

MÉTODOS EN DOS ETAPAS PARA PROCESAR ADHESIVOS Y COMPOSICIONES RELACIONADAS

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUD RELACIONADA

5 La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente provisional estadounidense n.º 62/297.170 presentada el 19 de febrero de 2016, que se incorpora en este documento por referencia en su totalidad.

CAMPO

10 La presente materia sujeto se refiere a métodos para preparar adhesivos y, en particular, a adhesivos procesables en estado fundido que se polimerizan y se reticulan mediante su exposición a la radiación actínica. En muchas realizaciones, los adhesivos se producen a partir de polímeros de arquitectura controlada. La presente materia sujeto se refiere también a composiciones de adhesivo y pre-adhesivo, a artículos que utilizan los adhesivos, y a los sistemas
15 para procesar los adhesivos.

ANTECEDENTES

 Se conocen en la técnica sistemas poliméricos curables mediante UV tales como diferentes adhesivos y revestimientos. De forma típica, la exposición a luz UV con una duración e intensidad suficientes da como
20 resultado la reticulación del polímero y, en determinados sistemas, la polimerización de los monómeros o de otras especies. El curado frecuentemente da como resultado el refuerzo o el endurecimiento del sistema.

 Aunque se conoce bien una amplia gama de equipos y prácticas para curar sistemas poliméricos, la mayoría, si no todos, tienen limitaciones en la
25 flexibilidad y/o solamente pueden utilizarse asociados a sistemas poliméricos específicos que tienen requisitos de curado específicos. Por consiguiente, existe la necesidad de nuevas estrategias para curar sistemas adhesivos y nuevas composiciones adhesivas que se puedan preparar, almacenarse si se desea, y aplicarse selectivamente o procesarse adicionalmente.

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 sujeto proporciona un método para conformar un adhesivo procesable en estado fundido. El método comprende
35 proporcionar una composición que incluye al menos un monómero que tiene

uno o más enlaces etilénicamente insaturados, un primer iniciador de radiación actínica, y un segundo iniciador de radiación actínica, en el que el segundo iniciador es sustancialmente no fotoactivo a la una o más longitudes de onda de activación del primer iniciador. El método comprende también polimerizar al menos parcialmente la composición exponiendo la composición a la radiación que tiene longitudes de onda correspondientes a la una o más longitudes de onda de activación del primer iniciador. El método comprende adicionalmente reticular al menos parcialmente la composición para conformar de esta manera el adhesivo exponiendo la composición a una radiación que tiene longitudes de onda correspondientes a la una o más longitudes de onda de activación del segundo iniciador. En este método, la composición está exenta de disolventes.

En otro aspecto, la presente materia sujeto proporciona un método para conformar un adhesivo en dos etapas que implican exposición a la radiación actínica. El método comprende proporcionar una composición que incluye al menos un monómero, un primer iniciador de radiación actínica, y un segundo iniciador de radiación actínica, en el que el segundo iniciador es sustancialmente no fotoactivo a la una o más longitudes de onda de activación del primer iniciador. El método comprende también polimerizar al menos parcialmente la composición exponiendo la composición a la radiación que tiene longitudes de onda correspondientes a la una o más longitudes de onda de activación del primer iniciador. El método comprende adicionalmente reticular al menos parcialmente la composición para conformar de esta manera el adhesivo exponiendo la composición a una radiación que tiene longitudes de onda correspondientes a la una o más longitudes de onda de activación del segundo iniciador. Al menos uno del primer y segundo iniciadores es un polímero que tiene un resto fotoiniciador junto con la estructura principal polimérica.

En otro aspecto más, la presente materia sujeto proporciona una composición que comprende al menos un monómero que tiene uno o más enlaces etilénicamente insaturados en la cual la composición se puede procesar con facilidad para formar un adhesivo. La composición comprende también un primer iniciador de radiación actínica para polimerizar al menos parcialmente el al menos un monómero para formar un preadhesivo, activándose el primer iniciador a una o más primeras longitudes de onda de activación. La composición comprende adicionalmente un segundo iniciador de

radiación actínica para reticular al menos parcialmente el preadhesivo, activándose el segundo iniciador a una o más segundas longitudes de onda de activación del segundo iniciador, y siendo el segundo iniciador sustancialmente no fotoactivo a la una o más longitudes de onda de activación del primer iniciador.

En otro aspecto más, la presente materia sujeto proporciona una composición de preadhesivo de acrilato procesable en estado fundido que comprende al menos un polímero de acrilato. La composición comprende también un iniciador de radiación actínica para reticular al menos parcialmente el polímero, siendo el iniciador un resto fotoiniciador junto con la estructura principal polimérica. Antes de la activación del iniciador, la composición de preadhesivo muestra una viscosidad comprendida en un intervalo de 1 Pa·s a 80 Pa·s a una temperatura comprendida en un intervalo de 110° C a 180° C.

En otro aspecto más, la presente materia sujeto proporciona un aparato para polimerizar y/o reticular un adhesivo o composición de preadhesivo. El aparato comprende un recipiente de reacción que define una cámara interior y que incluye al menos un collar que permite acceder a la cámara interior. El aparato también comprende al menos un conjunto de sonda soportado por el collar. El conjunto de sonda incluye (i) un emisor para emitir luz que polimeriza y/o reticular la composición, (ii) un tubo de luz que se extiende desde el emisor y está al menos parcialmente dispuesto en la cámara interior del recipiente de reacción, (iii) provisiones de colocación ajustable para controlar la posición del tubo de luz dentro de la cámara interior del recipiente de reacción, y (iv) una cubierta dispuesta en un extremo distal del tubo de luz, en el que la cubierta es transparente o prácticamente transparente al paso de la luz emitida desde el emisor.

En otro aspecto más, la presente materia sujeto proporciona un aparato para polimerizar y/o reticular un adhesivo o composición de preadhesivo. El aparato comprende un recipiente de reacción que define una cámara interior y al menos una mirilla de vidrio incorporada en una pared del recipiente y que proporciona acceso visual a la cámara interior. El aparato también comprende al menos un conjunto de sonda adyacente a la mirilla de vidrio. El conjunto de sonda incluye un emisor para emitir luz que polimeriza y/o reticular la composición. El conjunto de sonda está colocado de tal manera que la luz emitida por el emisor se dirige a la mirilla de vidrio y pasa a la cámara interior

del recipiente de reacción. La mirilla de vidrio es transparente o prácticamente transparente al paso de la luz emitida desde el emisor.

En otro aspecto, la presente materia sujeto proporciona un aparato para polimerizar y/o reticular un adhesivo o composición de preadhesivo. El aparato comprende un recipiente de reacción que define una cámara interior, y que incluye al menos elementos de mezclado que tienen al menos una pala. El aparato comprende también al menos un deflector dispuesto dentro de la cámara interior del recipiente de reacción. El deflector incluye al menos un emisor para emitir luz que polimeriza y/o reticula la composición.

10 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 un red convencional reticulada aleatoriamente.

15 La Figura 2 es una ilustración esquemática que representa gráficamente polímeros de arquitectura controlada (CAP, por su 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 un diagrama de flujo esquemático de un método para formar un adhesivo de acuerdo con la presente materia sujeto.

La Figura 7 es una ilustración esquemática de un artículo de cinta que incluye un adhesivo 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.

35 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 artículo de cinta de acuerdo con la presente materia sujeto.

La Figura 12 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 13 es una ilustración esquemática de una realización de un aparato para polimerizar y/o reticular adhesivos de acuerdo con la presente materia sujeto.

La Figura 14 es una ilustración esquemática de otra versión de un aparato para polimerizar y/o reticular adhesivos de acuerdo con la presente materia sujeto.

La Figura 15 es una ilustración esquemática de otra versión de un aparato para polimerizar y/o reticular adhesivos de acuerdo con la presente materia sujeto.

La Figura 16 es una ilustración esquemática de otra versión de un aparato para polimerizar y/o reticular adhesivos de acuerdo con la presente materia sujeto.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES

La presente materia sujeto se refiere a métodos para preparar adhesivos y, en particular, a adhesivos procesables en estado fundido que se polimerizan y se reticulan mediante radiación actínica. En muchas realizaciones de la presente materia objeto, los métodos se dirigen a la formación de adhesivos producidos a partir de polímeros de arquitectura controlada (denominados en el presente documento como "CAP"). La presente materia sujeto se refiere también a los adhesivos y preadhesivos formados según los métodos indicados en el presente documento. La presente materia sujeto se refiere también a los artículos que contienen los adhesivos preparados según los métodos descritos en el presente documento. 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 de las numerosas realizaciones de la misma, es instructivo examinar varios términos y sus definiciones, tal como se usan en el presente documento. Los términos

"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
5 enlaces pueden ser enlaces covalentes o enlaces iónicos. El término "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,
10 tras la polimerización y la reticulación de determinadas composiciones, y especialmente aquellas que incluyen CAP, los adhesivos resultantes muestran propiedades adhesivas mejoradas tales como una resistencia al despegado y resistencia al desgarro relativamente elevada. Se cree que estas propiedades adhesivas mejoradas son al menos parcialmente el resultado de (i) una
15 mayoría de reticulaciones que implican uno 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
20 describen en el presente documento se denomina, en el 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
25 y beneficios diferentes. Estos y otros aspectos de los métodos, los adhesivos de tipo CAP y las ETLN, y los artículos relacionados, se describen con más detalle en el presente documento.

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

La presente materia sujeto también proporciona composiciones de
35 preadhesivo que incluyen uno o más monómeros que, tras su polimerización,

forman un polímero de base adhesiva. La composición de preadhesivo incluye también al menos dos iniciadores de radiación actínica. En muchas realizaciones, al menos uno de estos iniciadores y, en realizaciones particulares, ambos del primer y segundo iniciadores, se polimerizan con los monómeros para formar el adhesivo. Estos y otros aspectos se describen en el presente documento.

La presente materia sujeto también proporciona una composición de copolímero de bloques que comprende al menos un copolímero dibloque (AB), un copolímero tribloque (ABA), un copolímero multibloque $-(AB)_n-$, y combinaciones de los mismos. La presente materia sujeto también proporciona un adhesivo sensible a la presión derivado de una composición de copolímero de bloques que comprende al menos un copolímero dibloque (AB), un copolímero tribloque (ABA), un copolímero multibloque $-(AB)_n-$, y combinaciones de los mismos. La presente materia sujeto proporciona además un método para preparar un copolímero de bloques (y/o un método para preparar un adhesivo sensible a la presión derivado de una composición de copolímero de bloques) que comprende al menos un copolímero dibloque (AB), un copolímero tribloque (ABA), un copolímero multibloque $-(AB)_n-$, y combinaciones de los mismos. La presente materia sujeto proporciona también el uso de un composición de copolímero de bloques (y/o un adhesivo sensible a la presión derivado de un copolímero de bloques) que comprende al menos un copolímero dibloque (AB), un copolímero tribloque (ABA), un copolímero multibloque $-(AB)_n-$, y combinaciones de los mismos. El copolímero de bloques de la presente materia sujeto puede ser un copolímero de bloques acrílico. En otras realizaciones, el copolímero de bloques de la presente materia sujeto es preferentemente un copolímero de bloques acrílico.

Adhesivos

Los adhesivos polimerizables y reticulables mediante radiación actínica de la presente materia sujeto comprenden un adhesivo o composición de preadhesivo fundido, un primer iniciador de radiación actínica que, en muchas aplicaciones, sirve para polimerizar el adhesivo y un segundo iniciador de radiación actínica que es útil para reticular el adhesivo. En muchas realizaciones, el segundo iniciador es sustancialmente no fotoactivo a las longitudes de onda de activación del primer iniciador.

En muchas realizaciones, el adhesivo fundido polimerizable y reticulable

mediante radiación actínica incluye polímeros de 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 5 2013/0059971; y US 2014/0329958. Se proporciona en el presente documento detalles de estas realizaciones particulares. Sin embargo, se entenderá que la presente materia sujeto incluye el uso de cualquiera de los polímeros descritos en dichas solicitudes.

En determinadas realizaciones, tras la activación del primer iniciador para formar un preadhesivo, el preadhesivo muestra una viscosidad comprendida en el intervalo de 1 Pa·s a 80 Pa·s a una temperatura comprendida en un intervalo de 110° C a 180° C. En realizaciones particulares, el preadhesivo muestra una viscosidad comprendida en el intervalo de 30 Pa·s a 40 Pa·s a una temperatura comprendida en un intervalo de 120° C to 140° C. 15 En otras realizaciones, el preadhesivo muestra una viscosidad comprendida en el intervalo de 40 Pa·s a 50 Pa·s a una temperatura comprendida en un intervalo de 120° C a 140° C. Y, en otras realizaciones adicionales, el preadhesivo muestra una viscosidad comprendida en el intervalo de 1 Pa·s a 15 Pa·s a una temperatura comprendida en un intervalo de 110° C a 130° C.

Se entenderá que, en forma alguna, la presente materia sujeto está limitada a los adhesivos o preadhesivos que muestran estas viscosidades en particular. Se contempla que la presente materia sujeto pueda incluir también adhesivos o preadhesivos que muestren estas viscosidades a temperaturas inferiores a 110° C, y/o a temperaturas superiores a 180° C. Además, se 25 contempla que la presente materia sujeto también pueda proporcionar adhesivos o preadhesivos que muestren viscosidades menores de 1 Pa·s y/o mayores de 80 Pa·s en una amplia gama de temperaturas.

Los adhesivos y/o composición de preadhesivos de la presente materia sujeto comprenden dos o más iniciadores de radiación actínica y, en determinadas realizaciones, dos o más iniciadores activados por UV. Aunque 30 sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que en muchas realizaciones de la presente materia sujeto, uno o ambos iniciadores, cuando se irradian con radiación actínica y, en particular, con luz UV, se excita a un estado de energía superior y retiran un átomo de hidrógeno de un grupo funcional del polímero, 35 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 de la presente materia sujeto, 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.

Potencialmente, se pueden usar combinaciones de cualesquiera de los
5 fotoiniciadores indicados para el primer iniciador, el segundo iniciador, y/o ambos iniciadores.

En determinadas realizaciones de la presente materia sujeto, se utilizan iniciadores particulares que están en forma de monómeros polimerizables. Durante la formación del uno o varios polímeros de los adhesivos, el primer y/o
10 segundo iniciadores se incorporan a los polímeros de adhesivo y posteriormente se pueden activar mediante irradiación UV. Por lo tanto, al menos uno del primer y segundo iniciadores se polimerizan con los monómeros que forman en adhesivo y/o sus polímeros. En estas realizaciones, el primer iniciador es un fotoiniciador polimerizable e inicia la polimerización de los
15 monómeros que forman el adhesivo. La polimerización de los monómeros se puede iniciar tanto directa como indirectamente mediante mecanismos de sensibilización, sinergia, o iniciación simultánea. Los ejemplos no limitativos de fotoiniciadores polimerizables incluyen acilfosfinas, derivados de tioxantona, alcanforquinona y/o derivados relacionados, y combinaciones de los mismos.
20 Los ejemplos de acilfosfinas incluyen TPO, TPO-L, y BAPO. Sin embargo, se entenderá que la presente materia sujeto incluye otros agentes que absorben radiación UV y que pueden ser adecuados para su uso como el primer iniciador. Por ejemplo, se contempla que el material absorbente de UV pueda estar en forma de un agente diferente al que se añade al sistema, unido a un
25 polímero, o formado in situ mediante la asociación de materiales o agentes en el sistema. Esta última estrategia se denominada en el presente documento como técnica "exenta de fotoiniciadores" y se puede basar en complejos tales como complejos de transferencia de carga o complejos de donante-aceptor.

En estas realizaciones, el segundo iniciador está en forma de un
30 monómero polimerizable que tiene un resto fotoiniciador unido o acoplado con el mismo. En general, el monómero polimerizable puede ser cualquier monómero adecuado para formar la matriz polimérica del sistema adhesivo. Ejemplos no limitativos de dichos monómeros incluyen monómeros de acrilato y metacrilato. Se describen en el presente documento ejemplos adicionales de
35 monómeros potencialmente adecuados.

El resto fotoiniciador de esta versión del segundo iniciador no debe ser sensiblemente fotoactivo a las longitudes de onda en las que se activa el primer iniciador. Por lo tanto, el resto fotoiniciador es generalmente inactivo a las longitudes de onda de activación del primer iniciador.

5 En general, el resto fotoiniciador de la versión del monómero polimerizable del segundo iniciador es un iniciador de tipo eliminador de hidrógeno. Por ejemplo, el resto puede incluir un derivado de benzofenona. Sin embargo, la presente materia sujeto incluye fotoiniciadores de tipo escisión. Además, la presente materia sujeto incluye la activación mediante
10 sensibilizantes, iniciadores simultáneos, y/o sinérgicos. Tal como se ha descrito anteriormente para el primer iniciador polimerizable, el segundo iniciador en forma de un monómero polimerizable que tiene un resto fotoiniciador pueda estar en forma de un agente diferente al que se añade al sistema, unido a un polímero, o formado in situ mediante la asociación de materiales o agentes en
15 el sistema según una técnica exenta de fotoiniciadores como la basada en complejos tales como un complejo de transferencia de carga o un complejo donante-aceptor.

 Como se ha indicado, en muchas realizaciones, los adhesivos utilizan un primer iniciador y un segundo iniciador que se activan a diferentes longitudes
20 de onda. Esto permite la activación del primer iniciador sin activar el segundo iniciador. Ambos iniciadores se activan mediante radiación actínica y en muchas realizaciones mediante radiación UV, es decir, radiación electromagnética que tiene una longitud de onda comprendida de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 500 nm. En determinadas
25 realizaciones, el primer iniciador se activa a longitudes de onda comprendidas en un intervalo de 200 nm a 500 nm, especialmente de 300 nm a 500 nm, y más especialmente de 350 nm a 500 nm. Y, el segundo iniciador se activa a longitudes de onda comprendidas en un intervalo de 100 nm a 400 nm, especialmente de 200 nm a 400 nm, y más especialmente de 200 nm a 375
30 nm. En general, la una o más longitudes de onda a las que se activa el primer iniciador es(son) diferentes de aquellas en las que se produce la activación del segundo iniciador.

 Por lo tanto, en muchas versiones de la presente materia sujeto, uno o ambos del primer y segundo iniciadores está/están en la forma de un polímero
35 que tiene un resto fotoiniciador junto con la estructura principal del polímero. Y,

en ciertas realizaciones, uno o ambos del primer y segundo iniciadores está/están en la forma de monómeros y/u oligómeros polimerizables que tienen un resto fotoiniciador.

El primer y/o segundo iniciadores también se pueden activar mediante
5 exposición a una radiación de haz de electrones. También se contempla que un iniciador se pueda activar mediante exposición a radiación UV y otro iniciador se pueda activar mediante exposición a una radiación de haz de electrones.

La cantidad total de iniciadores añadidos al polímero para preparar el
10 adhesivo 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 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
15 suficiente de iniciador para conseguir las propiedades finales deseadas de la composición resultante.

En determinadas realizaciones de la presente materia sujeto, se añade a 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
20 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 la reticulación iniciada por UV del polímero adhesivo. En las películas de la presente materia sujeto, sin embargo, se pueden utilizar iniciadores que
25 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.

La cantidad de pigmento añadido al polímero compuesto en una formulación dada, al igual que la cantidad de iniciador, depende de numerosos
30 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.

Para la presente materia sujeto, donde se utilizan composiciones adhesivas pigmentadas, la reticulación iniciada mediante UV se puede facilitar
35 disminuyendo la cantidad de dióxido de titanio (u otro pigmento) presente y/o

aumentando la cantidad de iniciador. En la práctica, sin embargo, cargas de pigmento superiores a aproximadamente 15 partes de pigmento por 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 se formula con un pigmento coloreado (no blanco).

En general, los pigmentos amarillo y rojo no interfieren sustancialmente con fotoiniciadores que absorben en la región del UV. Por lo 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 polímero se compone además 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 sujeto. 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. En general, 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
5 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
10 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,
15 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, dicitopentadieno, cumarona, indeno, estireno, estirenos sustituidos y derivados de estireno y similares son también de utilidad.

20 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 sujeto. Varias resinas fenólicas terpénicas del tipo SP 560, fabricadas y vendidos por
25 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
30 pueden usar como adherentes.

De manera adicional, las composiciones de adhesivo procesables en estado fundido, polimerizables y reticulables mediante radiación actínica pueden comprender uno o más inhibidores. Puede estar presente un
35 secuestrantes 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),
5 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,
10 La. Se pueden utilizar combinaciones de inhibidores.

Los adhesivos de la presente materia sujeto 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
15 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.

En general, los adhesivos procesables en estado fundido, polimerizables y reticulables mediante radiación actínica incluyen al menos un 95% de sólidos, en muchas realizaciones al menos un 98% de sólidos, en realizaciones
20 particulares al menos un 99% de sólidos y, en determinadas versiones, al menos un 99,5% de sólidos.

Como se ha indicado, en muchas realizaciones de la presente materia sujeto, los adhesivos están en la forma de adhesivos sensibles a la presión. Una descripción de adhesivos sensibles a la presión y sus características
25 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).
30

Polímeros de arquitectura controlada (CAP)

En realizaciones particulares, los adhesivos procesables en estado fundido, polimerizables y reticulables mediante radiación actínica de la presente materia sujeto se producen a partir de polímeros de arquitectura controlada. En
35 muchas realizaciones, los polímeros son polímeros acrílicos.

En muchas realizaciones de la presente materia objeto, los adhesivos procesables en estado fundido, polimerizables 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 grupos funcionales reactivos se pueden incorporar a los polímeros mediante uno o más monómeros polimerizables como se describe en el presente documento. Por lo tanto, un monómero y/o comonómero polimerizable como se describe en el presente documento puede constituir uno o más grupos funcionales reactivos. La presente materia sujeta proporciona adicionalmente adhesivos que utilizan los polímeros de arquitectura controlada.

En general, los CAP comprenden al menos dos bloques o regiones diferentes entre sí, situados en cualquier parte a lo largo de la estructura principal o cadena polimérica, o en cualquier otro sitio dentro del polímero. Por lo tanto, un CAP como se describe en el presente documento puede contener uno o más bloques A, uno o más bloques B, y uno o más bloques C en cualquier parte del polímero. Los polímeros preferidos pueden comprender otros tipos de bloques o regiones tales como bloques D, bloques E. . . etc. En un aspecto preferido, se proporcionan cantidades concretas de grupos funcionales reactivos asociados con al menos dos de los bloques, denominados como bloques A y B por comodidad. Y, en un aspecto más preferido, las cantidades de grupos funcionales reactivos se controlan en los bloques A y B de forma que la cantidad total de un grupo funcional reactivo esté distribuida entre dos bloques, por ejemplo, los bloques A y B, dentro de un determinado intervalo de relaciones de peso. En general, esta relación se denomina en el presente documento como "relación de proporción" y se define como el cociente del porcentaje en peso de un grupo funcional reactivo asociado con el bloque A respecto al porcentaje en peso del grupo funcional reactivo asociado con el bloque B. De forma general, un intervalo de cocientes útil, es decir, de relaciones de proporción, para los polímeros de arquitectura controlada descritos en el presente documento es de aproximadamente 1,1:1 a aproximadamente 10.000:1. En muchas realizaciones, las relaciones de proporción de los polímeros ordenados son de 1,1:1 a 1.000:1, o de 1,1:1 a

100:1. En otras realizaciones, las relaciones de proporción de los polímeros ordenados son de 6:1 a 10.000:1, o de 6:1 a 1.000:1, o de 6:1 a 100:1, o de 6:1 a 80:1. Sin embargo, se apreciará que la presente materia sujeto incluye polímeros con uno o más grupos funcionales reactivos distribuidos entre
5 bloques poliméricos en relaciones de proporción mayores o menores a dichos intervalos. Por ejemplo, la presente materia sujeto incluye polímeros como se describe en el presente documento, que tienen relaciones de proporción mayores de 10.000:1, tal como por ejemplo de aproximadamente 50.000:1, de aproximadamente 75.000:1, y de aproximadamente 100.000:1.

10 Los CAP están formados preferentemente a partir de (i) monómeros de acrilato y/o metacrilato y (ii) comonómeros de acrilato polimerizable que tienen uno o más grupos funcionales reactivos. El término “monómero” o “comonómero” como se usa en el presente documento se refiere a una molécula, unidad de partida, o especie química, que se une entre sí para
15 formar un polímero. El término también incluye una unidad repetitiva dentro del polímero. Como se ha indicado, estos monómeros o comonómeros se denominan de forma general en el presente documento como bloques o regiones tales como “A”, “B”, y/o “C”. Los monómeros de acrilato incluyen acrilatos de alquilo, arilo o cíclicos de C1 a aproximadamente C20, tales como
20 acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de fenilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isobornilo, y derivados funcionales de estos acrilatos tales como acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-cloroetilo, y similares. Estos monómeros o comonómeros contienen típicamente de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono y, en una realización, de
25 aproximadamente 3 a aproximadamente 8 átomos de carbono. Los monómeros de metacrilato incluyen metacrilatos de alquilo, arilo o cíclicos de C1 a aproximadamente C20, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de fenilo, metacrilato de isobornilo, y derivados funcionales de dichos metacrilatos tales
30 como metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-cloroetilo, y similares. Estos monómeros o comonómeros contienen típicamente de aproximadamente 4 a aproximadamente 20 átomos de carbono y, en una realización, de aproximadamente 4 a aproximadamente 8 átomos de carbono. También se pueden usar combinaciones de acrilatos y metacrilatos.

35 Aunque en muchas realizaciones, los CAP comprenden preferentemente

(i) monómeros de acrilatos y/o metacrilatos, y (ii) comonómeros de acrilato polimerizables, es decir, los bloques A y B, la presente materia sujeto incluye el uso de monómeros adicionales y/o diferentes como bloques del polímero. Prácticamente cualquier monómero o combinación de monómeros polimerizable por radicales libres se podría utilizar como los bloques A, B, C, D, E, etc. en los polímeros de arquitectura controlada descritos en el presente documento. Por consiguiente, se entenderá que, en forma alguna, la presente materia sujeto está limitada a los CAP que incluyen bloques de acrilato y/o metacrilato.

Los monómeros y comonómeros polimerizables 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 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 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 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 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 ésteres de grupos vinilo pueden incluir acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, valerato de vinilo, versitato de vinilo, isobutirato de

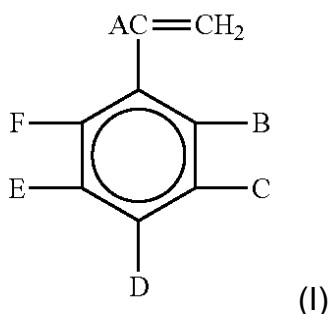
vinilo y similares.

Los éteres de grupos 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.

- 5 Los grupos vinilamida incluyen vinil amidas que tienen de 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono que incluyen vinil pirrolidona, y similares.

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

Los grupos estireno pueden incluir estireno, indeno, y estirenos sustituidos representados por la fórmula (I):



- 15 en la que 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.
- 20

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.

- 25 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-acriloxipropilo, y similares.

5 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.

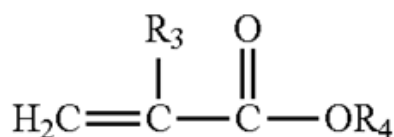
10 Los grupos silano pueden incluir viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, viniltripropoxisilano, vinilmetildimetoxisilano, vinilmetildietoxisilano, vinilmetildipropoxisilano, γ -metacriloxipropil-trimetoxisilano, γ -metacriloxipropiltriethoxisilano, γ -metacriloxipropil-tripropoxisilano, γ -metacriloxidimetoxisilano, γ -metacriloxipropil-metildimetoxisilano, γ -metacriloxipropilmetildietoxisilano, γ -metacriloxipropilmetildipropoxisilano, γ -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-metildimetoxisilano, γ -acriloxipropilmetildietoxisilano, γ -acriloxipropilmetildipropoxisilano, y similares.

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

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

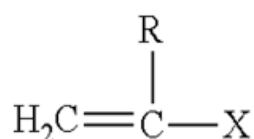
Los grupos anhídrido pueden incluir, por ejemplo, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico y similares.

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



(II)

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. En su lugar o de forma adicional, el segmento reactivo puede incluir al menos un monómero que tiene
 5 la fórmula (III):



(III)

donde R es H o CH₃ y X representa o contiene un grupo funcional capaz de reticular.

Los grupos funcionales reactivos representativos preferidos para
 10 incorporar 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.

15 Los CAP pueden mostrar distribuciones concretas de grupos funcionales reactivos en la totalidad del polímero. La distribución de cada tipo de grupo funcional reactivo incorporado a un polímero se puede expresar en términos de una relación de peso entre la cantidad en porcentaje en peso de dicho grupo funcional reactivo en un bloque o región, es decir el bloque A, y la cantidad en
 20 porcentaje en peso de dicho grupo funcional reactivo en otro bloque o región, es decir el bloque B. Como se indica, este porcentaje en peso se denominada en el presente documento como la relación de proporción. En muchas aplicaciones de interés, se prefiere incorporar mayores cantidades de grupos funcionales reactivos en un bloque A de un polímero en comparación con las
 25 cantidades de grupos funcionales reactivos en un bloque diferente, es decir un bloque B. Por lo tanto, mediante la localización estratégica de bloques concretos que tienen determinados porcentajes en peso de grupos funcionales reactivos específicos dentro de un polímero, se pueden producir arquitecturas

poliméricas precisas, cada una de ellas, con la carga y colocación deseada de grupos funcionales dentro del polímero. Esta estrategia permite la formación de polímeros que tienen bloques concretos situados en regiones deseadas dentro del polímero, y que el polímero resultante tenga concentraciones concretas de grupos funcionales dentro de las regiones deseadas. Por ejemplo, se puede desear producir un polímero que tenga una determinada combinación de bloques, por ejemplo, A, B, y C, y que dicho polímero tenga una concentración relativamente elevada de grupos funcionales dentro de las regiones de los extremos o en otras ubicaciones del polímero en comparación con otras regiones tales como el interior del polímero.

La presente materia sujeto es de aplicación a una amplia gama de tamaños y pesos de polímero. De forma típica, la presente materia sujeto es de aplicación a polímeros que tengan un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 300.000, preferentemente de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 200.000, y con máxima preferencia de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 150.000 g/mol. Sin embargo, se entenderá que, en forma alguna, la presente materia sujeto está limitada a estos pesos moleculares. Se apreciará que estos pesos moleculares de los polímeros citados son pesos moleculares promedio y, salvo que se indique otra cosa, son pesos moleculares promedio en peso.

En determinadas realizaciones, los polímeros presentan intervalos relativamente estrechos de pesos moleculares y, por tanto, tienen valores de polidispersidad relativamente bajos. De forma típica, los polímeros de la realización preferida presentan valores de polidispersidad (PDI) de menos de 4,0, preferentemente menos de 3,5, de forma más preferente menos de 3,0, más preferentemente menos de 2,5, y lo más preferido menos de 2,0. En determinadas realizaciones, los polímeros de la realización preferida presentan polidispersidades menores de 1,5, e incluso tan bajas como aproximadamente 1,4.

Como se ha indicado anteriormente, también se entenderá que los CAP pueden incluir dos o más tipos de grupos funcionales reactivos diferentes. Por lo tanto, se pueden incorporar grupos funcionales reactivos diferentes a una o más regiones finales y/o a una o más regiones interiores del uno o más polímeros de interés. Por lo tanto, un polímero de la presente materia sujeto puede incluir 1, 2, 3, o más grupos funcionales reactivos diferentes. Y, cada

grupo se puede definir por una proporción a lo largo del polímero en una determinada relación, como se describe en el presente documento. Por ejemplo, un CAP puede incluir un primer grupo funcional reactivo con una proporción entre los bloques A y B en una primera relación de proporción, y un
 5 segundo grupo funcional reactivo con una proporción entre los bloques A y B en una segunda relación de proporción diferente de la primera relación de proporción. Además, también se contempla que el segundo grupo funcional reactivo o un tercer grupo funcional reactivo pueda estar en una relación de proporción entre los bloques A y B, y otro bloque, bloque C. De forma
 10 alternativa, el segundo o tercer grupo funcional reactivo podría estar en una relación de proporción entre un conjunto de bloques diferentes de los bloques A y B, tal como los bloques C y D.

Ejemplos representativos y no limitantes de intervalos de temperatura de transición vítrea (T_g) para los polímeros de arquitectura controlada (CAA) son,
 15 de forma 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 T_g fuera de este intervalo tales como menor de -60°C y/o mayor de -35°C .

En determinadas realizaciones, la presente materia sujeto utiliza un
 20 proceso de polimerización en dos etapas para fabricar un copolímero acrílico reticulable que tiene un primer segmento con grupos funcionales reactivos provistos por al menos un monómero acrílico. Un segundo segmento se añade al primer segmento para formar el copolímero acrílico. El segundo segmento no contiene grupos funcionales reticulables, y es miscible con el primer segmento.

25 El segmento reactivo del polímero acrílico puede ser un copolímero derivado de uno o más de los monómeros de segmento no reactivo y al menos un comonómero polimerizable que tiene funcionalidad de reticulación. En una realización, el segmento reactivo comprende al menos un monómero que tiene la fórmula:



30 donde R es H o CH_3 y X representa o contiene un grupo funcional capaz de reticular. El grupo funcional reticulable del segmento reactivo del polímero acrílico no está especialmente restringido, pero puede incluir uno o más grupos

reticulables de sililo, hidroxilo, carboxilo, carbonilo, éster carbonato, isocianato, epoxi, vinilo, amino, amida, imida, anhídrido, mercapto, ácido, acrilamida y acetoacetilo.

Los monómeros funcionalizados con hidroxilo incluyen, por ejemplo, 5 hidroxietil(met)acrilato, hidroxil isopropil(met)acrilato, hidroxibutil(met)acrilato, y similares. Los monómeros funcionalizados con epoxi incluyen, por ejemplo, metacrilato de glicidilo y acrilato de glicidal.

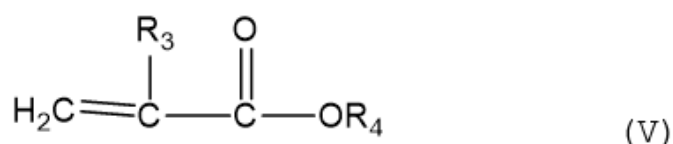
Los monómeros que contienen ácido incluyen ácidos carboxílicos insaturados que contienen de 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono. 10 Los ácidos carboxílicos insaturados incluyen, entre otros, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, acrilato de betacarboxietilo, succinato de mono-2-acroiloxipropilo, y similares. Los monómeros que contienen anhídrido incluyen anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico y similares.

Las acrilamidas incluyen acrilamida y sus derivados, incluyendo el 15 alquilo N-sustituido y los derivados de alquilo del mismo. Estos incluyen N-metil acrilamida, N,N-dimetil acrilamida, t-octil acrilamida, y similares. Las metacrilamidas incluyen metacrilamida y sus derivados, incluidos los alquilo N-sustituidos y los derivados de arilo de los mismos. Los ésteres de vinilo incluyen acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, valerato de 20 vinilo, versitato de vinilo, isobutirato de vinilo y similares. Los éteres 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. Las vinil amidas incluyen vinil amidas que tienen de 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono que incluyen vinil pirrolidona, y 25 similares. Las vinilcetonas incluyen vinilcetonas que tienen de 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono incluida la etilvinil cetona, butilvinil cetona, y similares.

Los silanos polimerizables incluyen viniltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano, viniltripropoxisilano, vinilmetildimetoxisilano, vinilmetildietoxisilano, 30 vinilmetildipropoxisilano, γ -metacriloxipropil-trimetoxisilano, γ -metacriloxipropiltriethoxisilano, γ -metacriloxipropil-tripropoxisilano, γ -metacriloxidimetoxisilano, γ -metacriloxipropil-metildimetoxisilano, γ -metacriloxipropilmetildietoxisilano, γ -metacriloxipropilmetildipropoxisilano, γ -metacriloximetil-dimetoxisilano, γ -metacriloximetiltrimetoxisilano, γ -metacriloximetil-triethoxi-silano, (metacriloximetil)metildimetoxisilano, 35

(metacriloximetil)-metildietoxisilano, γ -metacriloxipropiltriacetoxisilano, γ -acriloxipropiltrimetoxi-silano, γ -acriloxipropiltriethoxi-silano, γ -metacriloximetildietoxisilano, γ -acriloxipropiltripropoxi-silano, γ -acriloxipropilmetildimetoxisilano, γ -acriloxipropilmetildietoxisilano, γ -acriloxipropilmetildipropoxisilano, y similares.

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



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 una realización, los segmentos reactivos incluyen de aproximadamente 40% a aproximadamente 99% en peso de uno o más monómeros de los segmentos no reactivos. En otra realización, los segmentos reactivos incluyen de aproximadamente 50% a aproximadamente 99% en peso de uno o más monómeros de los segmentos no reactivos. En otra realización, los segmentos reactivos incluyen de aproximadamente 60% a aproximadamente 99% en peso de uno o más monómeros de los segmentos no reactivos. En otra realización, los segmentos reactivos incluyen de aproximadamente 70% a aproximadamente 99% en peso de uno o más monómeros de los segmentos no reactivos. En otra realización, los segmentos reactivos incluyen de aproximadamente 80% a aproximadamente 99% en peso de uno o más monómeros de los segmentos no reactivos. En otra realización, los segmentos reactivos incluyen de aproximadamente 90% a aproximadamente 99% en peso de uno o más monómeros de los segmentos no reactivos. En otra realización, los segmentos reactivos incluyen menos de aproximadamente 40% en peso de uno o más monómeros de los segmentos no reactivos. En otra realización, los segmentos reactivos incluyen más de aproximadamente 99% en peso de uno o más monómeros de los segmentos no reactivos.

Tal como se usa en el presente 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. 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 T_g es indicación de la miscibilidad de los segmentos del polímero. La única T_g es un valor intermedio entre las que tienen los segmentos que componen el 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 muestra múltiples, conjuntos independientes de propiedades que se pueden atribuir a las diferentes fases de materia presentes en el mismo. Dichos conjuntos de propiedades incluyen, sin limitación, T_g , parámetros de solubilidad, índice de refracción, y estado/fase físico 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 físicas y/o químicas que dependen de, sin limitación, la polaridad, peso molecular, cantidades relativas de segmentos del polímero, y T_g (fase de materia).

La evidencia de inmiscibilidad/incompatibilidad entre bloques/segmentos de un copolímero de bloques, tales como un copolímero de bloques ABA, se puede confirmar con mediciones reológicas tal como el análisis mecánico dinámico (DMA) o la calorimetría de barrido diferencial (DSC) y la microestructura se puede determinar al 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 T_g indica inmiscibilidad, mientras que la presencia de solo una T_g única indica una mezcla miscible. Para copolímeros de bloques con bloques incompatibles entre sí, los microdominios formados por los diferentes bloques muestran T_g independientes/diferentes, y para los copolímeros de bloques incompatibles, también se observan valores de T_g 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, los adhesivos de tipo polímero 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 δ 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 Tg 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.

Se describen detalles adicionales sobre los polímeros de arquitectura controlada incluidas sus síntesis en las solicitudes de propiedad compartida citadas US 2011/0118372; US 2013/0059971; y US 2014/0329958.

En muchas realizaciones de la presente materia sujeto, los CAP utilizados en los adhesivos muestran distribuciones específicas de los grupos funcionales reactivos del polímero. En diversas realizaciones, al menos un 80% de los grupos funcionales reactivos están situados dentro de los bloques finales o extremos del polímero. Para los fines de esta divulgación, las expresiones “bloques finales” o “bloques terminales” del polímero se refieren a los segmentos de los extremos del polímero. Estos bloques finales o bloques terminales tienen un peso molecular menor de aproximadamente 50.000 g/mol; en realizaciones particulares, el peso molecular puede ser menor de 30.000 g/mol, mientras que, en otras realizaciones adicionales concretas, el peso molecular de los bloques finales puede ser menor de 10.000 g/mol.

La porción restante de los grupos funcionales reactivos, es decir, hasta el 20%, se sitúa dentro de una o más regiones internas del polímero. En realizaciones particulares, al menos un 90% de los grupos funcionales reactivos están situados dentro de los bloques finales o extremos del polímero y la porción restante, es decir, hasta el 10%, está situada dentro de una o más regiones internas del polímero. En otras realizaciones adicionales, al menos un 95% de los grupos funcionales reactivos están situados dentro de los bloques finales o extremos del polímero. La porción restante de los grupos funcionales

reactivos, es decir, hasta el 5%, se sitúa dentro de una o más regiones internas del polímero. Y en realizaciones específicas, al menos un 99% de los grupos funcionales reactivos están situados dentro de los bloques finales o extremos del polímero y la porción restante, es decir, hasta el 1%, está situada dentro de una o más regiones internas del polímero.

Como se ha indicado anteriormente, tras reticular los adhesivos de la presente materia sujeto 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 su 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 sujeto. Los CAP incluyen varios grupos funcionales situados principalmente en o cerca de los extremos de los polímeros. Por lo 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) y una resistencia a la cizalladura (minutos) cuando se compara con la red aleatoriamente reticulada representada gráficamente en la Figura 3.

No CAP

En determinadas realizaciones, los adhesivos procesables en estado fundido, polimerizables 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 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, pero 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, sin embargo, que 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 se pueden incorporar a lo largo de la cadena polimérica o estructura principal de una forma no estructurada o aleatoria o no ordenada.

Ejemplos representativos y no limitantes de intervalos de temperatura de transición vítrea (Tg) para los polímeros no CAP son, de forma típica, de
15 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 menor de -60°C y/o mayor de -35°C .

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

Métodos

En muchas realizaciones, la presente materia sujeto proporciona métodos para formar un adhesivo. Los métodos comprenden proporcionar una
25 composición que incluye al menos un monómero que tiene uno o más enlaces etilénicamente insaturados, un primer iniciador de radiación actínica, y un segundo iniciador de radiación actínica, en el que el segundo iniciador es sustancialmente no fotoactivo a la una o más longitudes de onda de activación del primer iniciador. Los métodos comprenden también polimerizar al menos
30 parcialmente la composición exponiendo la composición a la radiación que tiene longitudes de onda correspondientes a la una o más longitudes de onda de activación del primer iniciador. Los métodos comprenden adicionalmente reticular al menos parcialmente la composición para conformar de esta manera el adhesivo exponiendo la composición a una radiación que tiene longitudes de
35 onda correspondientes a la una o más longitudes de onda de activación del

segundo iniciador. En estos métodos, la composición está exenta de disolventes.

En otras realizaciones adicionales, la presente materia sujeto proporciona métodos adicionales para formar un adhesivo. Los métodos comprenden proporcionar una composición que incluye al menos un monómero, un primer iniciador de radiación actínica, y un segundo iniciador de radiación actínica, en el que el segundo iniciador es sustancialmente no fotoactivo a la una o más longitudes de onda de activación del primer iniciador. Los métodos comprenden también polimerizar al menos parcialmente la composición exponiendo la composición a la radiación que tiene longitudes de onda correspondientes a la una o más longitudes de onda de activación del primer iniciador. Los métodos comprenden adicionalmente reticular al menos parcialmente la composición para conformar de esta manera el adhesivo exponiendo la composición a una radiación que tiene longitudes de onda correspondientes a la una o más longitudes de onda de activación del segundo iniciador. Al menos uno del primer y segundo iniciadores es un polímero que tiene un resto fotoiniciador junto con la estructura principal polimérica.

La presente materia sujeto también proporciona métodos para formar un adhesivo procesable en estado fundido, polimerizable y reticulables mediante radiación actínica. En muchas realizaciones, los métodos utilizan polímeros de arquitectura controlada que incluyen al menos un grupo funcional reactivo. En determinadas realizaciones, al menos un 80% de los grupos funcionales reactivos están situados dentro de los extremos del polímero. Los métodos comprenden también proporcionar dos o más iniciadores tal como se describe en el presente documento. Los métodos comprenden adicionalmente combinar los polímeros, que se han citado como polímeros de arquitectura controlada, con los iniciadores para formar de esta manera una composición de preadhesivo.

La presente materia sujeto también proporciona métodos para formar adhesivos de procesamiento en estado fundido polimerizables y reticulables mediante radiación actínica usando polímeros de tipo no CAP tal como se describe en el presente documento. En estas realizaciones, los métodos comprenden polímeros no estructurales que incluyen uno o más grupos funcionales reactivos. Los métodos comprenden también proporcionar dos o más iniciadores capaces de polimerizar y reticular la composición. Los métodos

comprenden también combinar los polímeros con los iniciadores para formar de esta manera una composición de preadhesivo. Los métodos comprenden adicionalmente exponer la composición a la radiación actínica durante un periodo de tiempo y a una intensidad en una primera etapa suficiente para
5 polimerizar la composición al menos parcialmente. Los métodos comprenden también exponer la composición durante un periodo de tiempo y a una intensidad en una segunda etapa lo suficiente para reticular la composición y formar de esta manera el adhesivo.

Los adhesivos o composiciones de la presente materia sujeto se
10 polimerizan y/o reticulan mediante exposición a la radiación actínica, y especialmente a la radiación ultravioleta (UV) o radiación del infrarrojo cercano. Como se ha indicado anteriormente, también se puede usar radiación de haz de electrones. Como se apreciará, una exposición suficiente a dicha radiación produce la polimerización y/o la reticulación que implica varios grupos
15 funcionales incorporados en los polímeros y en algunas realizaciones los CAP.

El uso de los métodos en dos etapas descritos en el presente documento permiten la formación de una formulación de preadhesivo que se puede procesar adicionalmente mediante exposición posterior o adicional a radiación actínica y, en particular, a radiación UV. Por lo tanto, un lote o
20 cantidad deseada inicial de preadhesivo se puede polimerizar o al menos polimerizar 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,
25 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.
30 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
35 onda, siempre que el espectro de emisión de la fuente se solape con el

espectro de absorción del uno o más iniciadores utilizados dentro del adhesivo. Cuando el adhesivo está pigmentado con dióxido de titanio o pigmentos similares, el iniciador preferido tiene bandas de absorción en la región del UV cercano, y se utiliza una fuente UV que emite al menos en dicha región.

5 Como se ha indicado, en realizaciones particulares, los métodos de la presente materia sujeto implican el uso de uno o ambos iniciadores cuando están en forma de monómeros polimerizables. Los métodos implican la incorporación y/o la polimerización del primer y/o segundo iniciadores dentro de los polímeros que constituyen el adhesivo.

10 La Figura 5 es un diagrama de proceso esquemático que muestra un proceso y un sistema 10 representativos para producir un adhesivo y polimerizar y reticular el adhesivo de acuerdo con la presente materia sujeto. El sistema 10 comprende por lo general un dispensador o calentador 12 para introducir uno o más adhesivos, polímeros, y/o monómeros mediante la línea de alimentación 14 a un mezclador o recipiente de combinación 22. También se
15 proporcionan líneas de alimentación 16, 18, y 20 adicionales que pueden servir para medir selectivamente cantidades deseadas de un primer iniciador, un segundo iniciador y componentes auxiliares u otros aditivos al mezclador 22. Se apreciará que el primer y/o segundo iniciador se puede introducir en forma
20 de monómeros polimerizables que se polimerizan juntos o separados del uno o varios monómeros que forman el adhesivo.

Tras un mezclado adecuado del adhesivo, polímeros y/o monómeros, fotoiniciadores, y componentes opcionales, el preadhesivo resultante se dirige mediante la línea 24 a un reactor 26 que puede estar en la forma de un reactor
25 tubular, por ejemplo. El reactor 26 puede tener una variedad de formas diferentes; sin embargo, define de forma típica una región interior para recibir el adhesivo o pre-adhesivo. El reactor 26 se configura para permitir que la radiación actínica, tal como la radiación UV, pase al interior del reactor desde una o más fuentes de radiación como se describe en el presente documento. El
30 adhesivo se dirige hacia el reactor 26 y se expone en una primera etapa a radiación actínica procedente de los emisores de UV 28, 30 que emiten luz UV o radiación, que se muestra como los rayos 29, 31 por ejemplo, que tienen una longitud de onda correspondiente a una longitud de onda de activación de los iniciadores y de forma típica del primer iniciador. El caudal, es decir, el tiempo
35 de residencia del adhesivo en el reactor 26; la intensidad de la luz UV; y el

resto de factores se ajustan para producir un adhesivo parcial o completamente polimerizado a la salida del reactor 26 mediante la línea 32. La polimerización entre el uno o más monómeros se produce principalmente en el reactor 26.

5 El adhesivo de la línea 32 se puede depositar o aplicar directamente a uno o más sustrato sobre una banda 42 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.

10 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 otro emisor UV en una segunda etapa 50 que dirige los rayos UV 51 a las regiones 46 para reticular el adhesivo. Se obtiene el adhesivo reticulado 52.

15 En realizaciones particulares, se pueden usar dos 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 materia sujeto pueden estar comprendidos de aproximadamente 0,1 a
20 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 125° C. La dosis de radiación UV recibida por la película adhesiva revestida se
25 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 minuto y, en realizaciones particulares, menores de 10 segundos.

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

35 Específicamente, tal y como se muestra en la Figura 6, un método 60

incluye proporcionar un adhesivo fundido que tiene (i) un primer fotoiniciador UV para la curación en volumen del adhesivo, y (ii) un segundo fotoiniciador UV para reticular el adhesivo en la banda. El segundo fotoiniciador es sustancialmente no fotoactivo a las longitudes de onda de activación del primer fotoiniciador. Esto se representan gráficamente como una o más operaciones 65 en la Figura 6. Los métodos incluyen también curar al menos parcialmente el adhesivo irradiando el adhesivo con luz UV que tiene longitudes de onda correspondientes a las longitudes de onda de activación del primer fotoiniciador. Esto se muestra como una o más operaciones 70 en la Figura 6. Los métodos incluyen adicionalmente aplicar el adhesivo al menos parcialmente curado a una superficie de interés. Y, los métodos incluyen reticular el adhesivo mostrado como una o más operaciones 75 irradiando el adhesivo con luz UV que tiene longitudes de onda correspondientes a las longitudes de onda de activación del segundo fotoiniciador, para formar de esta manera el adhesivo 80. Se apreciará que la presente materia sujeto incluye el uso de iniciadores activados por su exposición a radiación de haz de electrones en lugar de, o además de, cualquiera o ambos del primer y segundo fotoiniciadores UV.

Tal como se entenderá, durante la conversión de la una o más composiciones de la presente materia sujeto 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 cambia o permanece sustancialmente la misma.

Filtros ópticos

Otro aspecto de la presente materia sujeto implica la exposición selectiva de la radiación UV que tiene la longitudes de onda o intervalo de longitudes de onda deseado a uno o ambos de los fotoiniciadores UV en tiempos o fases de proceso concretas. Por ejemplo, en una realización de la presente materia sujeto, se pueden usar uno o más filtros ópticos para filtrar y/o bloquear selectivamente la radiación UV de longitudes de onda concretas. Usando esta técnica, el adhesivo o preadhesivo se puede exponer a una fuente de radiación UV que activa el primer fotoiniciador UV pero que no activa el segundo fotoiniciador. En esta versión de la presente materia sujeto, se usan uno o más filtros ópticos para bloquear selectivamente la radiación UV que tiene longitud(es) de onda correspondientes a la(s) longitud(es) de onda de

activación del segundo fotoiniciador. La presente materia sujeto incluye también el uso de filtros ópticos para filtrar y/o bloquear selectivamente longitud(es) de onda de radiación que corresponden a la(s) longitud(es) de onda de activación del primer fotoiniciador.

5 Se puede usar una amplia gama de materiales y equipo para proporcionar el uno o más filtros ópticos indicados. El uno o más filtros ópticos se sitúan entre la fuente de radiación UV y el adhesivo o preadhesivo. En referencia a la Figura 5, de nuevo, el uno o más filtros ópticos se puede disponer o colocar de otra forma entre el emisor UV 28 y el reactor 26 de forma
10 que la radiación UV 29 pasa a través de los filtros. De manera similar, se pueden situar uno o más filtros ópticos entre la(s) región(ones) 46 y la segunda etapa 50. En muchas realizaciones, los filtros ópticos incluyen capas poliméricas concretas, lentes, y/o películas que se formulan para permitir el paso de determinadas longitudes de onda y bloquear el paso de otras
15 longitudes de onda. Los ejemplos no limitantes de dichos materiales incluyen los policarbonatos tales como los comercialmente disponibles con la designación LEXAN®, algunos tereftalatos de polietileno, algunos metacrilatos de metilo (PMMA), y combinaciones de los mismos. También se contempla utilizar uno o más vidrios dicroicos como los filtros ópticos descritos en el
20 presente documento. Se entenderá que la presente materia sujeto no está limitada a ninguno de estos materiales particulares. En su lugar, la materia sujeto incluye una amplia gama de materiales y conjuntos para filtrar y/o permitir selectivamente el paso de la radiación electromagnética que tiene la(s) longitud(es) de onda deseadas hasta el adhesivo o preadhesivo.

25 El uno o más filtros ópticos se pueden configurar para bloquear o impedir de otra forma el paso de la radiación electromagnética y, en particular, de la radiación UV que tiene longitud(es) de onda concreta(s). En muchas realizaciones, los filtros ópticos bloquean el paso de la radiación UV que tiene longitud(es) de onda correspondientes a la(s) longitud(es) de onda de
30 activación del segundo fotoiniciador. Como se ha indicado anteriormente, En determinadas realizaciones de la presente materia sujeto, las longitudes de onda de activación del segundo fotoiniciador se encuentran comprendidas en un intervalo de 100 nm a 500 nm, y especialmente de 200 nm a 375 nm.

 El uno o más filtros ópticos se pueden configurar de tal forma que se
35 pueden colocar selectivamente entre una o más fuentes de luz y el adhesivo o

componente(s) del proceso que contienen el adhesivo o preadhesivo tal como un reactor. El uno o más filtros ópticos se pueden configurar también de manera que el uno o más filtros se pueden desplazar para de permitir de este modo el paso de la luz de una manera no filtrada o no bloqueada.

- 5 Si se utilizan múltiples fuentes de luz, la presente materia sujeto incluye el uso de uno o más filtros ópticos asociados con algunas o todas las fuentes de luz. La presente materia sujeto incluye una amplia gama de componentes del proceso y configuraciones del sistema.

Artículos

- 10 La presente materia sujeto proporciona una amplia gama de artículos que incluyen las composiciones citadas, preadhesivos, y/o adhesivos. Los ejemplos incluyen cintas adhesivas que incluyen cintas de doble cara y de una sola cara; etiquetas para materias primas; etiquetas para construcción; productos de envasado y conjuntos que incluyen envases para alimentos,
15 envases para bienes domésticos y bienes industriales y, especialmente, envases que se pueden volver a cerrar; y otros elementos.

- La Figura 7 ilustra un artículo de cinta 100 de acuerdo con una realización de la presente materia sujeto. El artículo de cinta 100 se muestra en forma enrollada, sin embargo, se apreciará que la cinta puede estar en forma
20 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 adhesivo como se describe en el presente documento dispuesto en una o ambas caras 112, 114. Se pueden usar uno o más revestimientos despegables
25 y/o recubrimientos con superficies de baja energía como se describe con mayor detalle en el presente documento.

- La Figura 8 es una vista en sección transversal esquemática de una 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
30 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 110.

- La Figura 9 es una vista en sección transversal esquemática de una
35 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 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
5 disponer uno o más recubrimientos con superficies de baja energía sobre la cara 112 del sustrato 110.

La Figura 10 es una vista en sección transversal esquemática de una 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
10 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 sustrato 110.

La Figura 11 es una vista en sección transversal esquemática de una
15 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
20 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 12 es una vista en sección transversal esquemática vista en
sección esquemática de un conjunto 200 de sellado, cierre, o cierre sucesivo,
25 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
30 220 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
35 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
5 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 (g/m^2), y en una realización
10 de aproximadamente 20 a aproximadamente 35 gramos g/m^2 .

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
15 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 estampar con un patrón o patrones durante la fabricación de dichas películas, y posteriormente recubrirse con un revestimiento de despegado de silicona
20 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 alta densidad en la cara trasera. Otros recubrimientos de despegado conocidos en la técnica son también adecuados siempre que se seleccionen por sus
25 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.

Como se ha indicado anteriormente, se pueden usar uno o más recubrimientos con superficies de baja energía en los artículos que utilizan los
30 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 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
35 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 implica el mantenimiento de los criterios de comportamiento tras su exposición a la radiación UV. Por ejemplo, una desventaja de muchos adhesivos con
5 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 comportamiento. Específicamente, esto puede ser indeseable para etiquetas claras o transparentes que se imprimen posteriormente con UV. Por el
10 contrario, muchas realizaciones de los adhesivos de la presente materia sujeto no presentan cambios en su comportamiento tras la exposición adicional a los UV.

Aspectos adicionales

La Figura 13 ilustra esquemáticamente un aparato para polimerizar o
15 reticular adhesivos mediante su exposición a la radiación actínica usando una o más sondas emisoras de luz. Se usan longitudes de onda específicas de radiación emitida con ángulos y alturas específicos con respecto a una superficie superior de un adhesivo o preadhesivo contenidos dentro del aparato para conseguir diferentes propiedades del polímero. La Figura 13 muestra tres
20 de cuatro posiciones de irradiación: superficie, superficie angulada, subsuperficie, y subsuperficie angulada. Las sondas se pueden unir al lateral, parte superior o inferior de un recipiente de reacción, y mantenerse en su sitio mediante collares de sellado y bloqueo controlados por presión. Esto proporciona una flexibilidad adicional para la profundidad de penetración de
25 cada sonda. Una configuración típica de las sondas individuales es aquella en la que cada sonda comprende un tubo de luz controlada por presión, emisor LED, y un cerramiento de Clase 1/División 1 con el sumidero de calor integrado. El controlador/actuador de la luz está situado a distancia. La sonda se construye con una pared interior lisa y pulida que refleja la radiación
30 procedente de la fuente y que emite la radiación a través de la punta de la sonda dentro del recipiente de reacción. En la punta de la sonda se utilizan materiales que son transparentes a las longitudes de onda de la radiación. Los ejemplos no limitantes de dichos materiales incluyen vidrio, cuarzo, zafiro, y materiales similares. En muchas realizaciones, el aparato completo se certifica
35 para llegar o superar las consignas de presión y temperatura del recipiente de

reacción seleccionado. Además de los LED, se pueden tener en cuenta otras fuentes de luz junto con otros componentes de equipos auxiliares tales como la fuente de alimentación, medios de refrigeración, y similares.

Específicamente, en referencia a la Figura 13, se muestra un aparato 300 para polimerizar y/o reticular un adhesivo o composición de preadhesivo. El aparato comprende un recipiente de reacción 320 que define una cámara interior 322 para la composición. El recipiente 320 incluye de forma típica medios 340 de agitación o mezclado, uno o más puertos de drenado 350, y valvulería 352 asociada para la entrada y salida de los flujos hacia el recipiente 320. Se puede proporcionar una camisa 370 opcional para calentamiento o enfriamiento a lo largo de las regiones exteriores del recipiente 320. El aparato 300 también comprende uno o más conjuntos 310 de sonda incluidos en el recipiente de reacción 320 mediante uno o más collares 330. El collar 330 proporciona acceso a la cámara interior 322 del recipiente 320 y está situado a lo largo de una región superior del recipiente 320 de forma típica dentro de una pared superior del recipiente 320. El collar 320 incluye medios para encajar de forma separable un conjunto 310 de sonda y soportar el conjunto de sonda con respecto al recipiente 320. El conjunto 310 de sonda incluye un emisor 312, un tubo de luz 314 que se extiende desde el emisor, medios 318 opcionales para sumidero de calor asociados con el emisor 312, y medios 316 para colocación ajustable. El tubo de luz 314 define un extremo distal 315 opuesto al emisor 312. En muchas realizaciones, se dispone un conjunto 310 de sonda con respecto al recipiente de reacción 320 de forma que el emisor 312 está colocado por encima del recipiente 320, y el tubo de luz 314 se extiende al interior de la cámara interior 322 del recipiente 320 atravesando el collar 330. Los medios 316 de colocación ajustable se encajan o se asocian con el tubo de luz 314 y sirven para controlar y/o mantener la posición deseada del tubo de luz 314 dentro de la cámara 322. La Figura 13 representa gráficamente varias posiciones del tubo de luz 314 con respecto al recipiente 320 y, específicamente, una superficie superior 302 de un adhesivo o composición de preadhesivo contenido dentro del recipiente 320. Por ejemplo, el conjunto 310A de sonda incluye un emisor 312A, un tubo de luz 314A que se extiende al interior de la cámara interior 322 del recipiente 320, y provisiones 316A de colocación ajustable. El conjunto 310A de sonda se representa gráficamente en una superficie inclinada subsuperficie ya que el tubo de luz 314A está en una

orientación no vertical y que el extremo distal 315A del tubo de luz 314A está por debajo de la superficie superior 302 de la composición contenida dentro del recipiente 320. El conjunto 310B de sonda incluye un emisor 312B, un tubo de luz 314B que se extiende al interior de la cámara 322, y provisiones 316B de colocación ajustable. El conjunto 310B de sonda se representa gráficamente en una posición subsuperficie ya que el tubo de luz 314B está en una orientación vertical y el extremo distal 315B del tubo de luz 314B está por debajo de la superficie superior 302. El conjunto 310C de sonda incluye un emisor 312C, un tubo de luz 314C que se extiende al interior de la cámara 322, y provisiones 316C de colocación ajustable. El conjunto 310C de sonda se muestra en una posición de superficie inclinada ya que el tubo de luz 314C está en una orientación no vertical y el extremo distal 315C del tubo de luz 314C está por encima de la superficie superior 302. Como se apreciará, una posición de superficie para un conjunto de sonda corresponde a un tubo de luz orientado en una posición vertical y que tiene un extremo distal del tubo de luz situado por encima de la superficie superior.

El aparato 300 puede incluir un único conjunto de sonda o múltiples conjuntos de sonda. Y, los conjuntos de sonda se pueden colocar cerca unos de otros como se muestra en la Figura 13, o bien los conjuntos de sonda se pueden colocar a lo largo de diferentes regiones del recipiente tal como uno o dos o más situados a lo largo de una región superior, y uno o dos o más situados a lo largo de una o varias regiones laterales del recipiente.

El emisor 312 de un conjunto 310 de sonda incluye de forma típica uno o más emisores de radiación actínica, tales como una fuente de luz. El emisor 312 puede opcionalmente incluir elementos disipadores del calor tal como un sumidero de calor 318 integrado situado a lo largo de una o más regiones exteriores del emisor 312. Como se entenderá, cada emisor está en comunicación con una señal y/o unidad de alimentación 360. Una o más señal/fuente(s) de alimentación 362 se extienden entre el emisor 312 y la señal y/o unidad de alimentación 360.

En determinadas realizaciones, la pared interior de un tubo de luz, tal como los tubos de luz 314A, 314B, y/o 314C, proporciona una superficie lisa y pulida que fomenta la reflexión de la luz emitida desde el emisor. Y, en muchas realizaciones, se proporcionan una o más cubiertas transparentes 317 en o cerca del extremo distal 315 del tubo de luz 314. Como se ha indicado, la

cubierta es transparente o prácticamente transparente al paso de la luz emitida desde el emisor y reflejada a lo largo de la longitud o parte de la longitud del tubo de luz. La expresión "prácticamente transparente" tal como se usa en el presente documento se refiere a que la cubierta tiene propiedades ópticas que permiten que al menos el 90% de la luz emitida desde el emisor 312 y reflejada a lo largo del tubo de luz, atraviese la cubierta 317.

Una ventaja de montar una sonda en una boquilla de la parte superior (también conocida como la "cabeza del recipiente") es que la sonda se puede retirar sin vaciar/liberar el contenido del recipiente. Otra ventaja de montar una sonda por encima de la superficie superior 302 es que sobre las paredes verticales exteriores y las paredes inferiores del recipiente, dichas paredes suelen estar cubiertas con camisas (es decir, "semiconducciones soldadas") para proporcionar refrigeración o calentamiento al contenido mediante conducción térmica. Por ejemplo, para enfriar una reacción exotérmica, se suele hacer circular agua fría por una camisa en forma de semiconducción. La presencia de la camisa de enfriamiento limita la cantidad de área de la superficie disponible y complica la instalación de la sonda a través de las paredes laterales y la pared inferior.

Otro modo de introducir radiación actínica mediante una sonda es a través de un puerto, collar, o boquilla incorporados al recipiente por debajo de la superficie del líquido, bien mediante la pared lateral o la pared inferior del recipiente (véase la Figura 14). Esto se opone a la Figura 13, en la que el collar está montado sobre la pared superior del recipiente. Una ventaja de montar la sonda en la pared inferior es que, para cualquier llenado del recipiente, la sonda siempre permanece sumergida. La distancia entre la punta de la sonda y el líquido es prácticamente cero, independientemente del tamaño del lote.

Específicamente, en referencia a la Figura 14, se muestra otra versión del aparato 300 anteriormente descrito respecto a la Figura 13. En esta versión, un conjunto 310D de sonda se sitúa a lo largo de una pared lateral del recipiente de reacción 320, y un conjunto 310E de sonda se sitúa a lo largo de una pared inferior del recipiente 320. Cada conjunto 310D de sonda y 310E está encajado en el recipiente 320 mediante el correspondiente collar 330D y 330E. En la versión particular mostrada en la Figura 14, los extremos distales 315D y 315E de los tubos de luz 314D y 314E se purgan o se purgan sustancialmente con una superficie interior de la pared del recipiente. Como se

ha descrito en lo que antecede, las cubiertas transparentes 317 se sitúan de forma típica en los extremos distales del tubo de luz, por lo tanto, las cubiertas 317D y 317E se purgan sustancialmente con la pared interior del recipiente 320.

5 Otro modo adicional es irradiar el contenido del reactor usando una mirilla incorporada en el lateral del recipiente, en lugar de instalar una sonda a través de una boquilla o puerto (véase la Figura 15). La mirilla se purga de forma típica con la pared lateral del recipiente. Una ventaja de purgar la mirilla con la pared lateral del recipiente es que algunos recipientes tienen diseños de
10 agitador que barren la pared interior del recipiente con un hueco pequeño (es decir, tolerancia o distancia). Una pala de agitador que barra ayuda a mejorar la transferencia de calor en materiales viscosos. Asimismo, si la luz va a producir una reacción cerca de la interfase entre el vidrio y el producto, una pala de agitador que barra fomenta el mezclado del producto viscoso que ha
15 reaccionado en la zona irradiada con el material de menor viscosidad que está fuera de la zona irradiada.

Específicamente, la Figura 15 ilustra otra versión del aparato 300. Esta figura representa gráficamente aspectos adicionales de los elementos 340 de
20 agitación o mezclado. Tal como se entenderá, muchos de dichos elementos 340 incluyen una unidad de alimentación para hacer girar un árbol que se extiende generalmente al interior de la cámara interior 322 del recipiente 320. Los elementos 340 incluyen de forma típica una o más palas o elementos de mezclado que se extienden desde el árbol. En esta versión, el recipiente de reacción incluye una o más mirillas 380 incorporadas en la una o más regiones
25 de la pared del recipiente. La una o más mirillas proporcionan acceso visual al interior del recipiente. Por ejemplo, en la versión de la Figura 15, se proporcionan una pluralidad de mirillas 380, es decir, las mirillas 380A, 380B, y 380C. Uno o más emisores tal como el emisor 312F se pueden situar adyacentes a una mirilla tal como la mirilla 380A. La emisión de luz procedente
30 del emisor 312F atraviesa la mirilla 380A para irradiar el contenido del recipiente 320. De forma adicional o alternativa, uno o más emisores tal como el emisor 312G se pueden situar adyacentes a una mirilla tal como la mirilla 380C, y un tubo de luz tal como el tubo de luz 314G se puede usar para dirigir la luz desde el emisor 312G hacia la mirilla 380C para irradiar el interior de la
35 cámara 322 del recipiente 320. Se pueden usar una o más cubiertas

transparentes, sin embargo, es probable que esto no sea necesario. Como se apreciará, se desea para muchas aplicaciones que la mirilla sea transparente o prácticamente transparente al paso de la luz emitida desde el emisor.

Otro modo adicional de introducir radiación es montar un LED u otra
5 fuente de luz sobre un deflector unido a la pared del reactor como se representa gráficamente en la Figura 16. En este tipo de recipiente, el contenido del recipiente se agita mediante una turbina de pala inclinada. La función principal del deflector es desviar el flujo lejos de la pared del recipiente. Si es lo suficientemente fuerte, el cerramiento de la fuente de luz también
10 podría funcionar como deflector además de ser la fuente de luz. Como alternativa, la fuente de luz se puede montar en la cara delantera del deflector con respecto a la rotación del líquido debido a la pala agitadora. En todos estos métodos, el material irradiado delante de la fuente se renovaría constantemente para permitir que el material que ha reaccionado se mezcla
15 completamente en la masa de reacción global.

Específicamente, en referencia a la Figura 16, se muestra un aparato 300 que tiene elementos 340 de agitación o mezclado en la forma de una turbina de pala inclinada. Uno o más emisores 312 se incorporan a un deflector estacionario 390 que está fijado dentro de la cámara interior 322 del recipiente
20 320. Uno o más soportes 392 unidos a la pared del recipiente se pueden usar para fijar el deflector 390 dentro del recipiente 320. También se contempla que los uno o más deflectores puedan extenderse desde los soporte(s) que se extienden a través de los collares de la una o más paredes. Aunque la presente materia sujeta incluye deflector(es) 390 que emiten luz en todas las direcciones
25 desde el deflector, en algunas versiones se utiliza una configuración de emisión de luz unidireccional o casi unidireccional. De forma típica, dichos deflectores emiten luz desde una sola cara del deflector. Es decir, el deflector 390 de emisión de luz unidireccional está situado dentro de la cámara interior 322 del recipiente 320 de forma que la luz emitida desde el deflector 390 se dirige hacia
30 el uno o varios flujos en aproximación de la composición resultante del movimiento de la(s) pala(s). Sin embargo, se entenderá que la presente materia sujeta incluye versiones en las que el uno o más deflectores emiten luz dirigida hacia el uno o varios flujos de la composición que se desplaza alejándose del deflector. El uno o varios deflectores pueden estar
35 autocontenidos e incluyen baterías y electrónica para alimentar el uno o varios

emisores, y/o para recibir señales y/o alimentación de forma remota. Aunque para determinadas aplicaciones se prefiere una turbina de pala inclinada, la presente materia sujeto incluye otros tipos de elementos de agitación/mezclado.

5 Una ventaja de la irradiancia subsuperficie es que la zona de reacción se inicia inmediatamente en la punta de la sonda y penetra hasta cierta distancia, definida como la “profundidad de penetración”. La “profundidad de penetración” depende de la densidad óptica y de las características del material, la irradiancia aplicada, la salida espectral, y el fotoiniciador y su concentración. Si
10 la fuente de luz está situada por encima de la superficie y existe material en forma de partículas en el espacio superior por encima del líquido, el material en forma de partículas puede interaccionar con la luz entrante. En particular, si el líquido de la masa de reacción se dispersa en el espacio de vapor y forma un aerosol, entonces el polímero se puede formar en la fase de vapor. Esto es
15 indeseable porque la reacción deja de ser homogénea y también ensucia el espacio superior del reactor y puede ensuciar la interfase óptica y atenuar la irradiación. Asimismo, el operador no puede ver la reacción tan bien con una mirilla sucia. Asimismo, la limpieza del recipiente es difícil después de la reacción.

20 Sin duda, muchos otros beneficios se harán evidentes para la futura aplicación y desarrollo de esta tecnología.

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

La presente materia sujeto incluye todas las combinaciones operativas
25 de las características y los aspectos descritos en el presente documento. Por lo 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 sujeto incluye realizaciones que tienen una combinación de estas características.

30 Como se ha descrito anteriormente, la presente materia sujeto resuelve muchos problemas asociados con estrategias, sistemas y/o composiciones. 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
35 naturaleza de la presente materia sujeto, realizada por los expertos en la

técnica sin apartarse del principio y el alcance de la materia sujeto reivindicada, tal como se expresa en las reivindicaciones adjuntas.