetildietoxisilano,

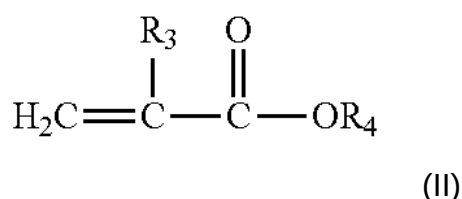
- vinilmetildipropoxisilano, γ -metacriloxipropil-trimetoxisilano, γ -
 metacriloxipropiltriethoxisilano, γ -metacriloxipropil-tripropoxisilano, γ -
 metacriloxidimetoxisilano, γ -metacriloxipropil-metildimetoxisilano, γ -
 metacriloxipropilmetildietoxisilano, γ -metacriloxipropilmetildipropoxisilano, γ -
 5 metacriloximetil-dimetoxisilano, γ -metacriloximetiltrimetoxisilano, γ -
 metacriloximetil-triethoxi-silano, (metacriloximetil)metildimetoxisilano,
 (metacriloximetil)-metildietoxisilano, γ -metacriloxipropiltriacetoxisilano, γ -
 acriloxipropiltrimetoxi-silano, γ -acriloxipropiltriethoxi-silano, γ -
 metacriloximetildietoxisilano, γ -acriloxipropiltripropoxi-silano, γ -acriloxipropil-
 10 metildimetoxisilano, γ -acriloxipropilmetildietoxisilano, γ -
 acriloxipropilmetildipropoxisilano y similares.

Los grupos epoxi pueden incluir, por ejemplo, metacrilato de glicidilo y acrilato de glicidil.

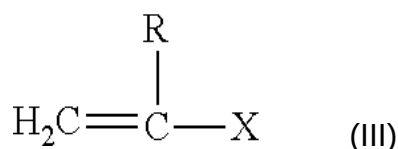
- Los grupos hidroxilo pueden incluir, por ejemplo, acrilato de hidroxietilo,
 15 metacrilato de hidroxietilo, isopropilacrilatos de hidroxilo, isopropilmetacrilatos
 de hidroxilo, butilacrilato de hidroxilo, butilmetacrilato de hidroxilo y similares.

Los grupos anhídrido pueden incluir, por ejemplo, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico y similares.

- Además del comonomero que tiene uno o más grupos funcionales, el
 20 segmento reactivo puede comprender al menos un monómero que tiene la
 fórmula (II):



- donde R_3 es H o CH_3 y R_4 es un grupo alquilo saturado ramificado o no
 ramificado que tiene de 4 a 14 átomos de carbono. En su lugar o de forma
 25 adicional, el segmento reactivo puede incluir al menos un monómero que tiene
 la fórmula (III):



donde R es H o CH_3 y X representa o contiene un grupo funcional capaz
 de reticular.

Los grupos funcionales reactivos representativos preferidos incorporados a los polímeros descritos en el presente documento incluyen, aunque no de forma limitativa, ácido acrílico, ácido 2-metacriloxietilftálico (PAMA) y combinaciones de los mismos. Se apreciará que se puede usar una amplia gama de otros grupos funcionales reactivos en lugar de, o junto con, cualquiera de dichos grupos funcionales reactivos.

Como se ha indicado anteriormente, tras reticular los adhesivos de la presente materia objeto y la formación de una red polimérica mejorada con los extremos unidos, el adhesivo mejorado resultante muestra algunas propiedades que son al menos comparables, y en muchos casos superiores a, las de los adhesivos que utilizan redes poliméricas reticuladas aleatoriamente. La Figura 1 es una ilustración esquemática que representa gráficamente un polímero convencional que incluye varios grupos funcionales reactivos y, tras su exposición a la radiación UV, la formación de una red convencional reticulada aleatoriamente. En la Figura 1, los diferentes grupos funcionales están representados esquemáticamente por segmentos de líneas verticales situados a lo largo de la cadena polimérica o estructura principal, que está representada por el segmento de línea horizontal. Tras la reticulación, los enlaces reticulantes implican las regiones internas de los polímeros como resultado de la ubicación de muchos grupos funcionales dentro de dichas regiones internas. La Figura 2 es una ilustración esquemática que representa gráficamente polímeros de arquitectura controlada (CAP, por sus siglas en inglés) y, tras su exposición a la radiación UV, formación de una red enlazada por sus extremos mejorada de acuerdo con la presente materia objeto. Los CAP incluyen varios grupos funcionales situados principalmente en o cerca de los extremos de los polímeros. Por tanto, tras la reticulación, la red que se forma está caracterizada por enlaces reticulantes principalmente en los extremos de los polímeros, y por una ausencia o extensión relativamente menor de enlaces reticulantes que implican regiones internas de los polímeros.

Las redes poliméricas resultantes alteran y, en muchos aspectos determinan, las propiedades físicas de los adhesivos resultantes. La Figura 3 es una ilustración esquemática de una red convencional reticulada aleatoriamente y, tras su incorporación a un adhesivo, tiene propiedades adhesivas típicas asociadas con dicha red. La Figura 4 es una ilustración esquemática de una red mejorada unida por los extremos y, tras su

incorporación a un adhesivo, tiene propiedades adhesivas típicas asociadas con dicha red en el adhesivo, de acuerdo con la presente materia sujeto. Aunque los gráficos de las Figuras 3 y 4 no contienen valores en el eje y, cada gráfico se presenta con la misma escala. Por consiguiente, el polímero en forma de red creado mediante la polimerización de arquitectura controlada y representado gráficamente en la Figura 4 demuestra tanto una resistencia al despegado mejorada (en libras por pulgada lineal) como una resistencia a la cizalladura (minutos) cuando se compara con la red aleatoriamente reticulada representada gráficamente en la Figura 3.

10 **No CAP**

En determinadas realizaciones, los adhesivos curables y reticulables mediante radiación actínica de la presente materia sujeto se producen a partir de polímeros que no son polímeros de arquitectura controlada, o como se denomina en el presente documento, "no CAP". Dichos adhesivos están exentos o prácticamente exentos de polímeros de arquitectura controlada.

En muchas aplicaciones que implican adhesivos de tipo no CAP, los polímeros son acrílicos o de acrilato de alquilo.

Los acrilatos de alquilo y metacrilatos de alquilo usados en la presente materia sujeto incluyen grupos alquilo de cadena lineal, grupos alquilo de cadena ramificada, o grupos alquilo cíclicos y, en muchas realizaciones, contienen de 1 a aproximadamente 24 átomos de carbono. En realizaciones particulares, el grupo alquilo contiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono.

En una realización particular, los monómeros de acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo tienen de aproximadamente 4 a aproximadamente 8 átomos de carbono. Dichos monómeros están por lo general comercialmente disponibles como productos químicos convencionales, y son más baratos que los acrilatos y metacrilatos de alquilo de cadena más larga. También tienden a proporcionar copolímeros que tienen buen equilibrio entre adherencia y despegado.

Una lista representativa, aunque no limitativa de acrilatos de alquilo y metacrilatos de alquilo útil en la práctica de la presente materia sujeto incluye acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de *n*-propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de *n*-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de *n*-amilo, acrilato de isoamilo, acrilato de *n*-hexilo, acrilato de isohexilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de

isooctilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de decilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de isobornilo y mezclas de los mismos, así como los monómeros de metacrilato análogos. Se apreciará que, sin embargo, los metacrilatos de alquilo proporcionan por lo general copolímeros que tienen Tg
5 más altas que sus análogos de acrilato de alquilo. Por lo tanto, cuando se utilizan metacrilatos de alquilo, solamente se emplean en cantidades pequeñas. Como norma general, los metacrilatos de alquilo comprenden no más de aproximadamente un 15 % del peso total de todos los monómeros.

El uno o más polímeros no CAP incluyen uno o más grupos funcionales reactivos como se describe en el presente documento con respecto a los CAP.
10 Sin embargo, el uno o más grupos funcionales reactivos pueden estar presentes a lo largo de la cadena polimérica o estructura principal de una forma no estructurada o aleatoria o no ordenada.

Los ejemplos representativos y no limitativos de intervalos de temperatura de transición vítrea (Tg) para los polímeros no CAP son, de forma
15 típica, de aproximadamente -60 °C a aproximadamente -35 °C. Sin embargo, se apreciará que los polímeros de la presente materia sujeto puedan mostrar valores de Tg fuera de este intervalo tales como menos de -60 °C y/o más de -35 °C.

20 También se contempla que la presente materia objeto también pueda incluir combinaciones o mezclas de CAP y no CAP.

Preadhesivos y adhesivos

Tras la modificación de los grupos funcionales en los polímeros para convertir los grupos en activables mediante radiación actínica y, más
25 especialmente, activables por UV, los polímeros se pueden incorporar a las composiciones adhesivas y/o preadhesivas.

Como se ha indicado anteriormente, la presente materia objeto proporciona composiciones preadhesivas que, tras su activación, experimentan reticulación para producir un adhesivo que tiene propiedades y/o características
30 concretas. En muchas realizaciones, las composiciones preadhesivas incluyen CAP que, tras su activación, experimentan reticulación para producir un adhesivo que tiene algunas propiedades y/o características.

Más específicamente, en muchas realizaciones, los adhesivos que se pueden activar y reticular mediante radiación actínica incluyen polímeros de
35 arquitectura controlada o CAP. En muchas realizaciones de la presente materia

objeto, los CAP son los descritos en una o más solicitudes codependientes propiedad del solicitante entre las que se incluyen los documentos US 2011/0118372, US 2013/0059971 y US 2014/0329958. Se proporcionan en el presente documento detalles de esta realización particular. Sin embargo, se
5 entenderá que la presente materia objeto incluye el uso de cualquiera de los polímeros descritos en dichas solicitudes.

En determinadas realizaciones, al menos uno del precursor y el preadhesivo anteriormente descrito presenta una viscosidad comprendida en un intervalo de 1.000 cps a 80.000 cps a una temperatura comprendida en un
10 intervalo de 110 °C a 180 °C. En realizaciones particulares, al menos uno del precursor y el preadhesivo presenta una viscosidad comprendida en un intervalo de 30.000 cps a 40.000 cps a una temperatura comprendida en un intervalo de 120 °C a 140 °C. En otras realizaciones, al menos uno del precursor y el preadhesivo presenta una viscosidad comprendida en un
15 intervalo de 40.000 cps a 50.000 cps a una temperatura comprendida en un intervalo de 120 °C a 140 °C. Y, en otras realizaciones adicionales, al menos uno del precursor y el preadhesivo presenta una viscosidad comprendida en un intervalo de 1.000 cps a 15.000 cps a una temperatura comprendida en un intervalo de 110 °C a 130 °C.

20 Se entenderá que, en forma alguna, la presente materia objeto está limitada a los adhesivos o preadhesivos que muestran estas viscosidades en particular. Se contempla que la presente materia objeto también puede incluir al menos uno del precursor y los preadhesivos que presentan dichas viscosidades a temperaturas menores de 110 °C, y/o a temperaturas mayores
25 de 180 °C. Además, se contempla que la presente materia sujeto también pueda proporcionar al menos uno del precursor y los preadhesivos que muestren viscosidades menores de 1.000 cps y/o mayores de 80.000 cps en una amplia gama de temperaturas.

En determinadas realizaciones, las composiciones adhesivas y/o
30 preadhesivas de la presente materia objeto pueden comprender uno o más iniciadores de la radiación actínica. Aunque sin pretender imponer ninguna teoría en particular, se cree que, en muchas realizaciones de la presente materia objeto, el uno o más iniciadores, cuando se irradian con radiación actínica y, en particular, con luz UV, se excitan a un estado de energía superior
35 y retiran un átomo de hidrógeno de un grupo funcional del polímero, generando

de esta forma un radical libre que está disponible para una reacción adicional, tal como, por ejemplo, reticulación por adición de radicales libres con otra cadena polimérica o grupo funcional del polímero. Sin embargo, se entenderá que la presente materia sujeto incluye el uso de prácticamente cualquier tipo de iniciador y no está limitada a los que retiran átomos de hidrógeno. Por ejemplo, se conoce una variedad de iniciadores que se descomponen o escinden en radicales libres tras su exposición a la luz y, más en concreto, a la radiación UV.

Se conoce una variedad de iniciadores y potencialmente se pueden incorporar a los adhesivos y preadhesivos de la presente materia objeto, incluidos benzofenona, acetofenona, acilfosfina, tioxantona, derivados de estos compuestos y compuestos similares. Cada compuesto funciona como un fotoiniciador absorbiendo energía dentro de la región UV del espectro electromagnético.

Se conocen varios tipos de fotoiniciadores que absorben en la región del UV cercano del espectro, incluidos los fotoiniciadores del tipo óxido de acilfosfina, fotoiniciadores de tipo benzofenona con desplazamiento al rojo, y fotoiniciadores de tipo tioxantona. Muchos de estos pueden ser adecuados para su uso en las composiciones de la presente materia sujeto.

Los fotoiniciadores del tipo óxido de acilfosfina comercialmente disponibles incluyen "Lucirin TPO" (óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina) y "Lucirin TPO-L" (líquido), vendidos por BASF, y "BAPO" (óxido de bis 2,6-dimetoxibenzoil-2,4-trimetilpentilfosfina), vendido por Ciba.

Los denominados "fotoiniciadores de tipo benzofenona con desplazamiento al rojo" son derivados de benzofenona en los que uno o más átomos hidrógeno están sustituidos por un grupo o grupos funcionales que producen un desplazamiento al rojo (hacia mayores longitudes de onda) en el espectro de absorción UV de la molécula, en comparación con el espectro de absorción UV de la benzofenona. Un ejemplo es "QUANTACURE BMS" (4-benzoil-4'-metildifenilsulfuro).

Los iniciadores de tipo tioxantona comercialmente disponibles incluyen "Quantacure ITX", que se cree que es una mezcla de isómeros de 2-isopropiltioxantona y 4-isopropiltioxantona.

Los expertos en la materia pueden identificar otros fotoiniciadores adecuados, que se pueden utilizar en la presente materia sujeto. Además, si el

adhesivo se compone sin pigmento, se pueden utilizar fotoiniciadores que absorben a longitudes de onda UV más cortas, incluidos fotoiniciadores más sencillos y económicos tales como acetofenona no sustituida, bencilo, benzofenona, quinona y tioxantona.

- 5 La cantidad total de iniciadores añadidos al polímero para preparar el adhesivo o preadhesivo depende de varios factores, incluida la cantidad de pigmento y/o de otros agentes añadidos, el peso de revestimiento (espesor) del adhesivo sobre el sustrato, la velocidad de la bobina durante el curado, y el tipo y el coste de los iniciadores usados. En muchas realizaciones, el iniciador es el
- 10 ingrediente más caro del adhesivo. Por lo tanto, normalmente es deseable minimizar la cantidad del iniciador añadido al polímero, siempre que se incluya una cantidad suficiente de iniciador para conseguir las propiedades finales deseadas de la composición resultante.

- En determinadas realizaciones de la presente materia sujeto, se añade a
- 15 la composición un pigmento u otro(s) agente(s) colorante(s), de forma típica, antes de la reticulación, para convertir el adhesivo en opaco, y/o para transmitir color al adhesivo. Los pigmentos opacos tales como, por ejemplo, el óxido de titanio, se añaden en la industria de los recubrimientos precisamente por su elevado poder cubriente. Sin embargo, su presencia interfiere por lo general en
- 20 la reticulación iniciada por UV del polímero adhesivo. En la presente materia objeto, sin embargo, se pueden utilizar iniciadores que absorben en la región del UV cercano del espectro con formulaciones pigmentadas (así como no pigmentadas), evitando de esta forma la interferencia con la reticulación del adhesivo iniciada mediante UV.

- 25 La cantidad de pigmento añadido al polímero compuesto en una formulación dada, al igual que la cantidad de iniciador, depende de numerosos factores, incluido el grado deseado de opacidad, grado deseado de curado, de si hay presentes otras cargas, el tipo y cantidad de fotoiniciador presente, y consideraciones de coste.

- 30 Para la presente materia objeto, donde se utilizan composiciones adhesivas o preadhesivas pigmentadas, la reticulación iniciada mediante UV se puede facilitar disminuyendo la cantidad de dióxido de titanio (u otro pigmento) presente y/o aumentando la cantidad de iniciador. En la práctica, no obstante, cargas de pigmento superiores a aproximadamente 15 partes de pigmento por
- 35 cien partes de polímero (o, si el copolímero es adherente, aproximadamente 15

partes de pigmento por 100 partes de polímero más el adherente) son menos preferidas que cargas de pigmento inferiores. Las composiciones de adhesivo sensible a la presión con reticulación iniciada mediante UV se pueden preparar de acuerdo con la presente materia sujeto con mayores cargas de pigmento, pero requieren concentraciones más elevadas (y más caras) de iniciador y/o tiempos de reticulación más prolongados.

En algunas realizaciones, la composición adhesiva o preadhesiva se formula con un pigmento coloreado (no blanco).

Generalmente, los pigmentos amarillo y rojo no interfieren sustancialmente con fotoiniciadores que absorben en la región del UV. Por tanto, los adhesivos compuestos con dichos pigmentos se pueden reticular mediante UV para que tengan una elevada resistencia cohesiva mediante el uso de fotoiniciadores que se pueden activar mediante UV. Los pigmentos azules tienen a absorber fuertemente en al menos parte de la región del UV cercano. Al minimizar la cantidad del pigmento azul que se añade, sin embargo, los adhesivos reticulados mediante UV se pueden preparar en la forma descrita en el presente documento.

Además del pigmento y de uno o más iniciadores, en algunas realizaciones, el adhesivo o preadhesivo se mezcla adicionalmente con un adherente. En determinadas realizaciones, por ejemplo, cuando el adhesivo es un adhesivo sensible a la presión, se puede añadir un adherente para mejorar la adherencia del adhesivo sensible a la presión.

Una variedad de adherentes, muchos de los cuales son bien conocidos en la industria, se pueden utilizar potencialmente en la práctica de la presente materia objeto. Los ejemplos no limitantes representativos de dichos adherentes incluyen resinas de hidrocarburos y resinas de colofonia. Dichos adherentes incluyen, aunque no de forma limitativa, colofonias y derivados de colofonia incluyendo materiales de tipo colofonia que se producen de forma natural en la oleorresina de pinos, así como derivados de los mismos que incluyen ésteres de colofonia, colofonias modificadas tales como colofonias fraccionadas, hidrogenadas y polimerizadas, ésteres de colofonia modificados, y similares. Generalmente, se añaden hasta aproximadamente 45 partes de adherente por cien partes de polímero. Sin embargo, se apreciará que la presente materia sujeto incluye el uso de cantidades menores y/o de cantidades mayores de adherentes.

Está comercialmente disponible una amplia gama de adherentes, entre los que se incluyen, aunque no de forma limitativa, Foral® 85 (éster de glicerol de una colofonia muy estabilizada), Foral® 105 (éster de pentaeritritol de una colofonia hidrogenada), Stabilite éster 10, y Pentalyn® H, fabricados y comercializados por Hercules, Inc., PE Estergum y similares, fabricado por Arizona Chemical Co., y Sylvatac® 40N, Sylvatac® RX, Sylvatac® 95 y similares, fabricado por Sylvachem Corporation.

También se pueden utilizar como adherentes las resinas de terpeno que son hidrocarburos de la fórmula C₁₀H₁₆, que se encuentran en los aceites más esenciales y oleorresinas de plantas, y resinas de terpenos modificadas con fenol tales como alfa pineno, beta pineno, dipenteno, limoneno, mireceno, bornileno, canfeno, y similares. Varias resinas de hidrocarburos alifáticos tales como Escorez™ 1304, fabricada por Exxon Chemical Co., y resinas de hidrocarburos aromáticos de tipo C₉, C₅, dicitropentadieno, cumarona, indeno, estireno, estirenos sustituidos y derivados de estireno y similares son también de utilidad.

Las resinas hidrogenadas y parcialmente hidrogenadas tales como Regalrez™ 1018, Regalrez™ 1033, Regalrez™ 1078, Regalrez™ 1094, Regalrez™ 1126, Regalrez™ 3102, Regalrez™ 6108, etc., producidas por Hercules Corporation, también se pueden utilizar en la presente materia objeto. Varias resinas fenólicas terpénicas del tipo SP 560, fabricadas y vendidos por Schenectady Chemical Inc., Nirez 1100, fabricada y vendida por Reichold Chemical Inc., y Piccolyte® S-100, fabricada y vendida por Hercules Corporation, son adherentes especialmente útiles para la presente materia sujeto. Además, varias resinas alifáticas y aromáticas mixtas, tal como Hercotex AD 1100, fabricada y vendida por Hercules Corporation, también se pueden usar como adherentes.

Adicionalmente, las composiciones de adhesivo que se pueden curar y reticular mediante radiación actínica pueden comprender uno o más inhibidores. Puede estar presente un secuestrante de radicales libres viable para evitar la gelificación prematura, tanto durante el almacenamiento como en la preparación para el revestimiento, especialmente en el caso de composiciones de adhesivo de fusión en caliente. Los inhibidores que comprenden compuestos fenólicos son una clase de este tipo de materiales que se pueden usar en la presente materia sujeto, que incluyen, por ejemplo, 4-

metoxifenol (MEHQ, éter metílico de hidroquinona), hidroquinona, 2-metilhidroquinona, 2-t-butilhidroquinona, t-butilcatecol, hidroxitolueno butilado, e hidroxianisol butilado y similares y combinaciones de los mismos. Otros inhibidores que se pueden utilizar incluyen fenotiazina e inhibidores anaerobios, tales como los inhibidores de tipo NPAL (tris-(N-nitroso-N-fenilhidroxilamina), sal de aluminio) de Albemarle Corporation, Baton Rouge, La. Se pueden utilizar combinaciones de inhibidores.

Los adhesivos o preadhesivos de la presente materia objeto pueden comprender además uno o más adyuvantes convencionales tales como cargas, plastificantes, diluyentes y similares. Se pueden usar combinaciones de uno o más de estos componentes incluidas combinaciones con pigmento(s) y/o adherente(s). Si se desea, se pueden añadir diluyentes tales como plastificantes en lugar de una parte del adherente para alterar las propiedades de adherencia y resistencia cohesiva.

Generalmente, los adhesivos que se pueden curar y reticular mediante radiación actínica incluyen al menos un 95 % de sólidos, en muchas realizaciones al menos un 98 % de sólidos, en realizaciones particulares al menos un 99 % de sólidos y, en determinadas versiones, al menos un 99,5 % de sólidos.

En muchas realizaciones, los adhesivos están en forma de adhesivos procesables en estado fundido o adhesivos de fusión en caliente, como es conocido en la técnica. Estos adhesivos están exentos o prácticamente exentos de disolventes.

En muchas realizaciones de la presente materia objeto, los adhesivos están en la forma de adhesivos sensibles a la presión. Una descripción de adhesivos sensibles a la presión y sus características puede encontrarse en la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 13. Wiley-Interscience Publishers (Nueva York, 1988). Se puede encontrar una descripción adicional de los adhesivos sensibles a la presión y sus características en la Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 1, Interscience Publishers (Nueva York, 1964).

Métodos

La presente materia objeto también proporciona métodos para modificar grupos funcionales situados a lo largo de una cadena principal de polímero en grupos que se pueden activar mediante radiación actínica y, más

especialmente, grupos que se pueden activar mediante UV. Los métodos comprenden, de forma general, la provisión de polímeros de arquitectura controlada que tienen uno o más grupos funcionales situados a lo largo de una cadena principal polimérica. Los métodos también comprenden modificar al menos una parte de los grupos funcionales para producir enlaces etilénicamente insaturados que, tras su exposición a la radiación actínica, realizan el curado de la composición preadhesiva para producir de este modo una composición adhesiva.

La modificación indicada puede ocurrir en una o más etapas u operaciones en las que el uno o más grupos funcionales se hacen reaccionar con uno o más reactivos para producir los enlaces etilénicamente insaturados.

La presente materia objeto también proporciona métodos para formar una composición adhesiva. Los métodos implican proporcionar una composición preadhesiva que incluye polímeros de arquitectura controlada que tienen uno o más grupos funcionales situados a lo largo de una cadena principal polimérica. Al menos una porción de los grupos funcionales incluye enlaces etilénicamente insaturados. Los métodos implican exponer la composición preadhesiva a la radiación actínica para de esta forma curar al menos parcialmente la composición preadhesiva y formar el adhesivo.

Los adhesivos o composiciones de la presente materia objeto se curan y/o reticulan mediante exposición a la radiación actínica, y especialmente a la radiación ultravioleta (UV) o radiación del infrarrojo cercano. También se puede usar radiación de haz de electrones. Como se apreciará, una exposición suficiente a dicha radiación produce el curado y/o la reticulación que implica varios grupos funcionales incorporados en los polímeros y en algunas realizaciones los CAP.

El uso de los aspectos descritos en el presente documento permite la formación de una formulación preadhesiva o adhesiva que se puede procesar adicionalmente mediante exposición posterior o adicional a radiación actínica y, en particular, a radiación UV. Por tanto, un lote o cantidad deseada inicial de preadhesivo o adhesivo se puede reticular o al menos reticular parcialmente en volumen y después almacenarse o guardarse para aplicación posterior o revestimiento de un sustrato de interés.

Una vez que el sustrato se ha revestido con el adhesivo hasta el gramaje deseado, el sustrato revestido se irradia con radiación actínica y,

especialmente, radiación UV, para proporcionar un adhesivo reticulado y, en muchas realizaciones, un adhesivo sensible a la presión que tiene una elevada resistencia cohesiva a temperaturas ambiente y elevadas. Se conoce una variedad de fuentes de luz ultravioleta, incluidas lámparas de mercurio de baja, media y alta presión, que emiten en una amplia gama de longitudes de onda. La mayoría de adhesivos pigmentados y no pigmentados se pueden curar fácilmente usando una lámpara de mercurio de presión media, que tiene bandas de emisión comprendidas de aproximadamente 240 a aproximadamente 410 nanómetros. Como alternativa, si se desea, se pueden usar fuentes UV que emiten en un intervalo más estrecho de longitudes de onda, siempre que el espectro de emisión de la fuente solape con el espectro de absorción de los grupos funcionales modificados que tienen enlaces etilénicamente insaturados y/o el uno o más iniciadores utilizados dentro del adhesivo.

La Figura 5 es un diagrama de proceso esquemático que muestra un proceso y un sistema representativos para producir un adhesivo y curar y reticular el adhesivo de acuerdo con la presente materia sujeto. El sistema comprende de forma general un dispensador o calentador para introducir uno o más polímeros y/u otros componentes mediante la línea de alimentación 14 a un reactor, mezclador o recipiente de combinación 22. Los polímeros son de forma típica CAP e incluyen uno o más grupos funcionales a lo largo de la cadena principal polimérica como se describe en el presente documento. También se proporcionan líneas de alimentación 16, 18, y 20 adicionales que pueden servir para medir selectivamente cantidades deseadas de reactivo(s), iniciador(es), y componentes auxiliares u otros aditivos al reactor/mezclador 22.

Tras la reacción entre el uno o más grupos funcionales situados a lo largo de la cadena principal polimérica con reactivo(s) para formar grupos que se pueden activar por radiación y, más especialmente, grupos activables por UV, el preadhesivo resultante se dirige a través de la línea 24.

El adhesivo de la línea 24 se puede depositar o aplicar directamente a uno o más sustrato sobre una banda móvil (normalmente accionada por el rodillo giratorio 40) mediante la línea 34, o dirigirse mediante la línea 36 hasta una unidad de almacenamiento 44 para procesamiento adicional y/o posterior aplicación.

Tras depositar el adhesivo mostrado en la Figura 5 como las regiones

46, el adhesivo de forma típica sobre la banda 42 en movimiento, se irradia mediante una fuente de radiación actínica tal como un emisor de rayos UV en una etapa 50 que dirige los rayos UV 51 a las regiones 46 para reticular el adhesivo. Se obtiene el adhesivo reticulado 52.

5 En realizaciones particulares, se puede una o más lámparas de mercurio de presión media convencionales que tengan emisiones espectrales de aproximadamente 240 a aproximadamente 410 nanómetros, con intensidades de luz de aproximadamente 5 a 10 kW/m². Ejemplos no limitantes de intensidades de luz UV para procesamiento los adhesivos de la presente
10 materia sujeto pueden estar comprendidos de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100 kW/m², en determinadas realizaciones de 1 a 50 kW/m², y en realizaciones particulares de 1 a 20 kW/m². El sustrato revestido se arrastra sobre una banda en movimiento bajo o cerca de la fuente de radiación UV, donde la temperatura de la banda puede estar comprendida de 45 °C a
15 125 °C. La dosis de radiación UV recibida por la película adhesiva revestida se controla ajustando la intensidad de la lámpara UV y/o la velocidad de la banda. Los ejemplos no limitantes de periodos de tiempo para procesar los adhesivos de la presente materia sujeto son, de forma típica, menores de 60 minutos, más típicamente menores de 10 minutos, en muchas realizaciones, menores de 1
20 minuto y, en realizaciones particulares, menores de 10 segundos.

Tras la exposición a las condiciones indicadas, si el adhesivo incluye los CAP, entonces, el adhesivo incluye una ETLN. Como se ha descrito anteriormente, los adhesivos ETLN de la presente materia sujeto presentan una gama de ventajas y beneficios y, especialmente, cuando se comparan con
25 los polímeros sin arquitectura que producen redes reticuladas aleatoriamente.

Tal como se entenderá, durante la conversión de la una o más composiciones de la presente materia objeto desde un preadhesivo para formar un adhesivo sensible a la presión, en muchas realizaciones, el módulo de la composición cambie mientras que la temperatura de transición vítrea (T_g) no
30 cambia o permanece sustancialmente igual.

Artículos

La presente materia objeto proporciona una amplia gama de artículos que incluyen las composiciones citadas, preadhesivas y/o adhesivas. Los ejemplos de dichos artículos incluyen cintas adhesivas que incluyen cintas de
35 doble cara y de una sola cara; etiquetas para materias primas; etiquetas para

construcción; productos de envasado y conjuntos que incluyen envases para alimentos, envases para bienes domésticos y bienes industriales y, especialmente, envases que se pueden volver a cerrar; y otros elementos.

La Figura 6 ilustra un artículo de cinta 100 de acuerdo con una
5 realización de la presente materia objeto. El artículo de cinta 100 se muestra en forma enrollada, sin embargo, se apreciará que la cinta puede estar en forma plana, de lámina, o plegada en forma de Z. El artículo de cinta 100 incluye por lo general un sustrato 110 que define una primera cara 112 y una segunda cara 114 dirigida en dirección opuesta. La cinta 100 incluye una capa o región de un
10 adhesivo como se describe en el presente documento dispuesto en una o ambas caras 112, 114. Se pueden usar uno o más revestimientos despegables y/o recubrimientos con superficies de baja energía como se describe con mayor detalle en el presente documento.

La Figura 7 es una vista en sección transversal esquemática de una
15 cinta 100A que comprende un sustrato 110 que define una primera cara 112 y una segunda cara 114 dirigida en dirección opuesta. La cinta 100A también comprende una capa o región de un adhesivo 120 dispuesta en una de las caras tal como por ejemplo la cara 114. Se pueden disponer uno o más recubrimientos con superficies de baja energía sobre la cara 112 del sustrato
20 110.

La Figura 8 es una vista en sección transversal esquemática de una
cinta 100B que comprende un sustrato 110 que define una primera cara 112 y una segunda cara 114 dirigida en dirección opuesta. La cinta 100B también comprende una capa o región de un adhesivo 120 dispuesta en una de las
25 caras tal como por ejemplo la cara 114. La cinta 100B también comprende un revestimiento de despegado 130 que cubre el adhesivo 120. Se pueden disponer uno o más recubrimientos con superficies de baja energía sobre la cara 112 del sustrato 110.

La Figura 9 es una vista en sección transversal esquemática de una
30 cinta 100C que comprende un sustrato 110 que define una primera cara 112 y una segunda cara 114 dirigida en dirección opuesta. La cinta 100C también comprende una primera capa o región de un adhesivo 120 dispuesta en una de las caras tal como por ejemplo la cara 114. La cinta 100B también comprende una segunda capa o región de un adhesivo 125 dispuesto sobre la cara 112 del
35 sustrato 110.

La Figura 10 es una vista en sección transversal esquemática de una cinta 100D que comprende un sustrato 110 que define una primera cara 112 y una segunda cara 114 dirigida en dirección opuesta. La cinta 100D también comprende una primera capa o región de un adhesivo 120 dispuesta en una de las caras tal como por ejemplo la cara 114. La cinta 100D también comprende una segunda capa o región de un adhesivo 125 sobre la cara 112. La cinta 100D también comprende un primer revestimiento de despegado 130 que cubre el adhesivo 120. Y, la cinta 100D comprende adicionalmente un segundo revestimiento de despegado 135 que cubre el adhesivo 125.

La Figura 11 es una vista en sección transversal esquemática vista en sección esquemática de un conjunto 200 de sellado, cierre, o cierre sucesivo, de acuerdo con la presente materia sujeto. Este conjunto comprende un primer sustrato 210 que define una primera cara 212 del sustrato, un segundo sustrato 230 que define una segunda cara 214 del sustrato, y una o más capas o regiones de un adhesivo 220 define una cara 222 del adhesivo. El adhesivo 220 se dispone sobre una o ambas caras 212, 214 del sustrato. El adhesivo 220 sirve para sellar y/o adherir los sustratos 210, 230 entre sí tras el contacto entre la cara 222 del adhesivo y la cara 212 del adhesivo. Tal como se entenderá, el adhesivo 220 es cualquiera de los adhesivos descritos en el presente documento. El conjunto 200 se puede utilizar junto con y/o incorporarse a una amplia gama de productos de envasado incluyendo, por ejemplo, envases para alimentos, envases para bienes domésticos, envases para bienes industriales y, en particular, envases que se pueden volver a cerrar.

La capa adhesiva puede tener el espesor que se desee para un fin particular o uso previsto. En una realización, la capa adhesiva puede tener un espesor de aproximadamente 10 a aproximadamente 125, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 75, o de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 micrómetros. En una realización, el peso del revestimiento del adhesivo puede estar en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 gramos por metro cuadrado (gsm), y en una realización de aproximadamente 20 a aproximadamente 35 gramos gsm.

Los revestimientos de despegado para su uso en la presente materia sujeto pueden ser los conocidos en la técnica o los descubiertos posteriormente. En general, los revestimientos de despegado adecuados

incluyen, aunque no de forma limitativa, papeles recubiertos de polietileno con un revestimiento de despegado de silicona comercial, películas de tereftalato de polietileno recubierto de polietileno con un revestimiento de despegado de silicona comercial, o películas de polipropileno coladas que se pueden
5 estampar con un patrón o patrones durante la fabricación de dichas películas, y posteriormente recubrirse con un revestimiento de despegado de silicona comercial. Un revestimiento de despegado ilustrativo es un papel kraft que es un recubrimiento de polietileno de baja densidad sobre la cara frontal con un revestimiento de despegado de silicona y un recubrimiento de polietileno de
10 alta densidad en la cara trasera. Otros recubrimientos de despegado conocidos en la técnica son también adecuados siempre que se seleccionen por sus características de despegado con respecto al adhesivo sensible a la presión seleccionado para usar en el artículo adhesivo, es decir, el adhesivo tendrá una mayor afinidad por el material de la cara que por el revestimiento.

15 Como se ha indicado anteriormente, se pueden usar uno o más recubrimientos con superficies de baja energía en los artículos que utilizan los adhesivos descritos en el presente documento. Por ejemplo, para los productos laminados en forma de cinta, puede ser deseable proporcionar un recubrimiento con un agente de superficie de baja energía junto con una cara
20 posterior de un sustrato o componente de la cinta que entra en contacto con el adhesivo. Los ejemplos no limitantes de recubrimientos con superficies de baja energía incluyen agentes de silicona, polipropileno u otras poliolefinas, algunos fluorocarbonos, y algunos ésteres de ácido graso.

Una ventaja de los adhesivos concretos de la presente materia sujeto
25 implica el mantenimiento de los criterios de comportamiento tras su exposición a la radiación UV. Por ejemplo, una desventaja de muchos adhesivos con redes aleatoriamente reticuladas curadas mediante UV es que la exposición adicional al UV da como resultado una reticulación adicional. Esto puede dar como resultado, a su vez, cambios indeseables en el adhesivo y/o en su
30 comportamiento. Específicamente, esto puede ser indeseable para etiquetas claras o transparentes que se imprimen posteriormente con UV. Por el contrario, muchas realizaciones de los adhesivos de la presente materia sujeto no presentan cambios en su comportamiento tras la exposición adicional a los UV.

35 **Ejemplos**

Los siguientes métodos de ensayo se usaron para evaluar las propiedades de diversas composiciones, precursores, preadhesivos y adhesivos de la presente materia objeto.

5 Todos los datos de adherencia se analizaron con material pelicular de polipropileno (PP) sin tratamiento corona. Las muestras se aislaron a partir de disolvente a través del moldeo por disolvente a espesores controlados de 8-20 gramos por metro cuadrado sobre papel con un recubrimiento desprendible de silicona curada con 100 % de sólidos Pt e introducidas en hornos de aire forzado a temps de 60-120°C. A continuación, los adhesivos se transfirieron por
10 recubrimiento al PP. Todas las muestras se depositaron en una sala de clima controlado durante 24 horas antes del ensayo.

El peso molecular promedio (M_w) y la polidispersidad (PDI) se determinaron mediante cromatografía de exclusión molecular (GPC). Las muestras se evaluaron en un sistema Waters Acquity Advance Polymer
15 Chromatography. El eluyente usado fue tetrahidrofurano (THF) que contenía estabilizador. La medición se realizó a 35°C. La separación se realizó usando las columnas HSP Gel RT MB-M (intervalo de 1.000 a 4.000.000 Dalton), HSP Gel HT MB-L/M (intervalo de 500-4.000.000 Dalton), y HSP Gel HR 1.0 (intervalo de 100-1.000 Dalton). La concentración de muestra fue 2 g/l, el
20 caudal de 0,7 ml/min. La medición se realizó contra patrones de poliestireno.

Las muestras de adhesivo se colaron con disolventes y se secaron ligeramente para obtener un revestimiento exento de disolvente. A continuación, el revestimiento se curó y se soldó térmicamente a filtros de membrana LS Mitex de 5 μ m. Después, los filtros se remojaron en THF durante
25 1 semana. Se compararon los pesos antes y después del remojo. Porcentaje gel/insoluble = peso tras remojar $\div$ peso tras remojar*100.

El índice de fluidez se midió en un reómetro TA Instruments AR2000 provisto con un cono y pinza de placa. Los experimentos se realizaron con un barrido de temperaturas de 100°C a 130°C. La velocidad de aumento de
30 temperatura bajas se configuró a 1°C/min y una velocidad de cizallamiento de 0,25 s⁻¹.

El DMA se realizó en un reómetro TA Instruments AR2000 provisto de pinzas de placas paralelas. Muestras de 1,0 mm de espesor se colocaron en la pinza y se recoció a 70° C durante 10 minutos para garantizar buena
35 adherencia. Después, las muestras se enfriaron a -60° C para comenzar un

barrido de temperatura hasta 150° C a una velocidad de rampa de 3° C/min. Durante la rampa de temperatura, las muestras se hicieron oscilar a una frecuencia de 10 rad/s. despegado a 90 grados según la norma PSTC 101 Método F. Los productos químicos utilizados y sus proveedores se relacionan a continuación.

5

Tabla 1

<u>Nombre comercial</u>	<u>Función</u>	<u>Proveedor</u>
Hycat 2000S	Catalizador	Dimension Technology Chemical Systems Inc
4HTEMPO	inhibidor	Sigma Aldrich
Irgacure 2959	fotoiniciador	BASF
Irgacure 4265	fotoiniciador	BASF
Dertophene T115	adherente	DRT
DPHA	acrilato multifuncional	Sigma Aldrich
MSA	catalizador de ácido	Sigma Aldrich
DBTDL	Catalizador	Sigma Aldrich
D200	isocianato-acrilato	Allnex
PETTA	acrilato multifuncional	Sigma Aldrich
D-200XP	isocianato-acrilato	Allnex
Esacure one	fotoiniciador	IGM Resins
ADMA 14	Compatibilizador	Albemarle
BlocBuilder MA	Controlador de la polimerización	Arkema
Acetilacetato de sodio	Neutralizador	Sigma Aldrich
BA	monómero	fuentes comerciales
EHA	monómero	fuentes comerciales
AA	monómero	fuentes comerciales
GMA	monómero	fuentes comerciales
MA	monómero	fuentes comerciales
anhídrido maleico	monómero	fuentes comerciales
4-HBA	monómero	fuentes comerciales
acetato de propilo	disolvente	fuentes comerciales

<u>Nombre comercial</u>	<u>Función</u>	<u>Proveedor</u>
MEK	disolvente	fuentes comercial
Acetato de etilo	disolvente	fuentes comercial
Tolueno	disolvente	fuentes comercial

Ejemplo 1 (Precursor): Preparación de polímero acrílico segmentado que tenga funcionalidad epoxi usando el agente SFRP como precursor de la acrilación (KH6-2)

5 Un copolímero acrílico con funcionalidades reactivas posicionadas en un segmento adyacente al extremo de la cadena de polímero se prepara de la siguiente forma. En un reactor de 1500 ml provisto de camisa calefactora, agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y entrada de nitrógeno gaseoso se cargaron 7,25 g de BlocBuilderMA (SFRP Agent). A

10 continuación, el reactor se inertizó con nitrógeno durante 1 hora a 0,5 litros/min. Los monómeros y los disolventes se añadieron en las siguientes cantidades a un recipiente de alimentación y se inertizaron con nitrógeno durante 1 hora a 0,5 litros/min. Tras la inertización, la mezcla de monómeros y disolvente se

15 añadió al reactor para generar el segmento adyacente a los extremos de la cadena de polímero.

71,32 g de acrilato de butilo

71,32 g de acrilato de 2-etilhexilo

141,85 g de acetato de propilo

20 La carga del reactor se calentó a 70°C (camisa del reactor a 81°C) para iniciar la reacción BlocbuilderMA con los monómeros de acrilato iniciales. A 70°C, T=0 y mantenimiento por debajo de 85°C durante 30 minutos para completar la reacción inicial. En este punto, el Blocbuilder MA ha agregado los grupos acrilato y está inerte hasta calentamiento por encima de 100°C. Al final del periodo de espera de 30 minutos, la reacción se calentó en condiciones de

25 reflujo (camisa del reactor a 130 °C) con una purga de nitrógeno constante. A 100°C, se añadieron 18,90 g de metacrilato de glicidilo al reactor y comenzó una pausa de 90 minutos en el que la reacción alcanzaría un reflujo durante dicha pausa a aproximadamente 112°C. Esto es para crear el segmento

30 funcionalizado con epoxi con un Mn teórico de 8.489 g/mol. Durante la pausa de 90 minutos, una mezcla de alimentación de reactivos con una purga activa

de nitrógeno de 336,79 g de acetato de propilo, 641,88 g de acrilato de 2-etilhexilo y 641,88 g de acrilato de butilo se pesaron en un recipiente de alimentación y se inertizaron con nitrógeno a 0,5 litros/minuto. Después la

5 periodo de sesenta minutos al reactor a una velocidad de 2 gramos/minuto. Tras la alimentación de sesenta minutos, la velocidad aumentó a 4,00 gramos/min durante 30 minutos. Después de 30 minutos a la velocidad de alimentación 2, la velocidad de alimentación aumentó a 8,00 gramos/minuto hasta que la alimentación de reactivo se hubo agotado. Durante la alimentación

10 de reactivos, las condiciones de la reacción se mantuvieron a 115-122 °C. Las condiciones de reacción se mantuvieron tras finalizar la alimentación de reactivos hasta conseguir una conversión de al menos el 90 % de acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo. Para este ejemplo, la conversión fue superior al 92,0 %. Esto es para crear el resto del segmento no funcionalizado con epoxi

15 adyacente al segmento funcionalizado con epoxi en el extremo del polímero. El Mn teórico total del segmento no funcionalizado con epoxi es 67.463 g/mol. En ese momento, el polímero se enfrió a aproximadamente 85°C. Una vez el polímero está a aproximadamente 85°C, 1,45 g de peroxipivalato de amilo terciario y 67,36 g de acetato de propilo se mezclaron en un recipiente de

20 alimentación de 100 ml y se inertizaron durante 15 minutos con nitrógeno a 0,5 litros/minuto. Tras la inertización, la solución de pivalato se añadió al reactor durante noventa minutos. Al finalizar la alimentación de pivalato, la temperatura de reacción se mantuvo entre 85°C y 90°C durante 1 hora. La solución polimérica resultante se enfrió después a temperatura ambiente. Durante el

25 enfriamiento, se añadieron 4,39 g de acetilacetato de sodio y 24,86 g de acetato de propilo al reactor para neutralizar el ácido de BlocbuilderMA. Una vez a temperatura ambiente, el polímero se extrajo del reactor. El peso molecular teórico fue de 75.953 g/mol Mn con 7 grupos epoxi en un extremo de la cadena.

30 La solución resultante de polímero se aisló del disolvente para formar un polímero líquido usando evaporación rotatoria y se evaluó para determinar la viscosidad en estado fundido usando un cono y placa incluidos en un reómetro de análisis dinamomecánico.

Ejemplo 2 (Preadhesivo): Preparación de un polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad ENE (doble enlace) usando el Ejemplo 1 como

35

precursor para conseguir al menos más del 80 % de acrilación con ácido acrílico (EB15-17)

Un copolímero acrílico con funcionalidades ENE reactivas posicionadas en un segmento adyacente al extremo de la cadena de polímero se prepara de la siguiente forma. En un reactor de 1500 ml provisto de camisa calefactora, agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y entrada de nitrógeno gaseoso se introdujeron 469,31 g del Ejemplo 1 (precursor de epoxi). La carga del reactor se calentó a 70°C (camisa del reactor a 79°C). Una vez a 70 °C, se añadieron al reactor 3,41 g de Hycat 2000s (catalizador de cromo) y 64,71 g de acetato de propilo. La mezcla se dejó mezclar con agitación a 150 rpm durante 10 minutos. Tras mezclar con el catalizador, se añadieron 1,80 g de ácido acrílico al reactor junto con 5,00 g de acetato de propilo como enjuague para cualquier ácido acrílico. La mezcla se mantuvo en agitación durante aproximadamente 40 minutos. Después de mezclar, 1.70 g de 4-Hydroxy TEMPO y 32,30 g de acetato de propilo se añadieron al reactor para evitar las polimerizaciones de los dobles enlaces de la composición preadhesiva de acrilato. La mezcla se mantuvo entre 70-72°C durante 24 horas. La conversión de ácido acrílico se supervisó mediante cromatografía de gases durante dicho tiempo de parada. Después de 24 horas, el polímero se enfrió a temperatura ambiente y se descargó. El polímero resultante tenía 3 grupos epoxi que se convirtieron en la funcionalidad ENE para dar como resultado un preadhesivo que se puede curar con radiación actínica/UV.

Ejemplo 3: Preparación del polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad ENE después de la acrilación del Ejemplo 1 y formulado para curado por UV del preadhesivo (AK4-11).

El Ejemplo 1 se formuló con un 1 % de sólidos Irgacure 2959 que fue adquirido de BASF y 250 ppm 4-Hydroxy TEMPO. Además, El Ejemplo 1 se formuló con un 1 % de sólidos Hycat 2000s y suficientes equivalentes molares de ácido acrílico para acrilar al menos aproximadamente un 80 % de los grupos epoxi del Ejemplo 1. Todos los componentes se mezclaron entre sí en un frasco de color ámbar de 8 oz. (227 g) usando un volteador. Después de mezclar, el frasco se introdujo en un horno a 70°C durante 24 horas para completar la etapa de acrilación.

Tabla 2

Ejemplo 3 cantidades de adición en gramos				
<u>Ejemplo</u> <u>1</u>	<u>Ácido</u> <u>acrílico</u>	<u>4HTEMP</u> <u>O</u>	<u>Hvcat</u>	<u>Irg 2959</u>
129,2	0,494	0,46	18,76	9,52
	Ejemplo 1 =	72,61 % de acetato de propilo		
	Ácido acrílico =	100 %		
	4HTEMPO =	5 % en acetato de propilo		
	Hycat =	5 % en acetato de propilo		
	Irag 2959 =	10 % en metil etil cetona		

Tabla 3, Resultados

<u>lote</u>	<u>peso</u> <u>filtro</u>	<u>peso</u> <u>polímero</u>	<u>Filtro tras remojo</u> <u>+polímero</u>	<u>% gel</u>	<u>Prom</u> <u>edio</u>	<u>Des.</u> <u>Est.</u>
1	0,255	0,06	0,291	60 %	62 %	2 %
2	0,25	0,088	0,306	64 %		
3	0,249	0,082	0,301	63 %		

Ejemplo 4: Preparación de polímero acrílico segmentado que tenga funcionalidad de ácido usando el agente SFRP como precursor de la acrilación (KH6-4)

Un copolímero acrílico con funcionalidades reactivas posicionadas en un segmento adyacente al extremo de la cadena de polímero se prepara de la siguiente forma. En un reactor de 1500 ml provisto de camisa calefactora, agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y entrada de nitrógeno se cargaron 9,10 g de BlocBuilder MA (SFRP Agent). A continuación, el reactor se inertizó con nitrógeno durante 1 hora a 0,5 litros/min. Los monómeros y los disolventes se añadieron en las siguientes cantidades a un recipiente de alimentación y se inertizaron con nitrógeno durante 1 hora a 0,5 litros/min. Tras la inertización, la mezcla de monómeros y disolvente se añadió al reactor para generar el segmento adyacente a los extremos de la cadena de polímero.

89,57 g de acrilato de butilo

89,57 g de acrilato de 2-etilhexilo

12,04 g de ácido acrílico

178,14 g de acetato de propilo

La carga del reactor se calentó a 70° C (camisa del reactor a 81° C) para iniciar la reacción BlocbuilderMA con los monómeros de acrilato iniciales. A 5 70°C, T=0 y mantenimiento por debajo de 85°C durante 30 minutos para completar la reacción inicial. En este punto, el BlocbuilderMA ha agregado los grupos acrilato y está inerte hasta calentamiento por encima de 100°C. Al final del periodo de espera de 30 minutos, la reacción se calentó en condiciones de reflujo (camisa del reactor a 130 °C) con una purga de nitrógeno constante. A 10 100°C, comenzó una pausa de 90 minutos en la que la reacción alcanzaría un reflujo durante dicha pausa a aproximadamente 112°C. Esto es para crear el segmento funcionalizado con ácido con un Mn teórico de 8.004 g/mol. Durante la pausa de 90 minutos, una mezcla de alimentación de reactivos con una purga activa de nitrógeno de 422,96 g de acetato de propilo, 806,11 g de 15 acrilato de 2-etilhexilo y 806,11 g de acrilato de butilo se pesaron en un recipiente de alimentación y se inertizaron con nitrógeno a 0,5 litros/minuto. Después la pausa inicial de 90 minutos, la alimentación de reactivo se añadió durante un periodo de sesenta minutos al reactor a una velocidad de 2 gramos/minuto. Tras la alimentación de sesenta minutos, la velocidad aumentó 20 a 4,00 gramos/min durante 30 minutos. Después de 30 minutos a la velocidad de alimentación 2, la velocidad de alimentación aumentó a 8,00 gramos/minuto hasta que la alimentación de reactivo se hubo agotado. Durante la alimentación de reactivos, las condiciones de la reacción se mantuvieron a 115-122 °C. Las condiciones de reacción se mantuvieron tras finalizar la alimentación de 25 reactivos hasta conseguir una conversión de al menos el 90 % de acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo. Esto es para crear el resto del segmento no funcionalizado con ácido adyacente al segmento funcionalizado con epoxi en el extremo del polímero. El Mn teórico total del segmento no funcionalizado con ácido es 67.500 g/mol. En ese momento, el polímero se enfrió a 85°C. Una vez 30 el polímero está a 85°C, 1,80 g de peroxipivalato de amilo terciario y 84,59 g de acetato de propilo se mezclaron en un recipiente de alimentación de 100 ml y se inertizaron durante 15 minutos con nitrógeno a 0,5 litros/minuto. Tras la inertización, la solución de pivalato se añadió al reactor durante noventa minutos. Al finalizar la alimentación de pivalato, la temperatura de reacción se 35 mantuvo entre 85°C y 90°C durante 1 hora. La solución polimérica resultante se

enfrió después a temperatura ambiente y se descargó del reactor. El peso molecular teórico fue de 75.505 g/mol Mn con 7 grupos ácido en un extremo de la cadena. El Mn medido fue de 48197 g/mol con un PDI de 2,45.

La solución resultante de polímero se aisló del disolvente usando evaporación rotatoria y se evaluó para determinar la viscosidad en estado fundido usando un cono y placa incluidos en un reómetro de análisis dinamomecánico.

Ejemplo 5: Preparación de un polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad ENE usando el Ejemplo 4 como precursor para conseguir al menos un 80 % de acrilación con metacrilato de glicidilo (KH6-8)

Un copolímero acrílico con funcionalidades ENE reactivas posicionadas en un segmento adyacente al extremo de la cadena de polímero se prepara de la siguiente forma. En un reactor de 1500 ml provisto de camisa calefactora, agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y entrada de nitrógeno gaseoso se introdujeron 257,32 g del Ejemplo 4 (precursor ácido). Con agitación de 50 rpm, se añadieron 0,04 g de 4-Hydroxy TEMPO y 3,96 g de metil etil cetona al reactor y se dejó mezclar durante 5 minutos. A continuación, se añadieron 2,11 g de metacrilato de glicidilo al reactor, y se dejó que se mezclara durante 5 minutos. Finalmente, se añadieron 1,00 g de Hycat 200S y 18,94 g de acetato de propilo al reactor y se dejaron mezclar. Una vez agregado el Hycat al reactor, la carga del reactor se calentó a 70°C (camisa del reactor a 83°C). Una vez a 70 °C, T=0 y la agitación se aumentó a 100 rpm. La mezcla se mantuvo entre 72-74°C durante 7 horas. La conversión de metacrilato de glicidilo se supervisó mediante cromatografía de gases durante dicho tiempo de parada. Después de 7 horas, el polímero se enfrió a temperatura ambiente y se descargó. El polímero resultante tenía 4,5 grupos ácido que se convirtieron en la funcionalidad ENE para dar como resultado un preadhesivo que se puede curar con radiación actínica/UV.

Ejemplo 6: Preparación de un polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad ENE usando el Ejemplo 4 como precursor para conseguir al menos un 80 % de acrilación con metacrilato de glicidilo (KH6-9)

Un copolímero acrílico con funcionalidades ENE reactivas posicionadas en un segmento adyacente al extremo de la cadena de polímero se prepara de la siguiente forma. En un reactor de 1500 ml provisto de camisa calefactora, agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y entrada de

nitrógeno gaseoso se introdujeron 289,65 g del Ejemplo 4 (precursor ácido). Con agitación de 75 rpm, se añadieron 0,04 g de 4-Hydroxy TEMPO y 3,96 g de metil etil cetona al reactor y se dejó mezclar durante 5 minutos. A continuación, se añadieron 2,37 g de metacrilato de glicidilo al reactor, y se

 5 dejó que se mezclara durante 5 minutos. Finalmente, se añadieron 1,12 g de Hycat 200S y 21,34 g de acetato de propilo al reactor y se dejaron mezclar. Una vez agregado el Hycat al reactor, la carga del reactor se calentó a 80°C (camisa del reactor a 84°C). Una vez a 80 °C, T=0 y la agitación se aumentó a 100 rpm. La mezcla se mantuvo entre 79-81°C durante 7 horas. La conversión

 10 de metacrilato de glicidilo se supervisó mediante cromatografía de gases durante dicho tiempo de parada. Después de 7 horas, el polímero se enfrió a temperatura ambiente y se descargó. El polímero resultante tenía 5 grupos ácido que se convirtieron en la funcionalidad ENE para dar como resultado un preadhesivo que se puede curar con radiación actínica/UV.

15 **Ejemplo 7: Preparación de un polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad ENE usando el Ejemplo 4 como precursor para conseguir un 80 % de acrilación con metacrilato de glicidilo (KH6-11)**

Un copolímero acrílico con funcionalidades ENE reactivas posicionadas en un segmento adyacente al extremo de la cadena de polímero se prepara de

 20 la siguiente forma. En un reactor de 1500 ml provisto de camisa calefactora, agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y entrada de nitrógeno gaseoso se introdujeron 331,43 g del Ejemplo 4 (precursor ácido). Con agitación de 75 rpm, se añadieron 0,24 g de Hycat 200S y 4,53 g de acetato de propilo al reactor y se dejaron mezclar 5. A continuación, se

 25 añadieron 0,05 g de 4-Hydroxy TEMPO y 0,91 g de acetato de propilo al reactor y se dejó mezclar durante 5 minutos. Finalmente, se añadieron 2,50 g de metacrilato de glicidilo al reactor y se dejó agitar. Una vez agregado el GMA al reactor, la carga del reactor se calentó a 80°C (camisa del reactor a 84°C). Una vez a 80 °C, T=0 y la agitación se aumentó a 100 rpm. La mezcla se

 30 mantuvo entre 79-81°C durante 2 horas. La conversión de metacrilato de glicidilo se supervisó mediante cromatografía de gases durante dicho tiempo de parada. Después de 2 horas, el polímero se enfrió a temperatura ambiente y se descargó. El polímero resultante tenía 0,5 grupos ácido que se convirtieron en la funcionalidad ENE para dar como resultado un preadhesivo que se puede

 35 curar con radiación actínica/UV.

Tabla 4

<u>Ejemplos 5-7 Formulaciones y condiciones de reacción</u>				
<u>Ejem plo</u>	<u>Precur sor</u>	<u>% bos Chrome</u>	<u>ppm TEMPO</u>	<u>Temp acrilación</u>
5	ejemplo 4	0,50 %	200	70
6	ejemplo 4	0,50 %	200	80
7	ejemplo 4	0,10 %	200	80

Ejemplos 8-12: Preparación del polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad ENE después de varios niveles de acrilación del Ejemplo 4 y formulado para curado por UV del preadhesivo.

El Ejemplo 4 se formuló con un 1 % de sólidos Irgacure 2959 que fue adquirido de BASF y 200 ppm 4-Hydroxy TEMPO adquirido de Sigma Aldrich. Además, El Ejemplo 4 se formuló con un 0,5 % de sólidos Hycat 2000s y suficientes equivalentes molares de metacrilato de glicidilo (GMA) para acilar 50 %-100 % de los grupos ácidos del Ejemplo 4. Todos los componentes se mezclaron entre sí en un frasco de color ámbar de 8 oz. (227 g) usando un volteador. Después de mezclar, el frasco se introdujo en un horno a 70°C durante 24 horas para completar la etapa de acrilación.

Tabla 5

<i>Ejemplo 8-9 cantidades de adición en gramos</i>						
<u>N.º de ejemplo</u>	<u>Ejemplo 4</u>	<u>% Acrilación objetivo</u>	<u>GMA (g)</u>	<u>Hycat (g)</u>	<u>4HTEMPO (g)</u>	<u>Irg 2959 (g)</u>
3	28,15	50 %	0,144	2,18	0,087	2,2
9	15,96	60 %	0,098	1,23	0,049	1,25
10	14,65	80 %	0,12	1,13	0,045	1,15
11	18,74	90 %	0,172	1,45	0,058	1,47
12	21,42	100 %	0,219	1,66	0,066	1,69

Ejemplo 8-9 cantidades de adición en gramos						
<u>N.º de ejemplo</u>	<u>Ejemplo 4</u>	<u>% Acrilación objetivo</u>	<u>GMA (g)</u>	<u>Hycat (g)</u>	<u>4HTEMPO (g)</u>	<u>Irg 2959 (g)</u>
	Ejemplo 3 =	77,54 % en acetato de propilo				
	GMA =	100 %				
	Hycat =	5 % en acetato de propilo				
	4HTEMPO =	5 % en acetato de propilo				
	Irg 2959 =	10 % en metil etil cetona				

Tabla 6, Resultados

<u>Ejemplo</u>	<u>Lote</u>	<u>Filtro</u>	<u>Polímero</u>	<u>Filtro tras remojo +polímero</u>	<u>%gel</u>	<u>Promedio</u>	<u>Des. Est.</u>
8	1	0,243	0,073	0,262	26 %	22 %	7 %
	2	0,248	0,063	0,257	14 %		
	3	0,255	0,066	0,272	26 %		
9	1	0,249	0,068	0,267	26 %	30 %	3 %
	2	0,245	0,075	0,269	32 %		
	3	0,256	0,076	0,279	30 %		
10	1	0,258	0,07	0,283	36 %	37 %	2 %
	2	0,25	0,071	0,276	37 %		
	3	0,252	0,063	0,277	40 %		
11	1	0,246	0,072	0,273	38 %	40 %	3 %
	2	0,253	0,08	0,288	44 %		
	3	0,255	0,077	0,285	39 %		
12	1	0,26	0,074	0,292	43 %	45 %	2 %
	2	0,253	0,085	0,291	45 %		
	3	0,264	0,077	0,301	48 %		

Ejemplos 13-16: Preparación del polímero acrílico segmentado que tiene

funcionalidad ENE después de varios niveles de acrilación del Ejemplo 4 y formulado para curado por UV del preadhesivo.

- El Ejemplo 4 se formuló con un 1 % de sólidos Irgacure 2959 que fue adquirido de BASF y 200 ppm 4-Hydroxy TEMPO adquirido de Sigma Aldrich.
- 5 Los auxiliares de comportamiento Dertophene T115 (T115) adquirido de DTR y hexilacrilato de pentaeritritol (DPHA) adquirido de Sigma Aldrich se formularon en el Ejemplo 4 a diversos niveles. Además, El Ejemplo 4 se formuló con un 0,5 % de sólidos Hycat 2000s y suficientes equivalentes molares de metacrilato de glicidilo (GMA) para acrilar un 80 % de los grupos ácidos del Ejemplo 4.
- 10 Todos los componentes se mezclaron entre sí en un frasco de color ámbar de 8 oz. (227 g) usando un volteador. Después de mezclar, el frasco se introdujo en un horno a 70°C durante 24 horas para completar la etapa de acrilación.

Tabla 7

<i>Ejemplo 10,13-16 cantidades de adición en gramos</i>								
<u>N.º de ejemplo</u>	<u>Ejemplo 4</u>	<u>% Acrilación objetivo</u>	<u>GMA (g)</u>	<u>Hvcat (g)</u>	<u>4HTEMPO (g)</u>	<u>Irg 2959 (g)</u>	<u>T115 (g)</u>	<u>DPHA (g)</u>
13	30	80 %	0,245	2,33	0,093	2,36	11,88	0,148
14	30	80 %	0,245	2,33	0,093	2,36	11,96	0,298
15	30	80 %	0,245	2,33	0,093	2,36	12,11	0,606
16	30	80 %	0,245	2,33	0,093	2,36	12,27	0,92
		Ejemplo 3 =	77,54 % en acetato de propilo					
		GMA =	100 %					
		Hycat =	5 % en acetato de propilo					
		4HTEMPO =	5 % en acetato de propilo					
		Irg 2959 =	10 % en metil etil cetona					
		T115 =	70 % en acetato de propilo					
		DPHA =	100 %					

Tabla 8, Resultados

<u>Ejemplo</u>	<u>Lote</u>	<u>% Contenido de gel</u>						<u>90o Adhesión de despegado en</u>		
		<u>filtro</u>	<u>polímero</u>	<u>Filtro tras</u> <u>remojo +</u> <u>polímero</u>	<u>%</u> <u>gel</u>	<u>Promedio</u>	<u>Desviación</u> <u>estándar</u>	<u>15 min</u> <u>almacenamiento</u>	<u>Promedio</u>	<u>Modo de</u> <u>fallo</u>
13	1	0,237	0,061	0,263	43 %	41 %	1 %	3,66	3,36	Cohesivo
	2	0,244	0,06	0,268	40 %			3,06		
	3	0,25	0,064	0,276	41 %					
14	1	0,244	0,058	0,269	43 %	44 %	1 %	2,81	2,71	Cohesivo
	2	0,244	0,067	0,273	43 %			2,65		
	3	0,238	0,063	0,266	44 %			2,66		
15	1	0,244	0,078	0,289	58 %	57 %	1 %	2,13	2,13	Adhesivo
	2	0,252	0,073	0,293	56 %			1,95		
	3	0,254	0,052	0,284	58 %			2,31		
16	1	0,238	0,054	0,269	57 %	54 %	4 %	2,16	2,19	Adhesivo
	2	0,237	0,07	0,276	56 %			2,26		
	3	0,258	0,064	0,29	50 %			2,14		

Ejemplo 17: Preparación de polímero acrílico segmentado que tenga funcionalidad de anhídrido usando el agente SFRP como precursor de la acrilación (KH6-7)

Un copolímero acrílico con funcionalidades reactivas posicionadas en un segmento adyacente al extremo de la cadena de polímero se prepara de la siguiente forma. En un reactor de 1500 ml provisto de camisa calefactora, agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y entrada de nitrógeno se cargaron 9,08 g de BlocBuilder MA (SFRP Agent). A continuación, el reactor se inertizó con nitrógeno durante 1 hora a 0,5 litros/min. Los monómeros y los disolventes se añadieron en las siguientes cantidades a un recipiente de alimentación y se inertizaron con nitrógeno durante 1 hora a 0,5 litros/min. Tras la inertización, la mezcla de monómeros y disolvente se añadió al reactor para generar el segmento adyacente a los extremos de la cadena de polímero.

89,41 g de acrilato de butilo

89,41 g de acrilato de 2-etilhexilo

16,36 g de anhídrido maleico

177,83 g de acetato de propilo

La carga del reactor se calentó a 70° C (camisa del reactor a 81° C) para
 5 iniciar la reacción BlocbuilderMA con los monómeros de acrilato iniciales. A
 70°C, T=0 y mantenimiento por debajo de 85°C durante 30 minutos para
 completar la reacción inicial. En este punto, el BlocbuilderMA ha agregado los
 grupos acrilato y está inerte hasta calentamiento por encima de 100°C. Al final
 10 del periodo de espera de 30 minutos, la reacción se calentó en condiciones de
 reflujo (camisa del reactor a 130 °C) con una purga de nitrógeno constante. A
 100°C, comenzó una pausa de 60 minutos en la que la reacción alcanzaría un
 reflujo durante dicha pausa a aproximadamente 112°C. Esto es para crear el
 segmento funcionalizado con epoxi con un Mn teórico de 8189 g/mol. Durante
 la pausa de 60 minutos, una mezcla de alimentación de reactivos con una
 15 purga activa de nitrógeno de 422,23 g de acetato de propilo, 804,71 g de
 acrilato de 2-etilhexilo y 804,71 g de acrilato de butilo se pesaron en un
 recipiente de alimentación y se inertizaron con nitrógeno a 0,5 litros/minuto.
 Después la pausa inicial de 60 minutos, la alimentación de reactivo se añadió
 durante un periodo de sesenta minutos al reactor a una velocidad de 2
 20 gramos/minuto. Tras la alimentación de sesenta minutos, la velocidad aumentó
 a 4,00 gramos/min durante 30 minutos. Después de 30 minutos a la velocidad
 de alimentación 2, la velocidad de alimentación aumentó a 8,00 gramos/minuto
 hasta que la alimentación de reactivo se hubo agotado. Durante la alimentación
 de reactivos, las condiciones de la reacción se mantuvieron a 115-122 °C. Las
 25 condiciones de reacción se mantuvieron tras finalizar la alimentación de
 reactivos hasta conseguir una conversión de al menos 90 % de acrilato de
 butilo y acrilato de 2-etilhexilo. Esto es para crear el resto del segmento no
 funcionalizado con anhídrido adyacente al segmento funcionalizado con
 anhídrido en el extremo del polímero. El Mn teórico total del segmento no
 30 funcionalizado con anhídrido es 67.531 g/mol. En ese momento, el polímero se
 enfrió a 85°C. Una vez el polímero está a 85°C, 1,80 g de peroxipivalato de
 amilo terciario y 84,45 g de acetato de propilo se mezclaron en un recipiente de
 alimentación de 100 ml y se inertizaron durante 15 minutos con nitrógeno a 0,5
 litros/minuto. Tras la inertización, la solución de pivalato se añadió al reactor
 35 durante noventa minutos. Al finalizar la alimentación de pivalato, la temperatura

de reacción se mantuvo entre 85°C y 90°C durante 1 hora. La solución polimérica resultante se enfrió después a temperatura ambiente y se descargó del reactor. El peso molecular teórico fue de 75.722 g/mol Mn con 7 grupos anhídrido en un extremo de la cadena.

- 5 La solución resultante de polímero se aisló del disolvente usando evaporación rotatoria y se evaluó para determinar la viscosidad en estado fundido usando un cono y placa incluidos en un reómetro de análisis dinamomecánico.

10 **Ejemplo 18: Preparación de un polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad ENE usando el Ejemplo 17 como precursor para conseguir un 100 % de acrilación con acrilato de 4-hidroxibutilo (JRL6-143)**

- Un copolímero acrílico con funcionalidades ENE reactivas posicionadas en un segmento adyacente al extremo de la cadena de polímero se prepara de la siguiente forma. En un reactor de 1500 ml provisto de camisa calefactora, agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y entrada de
- 15 nitrógeno gaseoso se introdujeron 545,22 g del Ejemplo 17 (precursor de anhídrido). Con agitación de 125 rpm, se añadieron 0,14 g de 4-Hydroxy TEMPO y 2,59 g de acetato de propilo al reactor y se dejó mezclar durante 5 minutos. A continuación, se añadieron 5,42 g de acrilato de 4-hidroxibutilo al
- 20 reactor, y se dejó que se mezclara durante 5 minutos. Esta mezcla se mezcló durante la noche a temperatura ambiente. Al día siguiente, la carga del reactor se calentó a 80°C (camisa del reactor a 85°C). Una vez a 80 °C, T=0 y se añadieron 0,41 g de ácido metanosulfónico y 3,70 g de acetato de etilo al reactor. La mezcla se mantuvo entre 78-82°C durante 24 horas. La conversión
- 25 del acrilato de 4-hidroxibutilo se controló mediante cromatografía de gases durante el tiempo de la pausa. Después de 24 horas, el polímero se enfrió a temperatura ambiente y se descargó. El polímero resultante tenía 7 grupos de anhídrido maleico que se convirtieron en la funcionalidad ENE para dar como resultado un preadhesivo que se puede curar con radiación actínica/UV.

30 **Ejemplo 19: Preparación a escala piloto del polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad ENE usando el agente SFRP (PP85-65)**

- Un copolímero acrílico con funcionalidades ENE reactivas posicionadas en un segmento adyacente al extremo de la cadena de polímero se prepara de la siguiente forma. En un reactor de 100 galones (378,5 l) provisto de camisa calefactora, agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y
- 35

entrada de nitrógeno se cargaron 1,53 lb (694 g) de BlocBuilder MA (SFRP Agent). A continuación, el reactor se inertizó con nitrógeno durante 1 hora a 0,5 litros/min. Los monómeros y los disolventes se añadieron en las siguientes cantidades a un recipiente de alimentación y se inertizaron con nitrógeno durante 1 hora a 0,5 litros/min. Tras la inertización, la mezcla de monómeros y disolvente se añadió al reactor para generar el segmento adyacente a los extremos de la cadena de polímero.

- 5
- 15,1 lb (6,85 kg) de acrilato de butilo
- 15.1 lb (6,85 kg) de acrilato de 2-etilhexilo
- 10 3,90 lb (1,77 kg) de anhídrido maleico
- 27,5 lb (12,47 kg) de acetato de propilo

La carga del reactor se calentó a 70°C (camisa del reactor a 80°C) para iniciar la reacción BlocbuilderMA con los monómeros de acrilato iniciales. A 70°C, T=0 y mantenimiento por debajo de 85°C durante 30 minutos para completar la reacción inicial. En este punto, el BlocbuilderMA ha agregado los grupos acrilato y está inerte hasta calentamiento por encima de 100°C. Al final del periodo de espera de 30 minutos, la reacción se calentó en condiciones de reflujo (camisa del reactor a 130 °C) con una purga de nitrógeno constante. A 100°C, T = 0 y comenzó una pausa en la que la reacción alcanzaría un reflujo durante dicha pausa a aproximadamente 114°C. Esto es para crear el segmento funcionalizado con anhídrido con un Mn teórico de 8492 g/mol. Durante la pausa, una mezcla de alimentación de reactivos con una purga activa de nitrógeno de 47,9 lb (21,7 kg) de acetato de propilo, 135,8 lb (61,58 kg) de acrilato de 2-etilhexilo y 135,8 lb (61,58 kg) de acrilato de butilo se pesaron en un recipiente de reacción. Tras una conversión inicial de monómeros >60 % convertidos, la alimentación de reactivos se añadió durante un periodo de 60 minutos al reactor mediante un difusor de nitrógeno (0,5 l/min) a una velocidad de 0,95 lb/minuto (431 g/minuto). Tras la alimentación de sesenta minutos, la velocidad aumentó a 1,18 lb/min (535 g/minuto) durante 60 minutos. Después de 60 minutos a la velocidad de alimentación 2, la velocidad de alimentación aumentó a 1,28 lb/min (581 g/minuto) hasta que el reactivo se hubo agotado (~150 minutos). Durante la alimentación de reactivos, las condiciones de la reacción se mantuvieron a 115-122 °C. Las condiciones de reacción se mantuvieron tras finalizar la alimentación de reactivos hasta conseguir una conversión de al menos 90 % de acrilato de butilo y acrilato de

2-etilhexilo. Esto es para crear el resto del segmento no funcionalizado con anhídrido adyacente al segmento funcionalizado con anhídrido en el extremo del polímero. El Mn teórico total del segmento no funcionalizado con anhídrido es 67.633 g/mol. En ese momento, el polímero se enfrió a 85°C. Una vez el

5 polímero está a 85°C, se mezclaron 0,30 lb (136 g) de peroxipivalato de amilo y 13,4 lb (6078 g) de acetato de propilo en el recipiente de alimentación y se añadieron al reactor durante treinta minutos. Al finalizar la alimentación de pivalato, la temperatura de reacción se mantuvo entre 85°C y 90°C durante 2 horas.

10 Después de la pausa de 2 horas, La purga de nitrógeno se apagó, y 0,0769 lb (34,881 g) de 4-Hydroxy TEMPO, 5,7 lb (2586 g) de acrilato de 4-hidroxibutilo se mezclaron hasta que la mezcla es homogénea. Tras la mezcla, la mezcla de TEMPO y HBA se añadió al reactor y se dejó que se mezclara con agitación durante 5 minutos. Tras la mezcla, se añadieron 0,308 lb (140 g) de

15 ácido metanosulfónico al reactor junto con 1,7 lb (771 g) de enjuague de acetato de propilo. La reacción se mantuvo a 85°C hasta que se convirtió más del 80 % del HBA. La conversión se controló mediante cromatografía de gases. Cuando la conversión del HBA fue superior al 80 %, se añadió una cantidad adicional de 0,154 lb (70 g) de 4-Hydroxy TEMPO y 19,2 lb (8709 g) de n,n-

20 Dimetiltetradecilamina (ADMA 14) al reactor. Por último, 2,50 lb (1134 g) de Esacure se disolvieron en 25,00 lb (11,34 kg) de acetato de propilo y se añadieron al reactor y se dejó mezclar. La solución de polímero resultante se aisló a continuación mediante arrastre del recipiente y se descargó del reactor. El peso molecular teórico fue de 76.125 g/mol Mn con 10 grupos anhídrido en

25 un extremo de la cadena que se convirtieron a la funcionalidad ENE para dar como resultado un preadhesivo que se puede curar con radiación actínica/UV.

Ejemplo 20: Formulación del Ejemplo 19 - Preparación a escala piloto de polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad ENE usando el agente SFRP con 7,5 partes por cien de adherente (AK6-33)

30 El adherente de la resina fenólica terpénica fue Dertophene T115 adquirido de DRT.

Tabla 9, Comportamiento

		<u>ejemplo</u> <u>19</u>	<u>ejemplo</u> <u>20</u>	<u>control</u> <u>comercial</u>	<u>control</u> <u>comercial</u>
	sólidos	> 99 %	> 99 %	39 %	26 %
	gramaje (gsm)	13,5	13,7	17,5	17,5
	adherente	0	7,5	0	0
90° Adhesión de despegado	1 h vidrio	0,29	0,56	0,71	0,67
	24 h vidrio	0,30	0,66	0,80	1,00
	1 h PP	0,31	0,47	0,61	0,41
	24 h PP	0,44	0,54	0,84	0,72
	1 h PET	0,67	1,20	0,96	0,54
	24 h PET	0,82	1,30	1,08	1,01

Ejemplo 21: Preparación de polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad alcohol usando el agente SFRP como precursor de la acrilación (KH5-39)(KH7-31)

5

Un copolímero acrílico con funcionalidades alcohol reactivas posicionadas en el segmento adyacente a los extremos de la cadena de polímero se prepara de la siguiente forma. En un reactor de 1500 ml provisto de camisa calefactora, agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y entrada de nitrógeno se cargaron 10,55 g de BlocBuilder MA (SFRP Agent). A continuación, el reactor se inertizó con nitrógeno durante 1 hora a 0,5 litros/min. Los monómeros y los disolventes se añadieron en las siguientes cantidades a un recipiente de alimentación y se inertizaron con nitrógeno durante 1 hora a 0,5 litros/min. Tras la inertización, la mezcla de monómeros y disolvente se añadió al reactor para generar el segmento adyacente a los extremos de la cadena de polímero.

10

15

99,73 g de acrilato de butilo
 38,78 g de acrilato de metilo
 7,98 g de acrilato de 4-hidroxibutilo
 150,00 g de acetato de propilo

20

La carga del reactor se calentó a 70°C (camisa del reactor a 81°C) para iniciar la reacción BlocbuilderMA con los monómeros de acrilato iniciales. A 70°C, T=0 y mantenimiento por debajo 85° C 30 minutos para completar la reacción inicial. En este punto, el BlocbuilderMA ha agregado los grupos acrilato y está inerte hasta calentamiento por encima de 100°C. Al final del periodo de espera de 30 minutos, la reacción se calentó en condiciones de reflujo (camisa del reactor a 130 °C) con una purga de nitrógeno constante. A 100°C, comenzó una pausa de 60 minutos en la que la reacción alcanzaría un reflujo durante dicha pausa a aproximadamente 112°C. Esto es para crear el segmento funcionalizado con alcohol con un Mn teórico de 5.290 g/mol. Durante la pausa de 60 minutos, una mezcla de alimentación de reactivos con una purga activa de nitrógeno de 250,00 g de acetato de propilo, 349,05 g de acrilato de metilo y 897,55 g de acrilato de butilo se pesaron en un recipiente de alimentación y se intertizaron con nitrógeno a 0,5 litros/minuto. Después la pausa inicial de 60 minutos, la alimentación de reactivo se añadió durante un periodo de sesenta minutos al reactor a una velocidad de 2 gramos/minuto. Tras la alimentación de sesenta minutos, la velocidad aumentó a 4,00 gramos/min durante 30 minutos. Después de 30 minutos a la velocidad de alimentación 2, la velocidad de alimentación aumentó a 8,00 gramos/minuto hasta que la alimentación de reactivo se hubo agotado. Durante la alimentación de los reactivos, la temperatura de la reacción se mantuvo a 115-122 °C. Las condiciones de reacción se mantuvieron tras la finalización de la alimentación de los reactivos hasta que la cantidad de monómero residual es inferior al 1 %. Esto es para crear el resto del segmento no funcionalizado con alcohol adyacente al segmento funcionalizado con alcohol en el extremo del polímero. El Mn teórico total del segmento no funcionalizado con alcohol es 45.019 g/mol. La solución polimérica resultante se enfrió después a temperatura ambiente y se descargó del reactor. El peso molecular teórico fue de 50.309 g/mol Mn con 2 grupos alcohol en un extremo de la cadena.

Ejemplos 22-26 - Formulaciones del ejemplo 21 con D-200 acrilato de diisociano · Preparación de un preadhesivo de acrílico segmentado que tiene funcionalidad ENE usando el agente SFRP (AK3-27)

El Ejemplo 21 se formuló con D200 proporcionado por Allnex a diversas relaciones molares entre los grupos isocianato y alcohol y dilaurato de dibutil estaño (DBTDL) proporcionado por Sigma-Aldrich.

Tabla 10

<u>ejemplo</u>	<u>polímero base</u>	<u>amt (g)</u>	<u>DRY (g)</u>	<u>relación NCO a OH</u>	<u>gramos d200</u>	<u>d200 sol. AMT</u>	<u>DBTDL sol. AMT</u>
22	ejemplo 11	31,36	26,26	1/2	0,57	5,72	1,31
23	ejemplo 11	30,95	25,51	1/3	0,37	3,70	1,28
24	ejemplo 11	31,75	26,17	1/4	0,28	2,85	1,31
25	ejemplo 11	30,94	25,50	1/5	0,22	2,22	1,28
26	ejemplo 11	30,71	25,31	1/6	0,18	1,84	1,27

DBTDL = 1 % en tolueno
D200 = 10 % en tolueno
Ej 21 = 82,42 % en acetato de propilo

*para el polímero base, son todos ejemplos 21 no ejemplo 11

Tabla 11, Resultados

65° C para 1 semana

<u>Ejemplo</u>	<u>Relación D200 a OH</u>	<u>envejecido/no envejecido</u>	<u>¿curado uv?</u>	<u>% gel</u>	
22	1/2	no envejecido	no	37,88 %	*sin iniciador UV añadido 1. revestido y seco 2. % medido en gel
23	1/3	no envejecido	no	32,74 %	
24	1/4	no envejecido	no	5,60 %	
25	1/5	no envejecido	no	2,87 %	
26	1/6	no envejecido	no	0,20 %	
22	1/2	envejecido	no	46,62 %	*sin iniciador UV añadido 1. revestido y seco 2. Revestimientos envejecidos calor 3. % medido en gel
23	1/3	envejecido	no	28,03 %	
24	1/4	envejecido	no	3,23 %	
25	1/5	envejecido	no	3,79 %	
26	1/6	envejecido	no	4,57 %	

5

Ejemplos 27-31 - Formulaciones de los ejemplos 22-26 con fotoiniciador Irgacure 4265 para curado por UV de los preadhesivos (AK3-39)

Los Ejemplos 22-26 se formularon con Irgacure 4265 proporcionado por

BASF al 1 % en resina seca para estudios de curado.

Tabla 12

<u>ejemplo</u>	<u>polímero base</u>	<u>amt (g)</u>	<u>% adh</u>	<u>DRY (g)</u>	<u>4265 seca (g)</u>	<u>% sobre seco</u>
27	ejemplo 22	28,98	60 %	17,388	0,17	1,0 %
28	ejemplo 23	29,7	60 %	17,82	0,18	1,0 %
29	ejemplo 24	30,5	60 %	18,3	0,18	1,0 %
30	ejemplo 25	27,41	60 %	16,446	0,16	1,0 %
31	ejemplo 26	29,22	60 %	17,532	0,17	1,0 %

Tabla 13, Resultados

65° C para 1 semana					
<u>Ejemplo</u>	<u>Relación D200 a OH</u>	<u>envejecido/no envejecido</u>	<u>¿curado uv?</u>	<u>% gel</u>	
27	1/2	no envejecido	sí	58,40 %	*iniciador UV añadido 1. revestido y seco, 2. Curado por UV inmediatamente después del revestimiento 3. % medido en gel
28	1/3	no envejecido	sí	41,39 %	
29	1/4	no envejecido	sí	23,58 %	
30	1/5	no envejecido	sí	16,89 %	
31	1/5	no envejecido	sí	4,30 %	
27	1/2	envejecido	sí	66,29 %	*iniciador UV añadido, 1. revestido y seco, 2. Curado por UV inmediatamente después del revestimiento, 3. Revestimientos envejecidos calor 4. % medido en gel
28	1/3	envejecido	sí	51,94 %	
29	1/4	envejecido	sí	39,73 %	
30	1/5	envejecido	sí	32,85 %	
31	1/5	envejecido	sí	11,02 %	
27	1/2	envejecido	sí	55,39 %	*iniciador UV

65° C para 1 semana					
Ejemplo	Relación D200 a OH	envejecido/no envejecido	¿curado uv?	% gel	
28	1/3	envejecido	sí	37,58 %	añadido, 1.Muestras húmedas envejecidas con calor 2. Revestido y seco 3. Curado por UV 4. % medido en gel
29	1/4	envejecido	sí	19,60 %	
30	1/5	envejecido	sí	10,52 %	
31		envejecido	sí	4,23 %	
27	1/2	envejecido	no	39,53 %	*iniciador UV añadido
28	1/3	envejecido	no	17,70 %	1. Muestras húmedas envejecidas con calor 2. SIN CURADO UV 3. % medido en gel
29	1/4	envejecido	no	3,71 %	
30	1/5	envejecido	no	4,76 %	
31	1/5	envejecido	no	N/A	

Ejemplo 32: Preparación de polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad alcohol usando el agente SFRP como precursor de la acrilación (KH7-31)

- 5 Un copolímero acrílico con funcionalidades alcohol reactivas posicionadas en el segmento adyacente a los extremos de la cadena de polímero se prepara de la siguiente forma. En un reactor de 1500 ml provisto de camisa calefactora, agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y entrada de nitrógeno se cargaron 4,66 g de BlocBuilder MA
- 10 (SFRP Agent). A continuación, el reactor se inertizó con nitrógeno durante 1 hora a 0,5 litros/min. Los monómeros y los disolventes se añadieron en las siguientes cantidades a un recipiente de alimentación y se inertizaron con nitrógeno durante 1 hora a 0,5 litros/min. Tras la inertización, la mezcla de monómeros y disolvente se añadió al reactor para generar el segmento
- 15 adyacente a los extremos de la cadena de polímero.

61,13 g de acrilato de butilo
61,16 g de acrilato de 2-etilhexilo
3,52 g de acrilato de 4-hidroxibutilo
121,58 g de acetato de propilo

La carga del reactor se calentó a 70°C (camisa del reactor a 81°C) para iniciar la reacción BlocbuilderMA con los monómeros de acrilato iniciales. A 70°C, T=0 y mantenimiento por debajo de 85°C durante 30 minutos para completar la reacción inicial. En este punto, el BlocbuilderMA ha agregado los grupos acrilato y está inerte hasta calentamiento por encima de 100°C. Al final del periodo de espera de 30 minutos, la reacción se calentó en condiciones de reflujo (camisa del reactor a 130 °C) con una purga de nitrógeno constante. A 100°C, comenzó una pausa de 75 minutos en la que la reacción alcanzaría un reflujo durante dicha pausa a aproximadamente 112°C. Esto es para crear el segmento funcionalizado con alcohol con un Mn teórico de 10.283 g/mol. Durante la pausa de 75 minutos, una mezcla de alimentación de reactivos con una purga activa de nitrógeno de 288,67 g de acetato de propilo, 550,17 g de acrilato de 2-etilhexilo y 550,17 g de acrilato de butilo se pesaron en un recipiente de alimentación y se inertizaron con nitrógeno a 0,5 litros/minuto. Después la pausa inicial de 75 minutos, la alimentación de reactivo se añadió durante un periodo de sesenta minutos al reactor a una velocidad de 2 gramos/minuto. Tras la alimentación de sesenta minutos, la velocidad aumentó a 6,00 gramos/min durante 30 minutos. Después de 30 minutos a la velocidad de alimentación 2, la velocidad de alimentación aumentó a 9,00 gramos/minuto hasta que la alimentación de reactivo se hubo agotado. Durante la alimentación de reactivos, las condiciones de la reacción se mantuvieron a 115-122 °C. Las condiciones de reacción se mantuvieron tras finalizar la alimentación de reactivos hasta conseguir una conversión de al menos 90 % de acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo. Esto es para crear el resto del segmento no funcionalizado con alcohol adyacente al segmento funcionalizado con alcohol en el extremo del polímero. El Mn teórico total del segmento no funcionalizado con alcohol es 89.963 g/mol. En ese momento, el polímero se enfrió a 85°C. Una vez el polímero está a 85°C, 2,46 g de peroxipivalato de amilo terciario y 118,54 g de acetato de propilo se mezclaron en un recipiente de alimentación de 100 ml y se inertizaron durante 15 minutos con nitrógeno a 0,5 litros/minuto. Tras la inertización, la solución de pivalato se añadió al reactor durante treinta minutos. Al finalizar la alimentación de pivalato, la temperatura de reacción se mantuvo entre 85°C y 90°C durante al menos 2 horas. La solución polimérica resultante se enfrió después a temperatura ambiente y se descargó del reactor. El peso molecular teórico fue de 100.247 g/mol Mn con 2 grupos alcohol en un

extremo de la cadena.

Ejemplos 33-35 - Formulaciones del ejemplo 32 con D-200XP acrilato de diisociano y acrilatos multifuncionales · Preparación de un preadhesivo de acrílico segmentado que tiene funcionalidad ENE usando el agente SFRP (AK7-35)

El acrilato multifuncional usado fue el tetraacrilato de pentaeritrilo (PETTA) adquirido de Sigma Aldrich.

El D-200XP fue proporcionado por Allnex y se añadió a cada mezcla en una relación de NCO a OH de 1 a 4.

El dilaurato de dibutil estaño (DBTDL) se adquirió de Sigma Aldrich.

4-Hydroxy TEMPO se adquirió de Sigma Aldrich.

Esacure One se adquirió de IGM Resins.

Tabla 14

<u>ejemplo</u>	<u>EJEMPLO</u> <u>32 (g)</u>	<u>Relación</u> <u>NCO a</u> <u>OH</u>	<u>D200 (g)</u>	<u>DBTDL</u> <u>(g)</u>	<u>MFA</u> <u>(g)</u>	<u>Fotoiniciador</u> <u>(g)</u>	<u>4</u> <u>Hydroxy</u> <u>TEMPO</u> <u>(g)</u>
33	30,37	1 a 4	0,125	0,226	0,622	2,26	0,113
34	24,14	1 a 4	0,099	0,18	0,54	1,8	0,09
35	32,01	1 a 4	0,132	0,239	0,6	2,38	0,12

D200 = 100 %

DBTDL = 10 % en
tolueno

MFA = 50 % en
tolueno

PI = 100 %

4HTEMPO 5 % de acetato
= de propilo

15 Tabla 15, Resultados

		<u>ejemplo</u> <u>33</u>	<u>ejemplo</u> <u>34</u>	<u>ejemplo</u> <u>35</u>	<u>control</u> <u>comercial</u>	<u>control</u> <u>comercial</u>
	sólidos	> 99 %	> 99 %	> 99 %	39 %	26 %
	gramaje (gsm)	12,2	12,2	10,9	17,5	17,5
	MFA	1,25	1,375	1,5	0	0
90° Adhesión de despegado	1 h vidrio	0,5	0,64	0,53	0,71	0,67
	24 h vidrio	0,54	0,70	0,57	0,80	1,00
	1 h PP	0,58	0,54	0,60	0,61	0,41
	24 h PP	0,59	0,56	0,61	0,84	0,72
	1 h PET	1,01	0,87	1,00	0,96	0,54
	24 h PET	1,27	1,13	1,25	1,08	1,01

Muchos otros beneficios sin duda se harán evidentes a partir de la futura aplicación y desarrollo de esta tecnología.

- 5 Otros ejemplos consistentes con las presentes enseñanzas se establecen en las siguientes cláusulas.

10 Cláusula 1. Una composición que comprende un precursor y un agente de reacción, comprendiendo el precursor al menos un copolímero de bloques acrílico, comprendiendo el al menos un copolímero de bloques acrílico, un primer segmento reactivo de peso molecular y posición controlados que comprende al menos un monómero que tiene un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo funcional autorreactivo, un grupo funcional reactivo, un grupo funcional no reactivo y combinaciones de los mismos; y, un segundo segmento de peso molecular y posición controlados que incluye al menos un monómero que tiene un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo funcional reactivo, un grupo funcional no reactivo y combinaciones de los mismos; donde al menos uno de los grupos funcionales del al menos un copolímero de bloques acrílico puede experimentar una

15

funcionalización posterior a la polimerización con el agente de reacción para fabricar el al menos un copolímero de bloques acrílico que se puede reticular tras su exposición a una radiación actínica, donde el al menos un copolímero de bloques acrílico no contiene insaturación etilénica.

- 5 Cláusula 2. La composición de la cláusula 1, donde el al menos un copolímero de bloques acrílico no se puede reticular tras su exposición a una radiación actínica.

- Cláusula 3. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1 o 2, donde el agente de reacción comprende al menos uno de un doble enlace y un
10 grupo funcional, pudiendo el grupo funcional reaccionar con al menos uno del grupo funcional del al menos un copolímero de bloques acrílico.

 Cláusula 4. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-3, donde la reacción de funcionalización posterior a la polimerización es una reacción de acrilación.

- 15 Cláusula 5. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-4, donde la reacción de funcionalización posterior a la polimerización produce un enlace etilénicamente insaturado sobre el al menos un copolímero de bloques acrílico.

- Cláusula 6. La composición de la cláusula 5, donde el enlace
20 etilénicamente insaturado es un doble enlace.

 Cláusula 7. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-6, donde el precursor forma una composición preadhesiva tras la reacción de funcionalización posterior a la polimerización del al menos un copolímero de bloques acrílico.

- 25 Cláusula 8. La composición de la cláusula 7, donde el preadhesivo se puede reticular al menos parcialmente tras su exposición a la radiación actínica para formar un adhesivo.

 Cláusula 9. La composición de la cláusula 8, donde el adhesivo es un adhesivo sensible a la presión.

- 30 Cláusula 10. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-9, donde la radiación actínica es al menos una entre una radiación UV y una radiación de haz de electrones.

 Cláusula 11. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-10, donde la composición está exenta de disolventes.

- 35 Cláusula 12. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-11,

donde al menos uno del precursor y preadhesivo presenta una viscosidad comprendida en un intervalo de aproximadamente 1.000 cps a aproximadamente 80.000 cps a una temperatura comprendida en un intervalo de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 180 °C.

5 Cláusula 13. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-11, donde al menos uno del precursor y preadhesivo presenta una viscosidad comprendida en un intervalo de aproximadamente 30.000 cps a aproximadamente 40.000 cps a una temperatura comprendida en un intervalo de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 140 °C.

10 Cláusula 14. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-11, donde al menos uno del precursor y preadhesivo presenta una viscosidad comprendida en un intervalo de aproximadamente 40.000 cps a aproximadamente 50.000 cps a una temperatura comprendida en un intervalo de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 140 °C.

15 Cláusula 15. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-11, donde al menos uno del precursor y preadhesivo presenta una viscosidad comprendida en un intervalo de aproximadamente 1.000 cps a aproximadamente 15.000 cps a una temperatura comprendida en un intervalo de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 130 °C.

20 Cláusula 16. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-15, donde el preadhesivo, antes de la activación, está exento de disolvente y presenta una gelificación menor de aproximadamente un 7,5 %.

 Cláusula 17. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-16, donde el preadhesivo, antes de la activación, presenta una gelificación menor
25 de aproximadamente un 7,5 % para aproximadamente un 99 % o más de sólidos.

 Cláusula 18. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-16, donde el preadhesivo, antes de la activación, presenta una gelificación menor de aproximadamente un 7,5 % para aproximadamente un 100 % sólidos.

30 Cláusula 19. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-18, donde el primer segmento reactivo comprende al menos un monómero que tiene un grupo funcional no reactivo y al menos un comonómero polimerizable que tiene una funcionalidad que se puede reticular, comprendiendo la funcionalidad que se puede reticular un grupo funcional autorreactivo y un
35 grupo funcional reactivo.

Cláusula 20. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-18, donde el primer segmento reactivo comprende al menos un monómero que tiene un grupo funcional no reactivo y al menos un comonómero polimerizable que tiene una funcionalidad que se puede reticular, comprendiendo la
5 funcionalidad que se puede reticular un grupo funcional autorreactivo.

Cláusula 21. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-18, donde el primer segmento reactivo comprende al menos un monómero que tiene un grupo funcional no reactivo y al menos un comonómero polimerizable que tiene una funcionalidad que se puede reticular, comprendiendo la
10 funcionalidad que se puede reticular un grupo funcional reactivo.

Cláusula 22 La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-21, donde el segundo segmento comprende al menos un monómero que tiene un grupo funcional no reactivo y al menos un monómero que tiene un grupo funcional reactivo.

15 Cláusula 23. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-21, donde el segundo segmento incluye al menos un monómero que tiene un grupo funcional no reactivo.

Cláusula 24. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-23, donde el al menos un monómero que tiene un grupo funcional no reactivo dentro del primer segmento reactivo es el mismo tipo de monómero que tiene
20 un grupo funcional no reactivo presente en el segundo segmento.

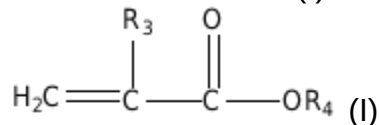
Cláusula 25. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-24, donde el al menos un monómero que tiene un grupo funcional reactivo dentro del primer segmento reactivo es el mismo tipo de monómero que tiene un
25 grupo funcional reactivo presente en el segundo segmento.

Cláusula 26. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-25, donde el grupo funcional del al menos un copolímero de bloques acrílico que experimenta la reacción posterior a la polimerización es un grupo funcional de un tipo diferente al grupo funcional del agente de reacción.

30 Cláusula 27. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-25, donde el grupo funcional del al menos un copolímero de bloques acrílico que experimenta la reacción posterior a la polimerización es un grupo funcional del mismo tipo que el grupo funcional del agente de reacción.

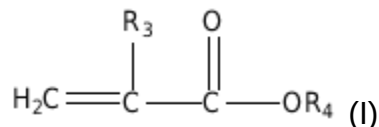
Cláusula 28. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-27, donde el al menos un monómero que tiene un grupo funcional reactivo incluye
35

al menos un monómero derivado de la fórmula (I):



donde R₃ es H o CH₃ y R₄ es X, donde X comprende un grupo funcional capaz de reticular, donde el grupo funcional incluye al menos un grupo funcional seleccionado entre el grupo que consiste de hidroxilo, carboxilo, carbonilo, éster de carbonato, isocianato, epoxi, vinilo, amina, amida, imida, anhídrido, tiol, ácido, acrilamida, grupos acetoacetilo, alcoximetilol, grupos de éter cíclico y combinaciones de los mismos.

Cláusula 29. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-28, donde el al menos un monómero que tiene un grupo funcional no reactivo incluye al menos un monómero derivado de la fórmula (I):



donde R₃ es H o CH₃ y R₄ es un grupo alquilo saturado ramificado o no ramificado que tiene de 4 a 14 átomos de carbono.

Cláusula 30. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-29, donde el al menos un monómero que tiene un grupo funcional no reactivo deriva de acrilatos de alquilo de C₁ a aproximadamente C₂₀, arilo o cíclicos, o metacrilatos de alquilo de C₁ a aproximadamente C₂₀, arilo o cíclicos.

Cláusula 31. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-30, donde el primer segmento reactivo comprende de aproximadamente 40 % a aproximadamente 99 % en peso del al menos un monómero que tiene un grupo funcional no reactivo.

Cláusula 32. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-31, donde el al menos un monómero que tiene un grupo funcional no reactivo es no reactivo con al menos uno del grupo funcional autorreactivo y el grupo funcional reactivo.

Cláusula 33. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-32, donde el grupo funcional autorreactivo se selecciona entre el grupo que consiste de sililo, silano, anhídrido, epoxi, alcoximetilol, éteres cíclicos, grupos acetoacetilo, isocianato, ésteres cíclicos y tiol.

Cláusula 34. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-33, donde el grupo funcional reactivo se selecciona entre el grupo que consiste de

hidroxilo, carboxilo, carbonilo, éster de carbonato, isocianato, epoxi, vinilo, amina, amida, imida, anhídrido, tiol, ácido, acrilamida, grupos acetoacetilo, alcoximetilol, grupos de éter cíclico y combinaciones de los mismos.

5 Cláusula 35. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-34, donde el grupo funcional del agente de reacción se selecciona entre el grupo que consiste de hidroxilo, carboxilo, carbonilo, éster de carbonato, isocianato, epoxi, vinilo, amina, amida, imida, anhídrido, tiol, ácido, acrilamida, grupos acetoacetilo, alcoximetilol, grupos de éter cíclico y combinaciones de los mismos.

10 Cláusula 36. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-35, donde el precursor tiene una polidispersidad mayor de 3,0.

15 Cláusula 37. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-36, donde al menos uno del precursor y la composición preadhesiva tiene un peso molecular promedio en número (Mn) comprendido en un intervalo de aproximadamente 5.000 g/mol a aproximadamente 300.000 g/mol.

Cláusula 38. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-37, donde el al menos un copolímero de bloques acrílico comprende dos primeros segmentos reactivos A y un segundo segmento B.

20 Cláusula 39. La composición de la cláusula 38, donde los segmentos A se colocan a ambos lados del segmento B intermedio en la cadena polimérica para definir una estructura ABA.

Cláusula 40. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-37, donde el al menos un copolímero de bloques acrílico comprende dos segundos segmentos B y un primer segmento A reactivo.

25 Cláusula 41. La composición de la cláusula 40, donde los bloques B se colocan a ambos lados del bloque intermedio A intermedio en la cadena polimérica para definir una estructura BAB.

30 Cláusula 42. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-41, donde el primer segmento reactivo y el segundo segmento son molecularmente miscibles antes del curado o antes de la reticulación, como se expresa por sus propiedades en el estado a granel que son indicativas de un polímero monofásico.

35 Cláusula 43. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-42, donde al menos uno del precursor y la composición preadhesiva es un polímero homogéneo (monofásico) en un intervalo de temperatura

comprendido de 15 °C a 200 °C.

Cláusula 44. La composición de una cualquiera de las cláusulas 1-42, donde al menos uno del precursor y la composición preadhesiva es un polímero homogéneo (monofásico) líquido en un intervalo de temperatura
5 comprendido de 15 °C a 200 °C.

Cláusula 45. La composición de una cualquiera de 1-44, donde la composición comprende, además, al menos un componente seleccionado entre el grupo que consiste de pigmentos, adherentes, plastificantes, cargas, diluyentes, inhibidores, sensibilizantes, agentes de reticulación, iniciadores,
10 iniciadores de la radiación actínica, catalizadores, antioxidantes, controladores del pH, medicamentos, bactericidas, factores de crecimiento, componentes de cicatrización de heridas, desodorantes, perfumes, antimicrobianas, fungicidas, agentes disolventes, agentes ignífugos y combinaciones de los mismos.

Cláusula 46. La composición de una cualquiera de 1-45, donde la
15 composición incluye, además, un (met)acrilato multifuncional.

Cláusula 47. La composición de una cualquiera de las cláusulas 8 y 9, donde el adhesivo presenta un módulo de elasticidad/almacenamiento (G') menor que el valor del criterio de Dahlquist de 3×10^6 dinas/cm² (3×10^5 Pa) a temperatura ambiente como se determina mediante análisis dinamomecánico.

Cláusula 48. La composición de una cualquiera de las cláusulas 8 y 9, donde el adhesivo presenta una meseta en el módulo de cizalladura a 25° C y 1 radian por segundo que está comprendido entre 1×10^5 y 6×10^6 dinas/cm² como se determina mediante análisis dinamomecánico.

Cláusula 49. La composición de una cualquiera de las cláusulas 8, 9, 47
25 y 48, donde la temperatura de transición vítrea (T_g) de la composición adhesiva está comprendida en un intervalo de aproximadamente 15 °C a aproximadamente -115 °C.

Cláusula 50. La composición de una cualquiera de 1-49, donde la temperatura de transición vítrea (T_g) del precursor está comprendida en un
30 intervalo de aproximadamente 15 °C a aproximadamente -115 °C.

Cláusula 51. Una composición que comprende el precursor de una cualquiera de las cláusulas 1-50; y un monómero que tiene un grupo funcional acrilante, donde al menos uno de los grupos funcionales del al menos un copolímero de bloques acrílico puede experimentar una funcionalización
35 posterior a la polimerización con el grupo funcional acrilante para fabricar el al

menos un copolímero de bloques acrílico que se puede reticular tras su exposición a una radiación actínica.

5 Cláusula 52. Un método para formar una composición preadhesiva que se puede curar tras su exposición a radiación actínica, comprendiendo el método proporcionar el precursor de una cualquiera de las cláusulas 1-50, modificar al menos una parte de los grupos funcionales del al menos un copolímero de bloques acrílico para formar la composición preadhesiva, donde la modificación produce enlaces etilénicamente insaturados en al menos un copolímero acrílico que, tras su exposición a la radiación actínica, realizan el curado de la composición preadhesiva para producir de este modo una composición adhesiva.

Cláusula 53. El método de la cláusula 52 donde el adhesivo es un adhesivo sensible a la presión.

15 Cláusula 54. Una composición adhesiva producida por el método de la cláusula 52.

Cláusula 55. La composición adhesiva de la cláusula 54, donde el adhesivo es un adhesivo sensible a la presión.

20 Cláusula 56. Un método para formar una composición adhesiva que comprende proporcionar una composición preadhesiva que comprende el precursor de una cualquiera de las cláusulas 1-50, donde al menos una parte de los grupos funcionales de la composición preadhesiva incluye enlaces etilénicamente insaturados, exponer la composición preadhesiva a la radiación actínica para de esta formar curar al menos parcialmente la composición preadhesiva y formar la composición adhesiva.

25 Cláusula 57. El método de la cláusula 56 donde los enlaces etilénicamente insaturados se producen al modificar al menos una parte de los grupos funcionales del al menos un copolímero de bloques acrílico.

Cláusula 58. El método de la cláusula 56 o 57 donde el adhesivo es un adhesivo sensible a la presión.

30 Cláusula 59. Una composición que consiste del precursor de una cualquiera de las cláusulas 1-50; un agente de reacción, un fotoiniciador y opcionalmente un catalizador, donde al menos uno de los grupos funcionales del al menos un copolímero de bloques acrílico puede experimentar una funcionalización posterior a la polimerización con el agente de reacción para fabricar el al menos un copolímero de bloques acrílico que se puede reticular

35

tras su exposición a una radiación actínica, donde el al menos un copolímero de bloques acrílico no contiene insaturación etilénica.

5 Cláusula 60 La composición de la cláusula 59, donde el agente de reacción comprende al menos uno de un doble enlace y un grupo funcional, pudiendo el grupo funcional reaccionar con al menos uno de los grupos funcionales del al menos un copolímero de bloques acrílico.

10 Cláusula 61. La composición de la cláusula 60, donde el grupo funcional del agente de reacción se selecciona entre el grupo que consiste de hidroxilo, carboxilo, carbonilo, éster de carbonato, isocianato, epoxi, vinilo, amina, amida, imida, anhídrido, tiol, ácido, acrilamida, grupos acetoacetilo, alcoximetilol, grupos de éter cíclico y combinaciones de los mismos.

15 Cláusula 62. La composición de una cualquiera de las cláusulas 59-61, donde el grupo funcional del al menos un copolímero de bloques acrílico que experimenta la reacción posterior a la polimerización es un grupo funcional de un tipo diferente al grupo funcional del agente de reacción.

20 Cláusula 63. La composición de una cualquiera de las cláusulas 59-61, donde el grupo funcional del al menos un copolímero de bloques acrílico que experimenta la reacción posterior a la polimerización es un grupo funcional del mismo tipo que el grupo funcional del agente de reacción.

Cláusula 64. Una composición preadhesiva que comprende el precursor de una cualquiera de las cláusulas 1-50 que comprende al menos un copolímero de bloques acrílico funcionalizado después de la polimerización.

25 Cláusula 65. Un adhesivo sensible a la presión que comprende al menos un preadhesivo parcialmente reticulado de la cláusula 64.

Todas las patentes, solicitudes y normas mencionadas en el presente documento se incorporan por referencia en su totalidad.

30 La presente materia objeto incluye todas las combinaciones operables de características y aspectos descritos en el presente documento. Por tanto, por ejemplo, si se describe una característica asociada con una realización y se describe otra característica asociada con otra realización, se entenderá que la presente materia objeto incluye realizaciones que tienen una combinación de estas características.

35 Como se ha descrito anteriormente, la presente materia objeto resuelve muchos problemas asociados con estrategias, sistemas y/o dispositivos. Sin embargo, se apreciará que los expertos en la técnica pueden realizar diversos

- cambios en los detalles, materiales y disposiciones de componentes, que se han descrito e ilustrado en el presente documento con el fin de explicar la naturaleza de la presente materia objeto, realizada por los expertos en la técnica sin apartarse del principio y el alcance de la materia objeto reivindicada,
- 5 tal como se expresa en las reivindicaciones adjuntas.