

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 994 926**

(51) Int. Cl.:

C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/67 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C09J 175/16 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.03.2016 PCT/EP2016/055853**
- (87) Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2016 WO16150821**
- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2016 E 16711231 (7)**
- (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2024 EP 3274386**

(54) Título: **Adhesivos sensibles a la presión**

(30) Prioridad:

23.03.2015 US 201562136694 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.02.2025

(73) Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.00%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

(72) Inventor/es:

**WU, JINGPING;
DONG, XIAOXING y
LU, JIN**

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 994 926 T3

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

DESCRIPCIÓN**Adhesivos sensibles a la presión**

La invención se refiere a una composición curable, a su uso, a una película, a un procedimiento de recubrimiento de un sustrato, a una composición curada y a un adhesivo sensible a la presión. La invención se expone en el conjunto adjunto de reivindicaciones.

Las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a sistemas de adhesivos sensibles a la presión (ASP) curables, sustancialmente exentos de disolventes y sustancialmente exentos de agua. Las realizaciones descritas en la presente memoria también se refieren a sistemas de ASP que comprenden a) al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano en un intervalo del 30 % al 75 % en peso, b) al menos un monómero funcional de mono (met)acrilato en un intervalo del 10 % al 60 % en peso, c) al menos una resina conferidora de pegajosidad en un intervalo del 1 % al 50 % en peso e ingredientes opcionales d) al menos un sistema iniciador de hasta el 5 %, tal como al menos un fotoiniciador en un intervalo del 0,1 % al 5 % en peso, e) al menos un monómero multifuncional hasta el 5 %, f) al menos un agente humectante hasta el 3 % y g) otros aditivos. Los sistemas de ASP son curables y pueden disponerse sobre un sustrato, tal como un sustrato de metal o plástico. Las realizaciones descritas en la presente memoria son ventajosas con respecto a propiedades tales como la resistencia al desprendimiento, la pegajosidad, la resistencia al cizallamiento y el tiempo de curado.

Los adhesivos sensibles a la presión curables por UV generalmente se basan en copolímeros de bloques acrílicos, estirénicos o en la química del uretano, que tienen ciertos inconvenientes durante el procesamiento y la formación de la película. Los sistemas de ASP a base de acrílico suelen ser sistemas adhesivos de tipo termofusible, sistemas adhesivos a base de disolventes o sistemas adhesivos a base de agua que facilitan el procedimiento de recubrimiento. Los sistemas de ASP a base de disolventes contienen compuestos orgánicos volátiles que son difíciles de evaporar. Tal dificultad limita su aplicación debido a los requisitos ambientales y de rendimiento. Los sistemas adhesivos de tipo termofusible requieren calentamiento para formar el adhesivo y también tienen un rendimiento limitado, como deficientes propiedades de cizallamiento y desprendimiento a altas temperaturas.

25 La patente estadounidense n.º 7,166,649 describe composiciones sensibles a la presión, que son productos de reacción curados por UV de acrilatos de uretano a base de poliéster-poliéter, uno o más monómeros de acrilato y fotoiniciadores UV. En este caso se necesita un sistema de copolímero para lograr el rendimiento objetivo.

30 La patente estadounidense n.º 7,268,173 y las solicitudes de patente estadounidenses publicadas n.º 2005/0209360 y 2005/0176842 describen precursores imprimibles y curables por radiación de adhesivos sensibles a la presión, exentos de disolventes, que comprenden: (i) uno o más compuestos oligoméricos funcionales de mono (met)acrilato, comprendiendo al menos uno de dichos compuestos oligoméricos al menos un enlace de uretano; (ii) uno o más compuestos oligoméricos funcionales de poli(met)acrilato; (iii) uno o más compuestos monoméricos que comprenden grupos etilénicamente insaturados y (iv) fotoiniciadores de radiación libre.

35 La patente estadounidense n.º 8,735,506 describe procedimientos para fabricar composiciones adhesivas sensibles a la presión curables por UV mediante la derivatización de un polímero acrílico con un agente de derivatización preparado a partir de un monómero de acrilato con funcionalidad hidroxilo y un diisocianato.

40 La patente estadounidense n.º 6,180,200 describe composiciones adhesivas sensibles a la presión catiónicas e híbridas curables por radiación para unir discos versátiles digitales que comprenden al menos un oligómero de acrilato curable por radiación, un diluyente reactivo, un fotoiniciador de radiación libre, una resina epoxídica, un diol, un fotoiniciador catiónico y mercaptopropiltrimetoxisilano.

45 La patente estadounidense n.º 5,391,602 describe composiciones adhesivas sensibles a la presión curables por radiación que comprenden una cadena principal de poliuretano rematada con un grupo terminal reactivo acrílico o metacrílico y el residuo de un grupo terminal no reactivo de monool o poliol, que también contiene un compuesto de tiol. La cadena principal de poliuretano comprende residuos de un polioxipropilendiol o un polioxetilendiol.

50 La patente estadounidense n.º 5,112,882 describe composiciones adhesivas sensibles a la presión que comprenden uno o más homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y tetrapolímeros de polialfaolefina) derivados de monómeros que contienen de 6 a 10 átomos de carbono y agentes de reticulación fotoactivos. Las composiciones están exentas de azufre. Los adhesivos sensibles a la presión son útiles en cintas adhesivas sensibles a la presión, en artículos que contienen películas adhesivas de transferencia y como material de unión entre los soportes de una estructura laminada.

55 La patente estadounidense n.º 5,686,504 describe adhesivos sensibles a la presión basados en acrílico pigmentados y curados por UV y procedimientos para fabricarlos. Los adhesivos comprenden un copolímero acrílico compuesto con pigmento y un fotoiniciador de extracción de hidrógeno. También se puede añadir un agente de pegajosidad y/o un acrilato o metacrilato multifuncional. Se logró una alta fuerza cohesiva mediante la combinación de grupos funcionales de amina terciaria y fotoiniciadores de extracción de hidrógeno.

55 La patente estadounidense n.º 7,932,302 describe composiciones adhesivas curables por radiación que comprenden de aproximadamente el 20 % en peso a aproximadamente el 90 % en peso de uno o más oligómeros/polímeros que

comprenden una cadena principal extendida de uretano formada al hacer reaccionar diisocianatos con polioles derivados de oligómeros/polímeros de caucho, junto con de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 80 % en peso de uno o más agentes de pegajosidad. También se describe un procedimiento para fabricar adhesivos sensibles a la presión, donde se aplica una composición curable por radiación a un sustrato y luego se somete a radiación electromagnética. Los oligómeros se suministraron en una solución al 60 % en peso en tolueno.

La patente estadounidense n.º 4,999,242 describe cintas adhesivas sensibles a la presión curables por radiación que comprenden una capa adhesiva curable por radiación que se forma sobre un sustrato transmisor de radiación que contiene 100 partes en peso de un adhesivo acrílico, de 5 a 500 partes en peso de un compuesto que tiene un doble enlace carbono-carbono y de 0,01 a 20 partes en peso de un compuesto de acrilato de silicona.

- 10 La solicitud de patente estadounidense publicada n.º 2012/0059087 describe adhesivos sensibles a la presión producidos a partir de aceites epoxidados de origen natural o que reaccionan rápidamente con al menos un agente multifuncional seleccionado del grupo que consiste en alcoholes, aminas, aminoalcoholes y combinaciones de los mismos. La solicitud de patente estadounidense publicada n.º 2012/0059087 también proporciona adhesivos sensibles a la presión formados mediante estos procedimientos.
- 15 La solicitud de patente estadounidense publicada n.º 2014/0057101 describe composiciones adhesivas sensibles a la presión que incluyen productos obtenidos a partir de la reacción de un aceite o grasa epoxidado de origen natural con un ácido dímero. El precursor se recubrió sobre un soporte y se curó mediante radiación UV para formar un adhesivo sensible a la presión.
- 20 La patente estadounidense n.º 5,308,887 describe composiciones adhesivas sensibles a la presión curables por radiación basadas en silicona/acrílicos y cintas adhesivas preparadas a partir de las mismas. Las composiciones adhesivas comprenden de 5 partes a 95 partes en peso de monómero acrílico donde dicho monómero acrílico, de 95 partes a 5 partes en peso de adhesivos sensibles a la presión de silicio, comprende preferiblemente el producto de intercondensación de un polidiorganosiloxano con funcionalidad silanol y una silicona copolimérica con funcionalidad silanol, de 0 a 5 partes en peso de un fotoiniciador y de 0 a 5 partes en peso de un agente de reticulación.
- 25 La solicitud de patente estadounidense publicada n.º 2008/0108721 describe composiciones adhesivas sensibles a la presión fotocurables que incluyen de aproximadamente el 35 % a aproximadamente el 65 % en peso de la resina aglutinante acrílica que incluye un compuesto de celulosa y un monómero acrílico, del 25 % al 60 % en peso de compuesto oligomérico de acrilato, del 1 % al 20 % de un agente de curado y del 1 % al 5 % de fotoiniciador. Se usó disolvente durante la síntesis del adhesivo y la fundición.
- 30 La solicitud de patente estadounidense publicada n.º 2011/0054062 describe adhesivos sensibles a la presión UV que comprenden una mezcla de monómero de colofonia UV, un poliol de uretano acrilado, un tripropilenglicol TPDGA, un fotoiniciador, un agente humectante no iónico y un deformador molecular, un aditivo deslizante y un desaireador y/o fragancia.
- 35 La solicitud de patente estadounidense publicada n.º 2008/0160300 describe composiciones adhesivas sensibles a la presión que incluyen de aproximadamente 20 a aproximadamente 150 partes en peso del acrilato de curado por UV por 100 partes en peso de la resina aglutinante polimérica y el acrilato de curado por UV es un sólido o casi sólido a temperatura ambiente. La resina aglutinante polimérica es una resina acrílica que tiene uno o más de un grupo funcional hidroxi, un grupo funcional carboxilo, un grupo funcional epoxi o un grupo funcional amina. El disolvente se incluyó en las composiciones.
- 40 La solicitud de patente estadounidense publicada n.º 2004/0127594 describe composiciones adhesivas sensibles a la presión curables que comprenden un copolímero de acrilato, un oligómero de monoacrilato, un oligómero de multiacrilato que tiene de 2 a 5 grupos funcionales de acrilato por molécula y un fotoiniciador, tal que el adhesivo presenta características adhesivas sensibles a la presión y forma al menos una red polimérica semiinterpenetrante cuando se cura; donde el semi-IPN tiene un peso molecular promedio entre reticulaciones (Mc) superior a aproximadamente 3.000 y el adhesivo curado tiene una resistencia al desprendimiento superior a aproximadamente 40 N/dm.
- 45 La solicitud de patente estadounidense publicada n.º 2006/0216523 describe composiciones adhesivas sensibles a la presión para cintas adhesivas médicas sensibles a la presión, que comprenden un polímero base que contiene un polímero adhesivo sensible a la presión obtenido al reticular o curar un precursor que contiene un oligómero de acrilato de uretano, un iniciador ultravioleta y un plastificante, teniendo el polímero base una temperatura de transición vítreas, Tg, de 0 °C o menos.
- 50 La solicitud de patente estadounidense publicada n.º 2003/0069323 describe composiciones formadoras de polímeros curables por energía para fabricar adhesivos sensibles a la presión que incluyen una resina oligomérica insaturada y un promotor adhesivo. Las composiciones también incluyen un agente de pegajosidad y varios otros componentes opcionales tales como fotoiniciadores, extensores de cadena, diluyentes reactivos y similares.
- 55 La patente estadounidense n.º 5,907,018 describe composiciones adhesivas sensibles a la presión de acrilato/silicona que comprenden de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 99 por ciento en peso de polímero de silicona con

insaturación etilénica y de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 75 por ciento en peso de monómero vinílico polimerizable por radicales libres que es capaz de copolimerizar con el polímero y una cantidad suficiente de una resina conferidora de pegajosidad de silicato. Los adhesivos tienen mejor adhesión a las superficies pintadas y rendimiento a bajas temperaturas.

5 La solicitud de patente estadounidense publicada n.º 2012/0329900 describe polímeros acrílicos catiónicos reticulables por UV para adhesivos sensibles a la presión que comprenden un copolímero acrílico y un fotoiniciador catiónico. El copolímero acrílico comprende grupos funcionales reactivos colgantes. Los adhesivos sensibles a la presión formados a partir del copolímero acrílico con el grupo funcional reactivo colgante dan como resultado una alta resistencia en bruto y/o una resistencia de retención a alta temperatura del adhesivo.

10 La solicitud de patente estadounidense publicada n.º 2013/0068386 describe adhesivos termofusibles reticulables por radiación que contienen más del 35 %, en relación con el adhesivo termofusible, de polímeros de poliuretano que contienen al menos un grupo reactivo polimerizable por radiación.

15 La patente estadounidense n.º 5,879,759 describe un procedimiento en dos etapas para la producción de adhesivos sensibles a la presión mediante curado por radiación. El procedimiento comprende las etapas de irradiación inicialmente de una composición monomérica que comprende del 65 al 100 por ciento en peso de monómeros que tienen una Tg de < 0°C, para formar un jarabe recubrible, seguido por la adición de al menos un monómero que tiene una Tg > 0°C y al menos un monómero u oligómero multifuncional a dicho jarabe y la irradiación adicional de la mezcla para formar un ASP.

20 La patente estadounidense n.º 6,429,235 describe composiciones formadoras de polímeros curables por energía para fabricar adhesivos sensibles a la presión, que incluyen resinas oligoméricas insaturadas y promotores de adhesivos que aumentan la resistencia al desprendimiento de los adhesivos sin reducir la pegajosidad. Las composiciones también incluyen un agente de pegajosidad y varios otros componentes opcionales tales como fotoiniciadores, extensores de cadena, diluyentes reactivos y similares. La patente estadounidense n.º 6,429,235 describe promotores adhesivos que pueden aumentar las propiedades de desprendimiento y cizallamiento.

25 La patente estadounidense n.º 5,900,473 describe adhesivos sensibles a la presión curables por radiación que comprenden el producto de reacción de una mezcla de al menos dos poliésteres hidroxilados que tienen diferentes Tg y al menos un prepolímero funcionalizado con (met)acrilatos, isocianatos y combinaciones de los mismos. La patente estadounidense n.º 5,900,473 también define la Tg de dos poliésteres diferentes. La patente estadounidense n.º 5,900,473 describe un mejor rendimiento al usar dos polioles de poliéster diferentes que al usar un tipo de poliol de poliéster en aplicaciones de ASP extraíbles.

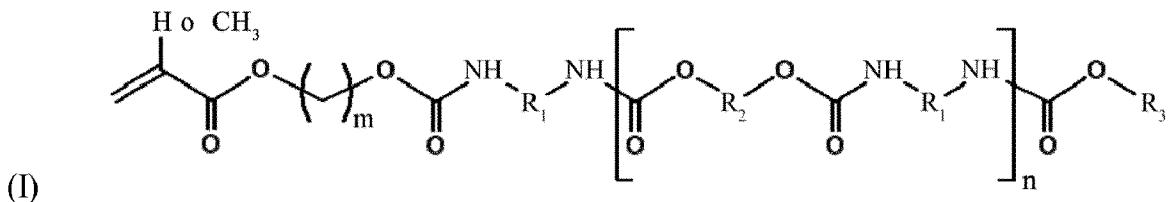
30 Los sistemas de ASP curables por radiación ofrecen muchas ventajas sobre los sistemas de ASP conocidos, como un tiempo de curado rápido, una buena procesabilidad y seguridad para el medio ambiente. Sin embargo, ha sido un gran desafío desarrollar sistemas de ASP curables que aprovechen las ventajas de sus propiedades de alta pegajosidad, altas propiedades de desprendimiento y buenas propiedades de cizallamiento. Por lo tanto, existe la necesidad de sistemas de ASP curables que obtengan tales ventajas.

35 Las realizaciones de los sistemas de ASP curables descritos o las composiciones curables según la presente invención superan al menos algunos de los inconvenientes asociados con los sistemas de ASP conocidos.

La presente invención es tal como se describe en las reivindicaciones 1 a 19.

40 En las realizaciones, se describen sistemas de ASP (lo que significa también: composiciones curables) que comprenden: al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano; al menos un monómero funcional de mono (met)acrilato y al menos una resina conferidora de pegajosidad que tiene una temperatura de reblandecimiento de 80 °C o menos y, opcionalmente, al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en fotoiniciadores, monómeros multifuncionales, agentes humectantes, promotores de adhesión, cargas, modificadores de la reología, agentes tixotrópicos, plastificantes, absorbentes de UV, agentes estabilizadores de UV, dispersantes, antioxidantes, agentes antiestáticos, lubricantes, agentes opacificantes, agentes antiespumantes, agentes reológicos y similares y combinaciones de los mismos.

45 Los sistemas de ASP comprenden a) al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano en un intervalo de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 75 % en peso. En las realizaciones, el al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano comprende una mezcla de al menos dos oligómeros de (met)acrilato de uretano según la fórmula (I) siguiente:



donde $2 \leq n \leq 20$, preferiblemente $3 \leq n \leq 10$ y $2 \leq m \leq 4$; siendo R_1 un radical diisocianato seleccionado del grupo que consiste en alquíleno, cicloalquíleno, aríleno, arilalquíleno y combinaciones de los mismos; siendo R_2 un radical diol seleccionado del grupo que consiste en alquílenos, cicloalquílenos, arilalquílenos y combinaciones de los mismos; al menos uno de los oligómeros de (met)acrilato de uretano tiene R_3 que comprende un resto de $-R_4-OH$ de manera que a) tiene un valor medio de OH de 2 mg de KOH/g a 50 mg de KOH/g y al menos uno de los oligómeros de (met)acrilato de uretano tiene R_3 que comprende un resto de $-R_5-(met)aciloílo$, de manera que el componente a) tiene una funcionalidad numérica promedio de 1,2 a 1,8 (met)acrilatos e incluso más preferiblemente de 1,3 a 1,7 (met)acrilatos; R_4 y R_5 son un radical bivalente seleccionado del grupo que consiste en alquílenos, cicloalquílenos, arilalquílenos y combinaciones de los mismos, y el al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano a) tiene un peso molecular promedio numérico M_n de 2.000 g/mol a 50.000 g/mol.

En las realizaciones, el al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano a) puede derivarse de, es decir, estar hecho de u obtenerse de, poliésteres, poliésteres, policarbonatos, dioles o sus mezclas. En las realizaciones, el al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano puede derivarse de poliésteres que incluyen los poliésteres de policondensación resultantes de la reacción de: 1) polioles y poliácidos carboxílicos y 2) anhídridos y poliésteres resultantes de la polymerización por apertura de anillo de lactonas, como la caprolactona.

En las realizaciones, el al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano a) puede tener un peso molecular M_n de aproximadamente 8.000 g/mol a aproximadamente 25.000 g/mol y un valor medio de OH de aproximadamente 0,01 mg de KOH/g a aproximadamente 100 mg de KOH/g.

En las realizaciones, los sistemas de ASP incluyen al menos un monómero funcional de mono (met)acrilato en un intervalo del 10 al 60 % en peso y se seleccionan del grupo que consiste en acrilato de tetrahidrofurilo alcoxilado, acrilato de isobornilo, acrilato de tetrahidrofurilo, acrilato de caprolactona, acrilato de 2(2-etoxietoxi)etilo, acrilato de 2-fenoxietilo, metacrilato de tetrahidrofurilo, acrilato de isoctilo, acrilato de 2-octilo, acrilato de 2-ethylhexilo y combinaciones de los mismos.

En las realizaciones, los sistemas de ASP incluyen al menos una resina conferidora de pegajosidad en un intervalo del 1 al 50 % en peso y seleccionada del grupo que consiste en Sylvatac® RE 25, Sylvatac® RE 40, Sylvalite® RE 10L, Sylvalite® 80HP (Arizona Chemical), Teckros® HRL y Teckros® RL5 (Teckrez).

En las realizaciones, los sistemas de ASP incluyen al menos un fotoiniciador y son curables con energía radiante, donde el fotoiniciador puede seleccionarse del grupo que consiste en α -hidroxicetonas, fenilgioxilatos, bencildimetilcetales, α -aminocetonas, mono-acilfosfinas, bis-acilfosfinas, óxidos de fosfina, metalocenos y combinaciones de los mismos. En las realizaciones, el al menos un fotoiniciador puede ser 1-hidroxiciclohexil-fenil-cetona.

En las realizaciones, los sistemas de ASP no incluyen ningún iniciador y son curables con energía de haz de electrones. En las realizaciones, los sistemas de ASP incluyen al menos un iniciador y/o acelerador de radicales libres y son curables químicamente. El al menos un iniciador de radicales libres puede comprender un peróxido o hidroperóxido y el acelerador puede comprender aminas terciarias u otros agentes reductores basados en sales metálicas.

En las realizaciones, los sistemas de ASP tienen una temperatura de transición vítreo, T_g , de aproximadamente 20 °C o menos cuando se curan o de aproximadamente 10 °C o menos cuando se curan. La T_g se mide mediante análisis mecánico dinámico a una frecuencia de 1 Hz y una velocidad de calentamiento de 3 °C/min. En las realizaciones, los sistemas de ASP son líquidos a una temperatura de $25^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$ con una viscosidad de 15.000 cP (mPa.s) o menos. En las realizaciones, los sistemas de ASP comprenden menos del 1 % en peso de disolvente y menos del 1 % en peso de agua o están exentos de disolvente y están exentos de agua. En las realizaciones, los sistemas de ASP pueden formar una película o revestimiento.

En las realizaciones, los procedimientos para recubrir sustratos pueden comprender la aplicación de los sistemas de ASP a un sustrato y el curado del adhesivo donde la aplicación comprende aplicar los sistemas de ASP a temperatura ambiente. En las realizaciones, el sustrato puede ser un sustrato de alta energía superficial, tal como un metal o un sustrato de baja energía superficial, tal como plástico. En las realizaciones, los sistemas de ASP pueden aplicarse a un sustrato mediante pulverización, recubrimiento con cuchillo, recubrimiento con rodillo, vertido, recubrimiento por tambor, inmersión y similares y combinaciones de los mismos. En las realizaciones, el curado puede comprender el curado por exposición a uno del grupo que consiste en radiación visible, radiación UV, radiación LED, radiación láser, radiación de haz de electrones, peróxido, acelerador y calor. En las realizaciones, el curado comprende combinaciones de estas técnicas de curado.

En las realizaciones, se puede fabricar o preparar un adhesivo sensible a la presión a partir de los sistemas de ASP descritos en la presente memoria. En las realizaciones, un producto curado puede fabricarse o prepararse a partir de los sistemas de ASP descritos en la presente memoria. En las realizaciones, se pueden usar los sistemas de ASP descritos en la presente memoria en adhesivos, particularmente en adhesivos sensibles a la presión.

En las realizaciones, los sistemas de ASP comprenden a) del 30 al 75 % p/p de al menos un oligómero de uretano con funcionalidad de (met)acrilato como se describe en las reivindicaciones; b) del 1 % al 60 % p/p de al menos un monómero funcional de mono (met)acrilato; c) hasta el 50 % en peso de al menos una resina conferidora de pegajosidad alicíclica con una temperatura de punto de reblandecimiento inferior a 40 °C; d) hasta un 5 % de sistema

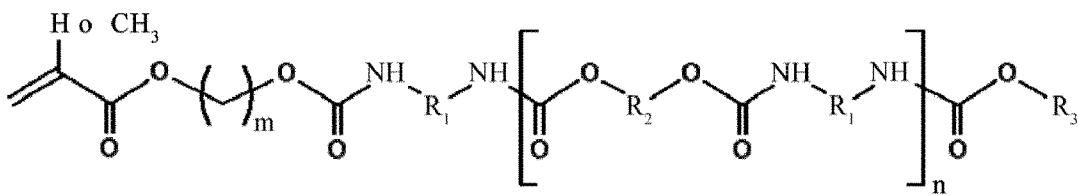
iniciador de radicales libres; e) hasta un 5 % p/p de al menos un monómero de (met)acrilato multifuncional (es decir, con una funcionalidad de al menos 2) y f) hasta un 3 % p/p de otros aditivos.

Algunas realizaciones de los sistemas de ASP descritos en la presente memoria están adaptadas para formar recubrimientos o películas lisos y uniformes sin la aplicación de calor, por lo que los recubrimientos o películas tienen propiedades ventajosas con respecto a la resistencia al desprendimiento, la pegajosidad y la resistencia al cizallamiento. Las realizaciones de los sistemas de ASP descritos en la presente memoria pueden usarse como cintas adhesivas, láminas adhesivas o aerosoles adhesivos y pueden encontrar otro empleo en el envasado y etiquetado de productos, la construcción y la medicina.

Los sistemas de ASP descritos en la presente memoria comprenden al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano, al menos un monómero funcional de mono (met)acrilato y al menos una resina conferidora de pegajosidad. En las realizaciones, el a) al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano, el b) al menos un monómero funcional de mono (met)acrilato y la c) al menos una resina conferidora de pegajosidad constituyen el 100 % en peso de los sistemas de ASP descritos en la presente memoria. Los sistemas de ASP también pueden comprender opcionalmente otros aditivos, tales como un aditivo seleccionado del grupo que consiste en fotoiniciadores, monómeros multifuncionales, agentes humectantes, promotores de adhesión, cargas, modificadores de la reología, agentes tixotrópicos, plastificantes, absorbentes de UV, agentes estabilizadores de UV, dispersantes, antioxidantes, agentes antiestáticos, lubricantes, agentes opacificantes, agentes antiespumantes, agentes reológicos y similares y combinaciones de los mismos.

I - Oligómero de (met)acrilato de uretano a)

Los sistemas de ASP descritos en la presente memoria comprenden al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano. En las realizaciones, el al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano comprende una mezcla de al menos dos oligómeros de (met)acrilato de uretano con cadenas seleccionadas terminadas en dos grupos (met)aciloílo y/o cadenas seleccionadas terminadas en un grupo (met)aciloílo y un grupo OH libre. En las realizaciones, el al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano comprende un (met)acrilato de uretano según la fórmula (I):



En las realizaciones, el al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano puede ser un oligómero de uretano de base biológica. En las realizaciones, el al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano puede derivarse de poliéteres, poliésteres, policarbonatos, polibutadienos, dioles o de sus mezclas. En las realizaciones, el al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano puede derivarse de poliésteres que incluyen poliésteres de policondensación resultantes de la reacción de: 1) polioles y poliácidos carboxílicos y 2) anhídridos y poliésteres resultantes de la polymerización por apertura de anillo de lactonas, como la caprolactona.

En las realizaciones, el al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano tiene un valor n (por ejemplo, el número de unidades de repetición de uretano) de 2 a 20 o de 3 a 10 o de 3 a 5. Preferiblemente, m (por ejemplo, el número de unidades de repetición de metileno) puede tener un valor de 2 a 4. El al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano puede tener una cadena principal que comprende grupos OH libres, donde un valor medio de OH es de 2 mg de KOH/g a 50 mg de KOH/g o de aproximadamente 3 mg de KOH/g a aproximadamente 10 mg de KOH/g.

El al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano tiene una funcionalidad numérica promedio, en (met)acrilatos, de 1,2 a 1,8 (met)acrilatos o de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 1,7 (met)acrilatos. En algunos casos, la funcionalidad numérica promedio con respecto a los grupos (met)aciloílo terminales significa que el complemento de 2 de la funcionalidad global corresponde a la funcionalidad media del grupo OH.

En las realizaciones, R₁ puede ser un radical diisocianato seleccionado del grupo que consiste en alquieno, cicloalquieno, arileno, arilalquieno y combinaciones de los mismos; R₂ puede ser un radical diol seleccionado del grupo que consiste en alquienos, cicloalquienos, arilalquienos y combinaciones de los mismos; al menos uno de los oligómeros de (met)acrilato de uretano tiene R₃ que comprende un resto de -R₄-OH de manera que el componente a) tiene un valor medio de OH de 2 mg de KOH/g a 50 mg de KOH/g y al menos uno de los oligómeros de (met)acrilato de uretano tiene R₃ que comprende un resto de -R₅-(met)aciloílo; siendo R₄ y R₅ un radical bivalente seleccionado del grupo que consiste en alquienos, cicloalquienos, arilalquienos y combinaciones de los mismos.

El al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano tiene un peso molecular de 2.000 g/mol a 50.000 g/mol y preferiblemente entre aproximadamente 5.000 g/mol y aproximadamente 25.000 g/mol. El al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano está presente en la composición adhesiva entre el 30 % y el 75 % en peso o entre aproximadamente el 40 % y aproximadamente el 60 % en peso.

II - Monómero Funcional de Mono (met)acrilato b)

El al menos un monómero funcional de mono (met)acrilato está presente en la composición en una proporción del 10 % al 60 % en peso o de aproximadamente el 20 % a aproximadamente el 40 % en peso.

En las realizaciones, el al menos un monómero funcional de mono (met)acrilato puede seleccionarse del grupo que consiste en acrilato de tetrahidrofurfurol alcoxilado (SR611), acrilato de isobornilo (SR506), acrilato de tetrahidrofurfurol (SR285), acrilato de caprolactona (SR495B), acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo (SR256), acrilato de 2-fenoxietilo (SR339), metacrilato de tetrahidrofurfurol (SR203), acrilato de isoctilo (SR440), acrilato de 2-octilo, acrilato de 2-ethylhexilo y combinaciones de los mismos.

III - Resina conferidora de pegajosidad c)

En las realizaciones, la al menos una resina conferidora de pegajosidad puede comprender una resina de hidrocarburo C₄ hidrogenado (por ejemplo, a base de piperíleno) o ésteres de colofonia hidrogenados o no hidrogenados, que incluyen los modificados con ésteres de colofonia de anhídrido maleico. En las realizaciones, la al menos una resina conferidora de pegajosidad está hidrogenada. En las realizaciones, la al menos una resina conferidora de pegajosidad tiene una temperatura de reblandecimiento de 80 °C o menos. La al menos una resina conferidora de pegajosidad está presente en la composición adhesiva entre el 1 % y el 50 % en peso o entre aproximadamente el 2 % y aproximadamente el 35 % en peso o entre aproximadamente el 3 % y aproximadamente el 25 % en peso o entre aproximadamente el 4 % y aproximadamente el 15 % en peso o entre aproximadamente el 5 % y aproximadamente el 10 % en peso.

En las realizaciones, la al menos una resina conferidora de pegajosidad puede seleccionarse del grupo que consiste en Sylvatac® RE 25, Sylvatac® RE 40, Sylvalite® RE 10L, Sylvalite® 80HP (Arizona Chemical), Teckros® HRL y Teckros® RL5 (Teckrez).

IV - Otros aditivos

En las realizaciones, los sistemas de ASP también pueden comprender opcionalmente otros aditivos, tales como uno o más fotoiniciadores, monómeros multifuncionales, agentes humectantes, promotores de adhesión, cargas, modificadores de la reología, agentes tixotrópicos, plastificantes, absorbentes de UV, agentes estabilizadores de UV, dispersantes, antioxidantes, agentes antiestáticos, lubricantes, agentes opacificantes, agentes antiespumantes, agentes reológicos y similares y combinaciones de los mismos.

En las realizaciones, se pueden incluir opcionalmente en las composiciones cantidades suficientes de un sistema iniciador que comprenda al menos un fotoiniciador para hacer que las composiciones sean curables con energía radiante, tal como la luz UV. Preferiblemente, las composiciones pueden incluir de aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 20 % en peso del sistema iniciador, preferiblemente de aproximadamente el 2 % a aproximadamente el 15 % en peso. Los fotoiniciadores adecuados para su uso en las composiciones descritas en la presente memoria pueden incluir compuestos seleccionados del grupo que consiste en α-hidroxicetonas, fenilgioxilatos, bencildimetilcetales, α-aminocetonas, mono-acilfosfinas, bis-acilfosfinas, óxidos de fosfina, metalocenos y combinaciones de los mismos. En las realizaciones, el al menos un fotoiniciador puede ser 1-hidroxiciclohexil-fenil-cetona.

En las realizaciones, las composiciones descritas en la presente memoria no comprenden ningún iniciador y se vuelven curables con la energía del haz de electrones.

En las realizaciones, en las composiciones pueden incluirse opcionalmente cantidades suficientes de un sistema iniciador que comprende al menos un iniciador de radicales libres y/o un acelerador para hacer que las composiciones sean químicamente curables. Preferiblemente, las composiciones pueden incluir de aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 20 % en peso del sistema iniciador, preferiblemente de aproximadamente el 2 % a aproximadamente el 15 % en peso. Los iniciadores de radicales libres adecuados para su uso en las composiciones descritas en la presente memoria pueden incluir peróxidos e hidroperóxidos y los aceleradores adecuados pueden incluir aminas terciarias u otros agentes reductores basados en sales metálicas. Dicho curado químico también puede tener lugar a temperaturas más bajas cuando se usan aceleradores.

En las realizaciones, se pueden incluir opcionalmente cantidades suficientes de al menos un monómero multifuncional y/o agente humectante en la composición. Dichos aditivos pueden estar presentes en las composiciones descritas en la presente memoria de aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 20 % en peso o de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 10 % en peso.

En las realizaciones, los sistemas de ASP no contienen promotores de adhesión y están exentos de promotores de adhesión, ya que los propios sistemas poseen suficientes propiedades de adhesión.

En las realizaciones, las composiciones comprenden menos del 5 % en peso de disolvente y menos del 5 % en peso de agua o menos del 3 % en peso de disolvente y menos del 3 % en peso de agua o menos del 1 % en peso de disolvente y menos del 1 % en peso de agua o menos del 0,5 % en peso de disolvente y menos del 0,5 % en peso de

agua. Preferiblemente, las composiciones no comprenden ningún disolvente y no comprenden agua. Los disolventes pueden ser disolventes no reactivos que incluyen cetonas tales como acetona o metiletilcetona, acetatos de alquilo tales como acetato de etilo o acetato de butilo, alcoholes tales como alcohol isopropílico y etanol, alcanos tales como hexano, alquenos tales como tolueno y combinaciones de los mismos. Por disolventes no reactivos se entiende disolventes que están saturados y no están disponibles para participar en la polimerización.

En las realizaciones, los sistemas de ASP tienen una temperatura de transición vítreo, T_g , de aproximadamente 20 °C o menos cuando se curan o de aproximadamente 10 °C o menos cuando se curan o de aproximadamente 0 °C o menos cuando se curan y pueden oscilar de aproximadamente 20 °C a aproximadamente -30 °C cuando se curan. Las temperaturas de transición vítreo pueden determinarse mediante el procedimiento DMA con una velocidad de barrido de 3 °C por minuto.

Un objeto de la presente invención se refiere a una composición curable que comprende:

- a) del 30 % en peso al 75 % en peso, preferiblemente del 40 % en peso al 60 % en peso de al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano que tiene un peso molecular medio numérico M_n (medido mediante GPC) de 2.000 g/mol a 50.000 g/mol, preferiblemente de 5.000 g/mol a 25.000 g/mol;
- b) del 10 % en peso al 60 % en peso, preferiblemente del 20 % en peso a aproximadamente el 40 % en peso de al menos un monómero funcional de mono (met)acrilato;
- c) del 1 % en peso al 50 % en peso, preferiblemente del 2 % en peso al 35 % en peso de al menos una resina conferidora de pegajosidad; y opcionalmente
- d) hasta un 5 % en peso de al menos un sistema iniciador;
- e) hasta un 5 % en peso de al menos un monómero multifuncional;
- f) hasta un 3 % en peso de al menos un agente humectante; y
- g) otros aditivos

siendo la suma del % de a) + b) + c) + d) + e) + f) + g) del 100 %,

donde al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano tiene un valor medio de OH de 2 mg de KOH/g a 50 mg de KOH/g y un promedio en términos de funcionalidad numérica de 1,2 a 1,8 (met)acrilatos.

El componente d) está presente más en particular y dicho d) al menos un sistema iniciador comprende al menos un fotoiniciador, seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en α -hidroxicetonas, fenilglioxilatos, bencildimeticetales, α -aminocetonas, monoacilfosfinas, bis-acilfosfinas, óxidos de fosfina y metalocenos y combinaciones de los mismos, y es preferiblemente 1-hidroxi-ciclohexil-fenil cetona.

Más en particular, los componentes a) + b) + c) son iguales al 100 % en peso de dicha composición curable, cuya composición comprende solo los componentes a), b) y c).

Dicha composición curable puede tener una temperatura de transición vítreo (T_g) de 20 °C o menos cuando se cura, preferiblemente de 0 °C o menos cuando se cura (T_g medida mediante experimentos de análisis mecánico dinámico a una frecuencia de 1 Hz y una velocidad de calentamiento de 3 °C/min) o dicha composición puede ser líquida a una temperatura de 25 °C ± 2 °C y, más en particular, dicha composición comprende menos del 1 % en peso de disolvente no reactivo y menos del 1 % en peso de agua, estando preferiblemente la composición exenta de disolvente no reactivo y exenta de agua.

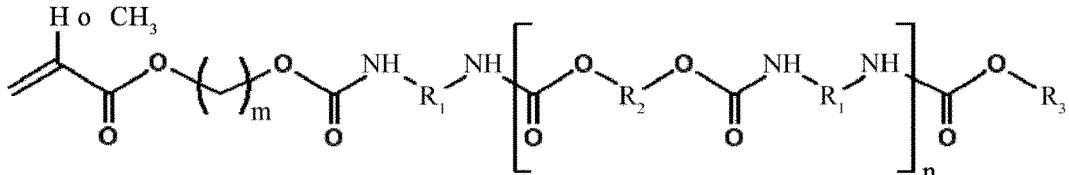
Dichos otros aditivos h) pueden seleccionarse del grupo que consiste en agentes mateantes, colorantes, tintes, pigmentos, promotores de adhesión, cargas, modificadores de la reología, agentes tixotrópicos, plastificantes, absorbentes de UV, agentes estabilizadores de UV, dispersantes, antioxidantes, agentes antiestáticos, lubricantes, agentes opacificantes, agentes antiespumantes, agentes reológicos y combinaciones de los mismos.

Dicha resina conferidora de pegajosidad c) tiene preferiblemente una temperatura de reblandecimiento de 80 °C o menos medida mediante el procedimiento de anillo y bola (como la norma ASTM D6493). Más en particular, dicha resina c) se selecciona del grupo que consiste en resinas de hidrocarburos a base de piperileno que pueden ser ésteres de colofonia hidrogenados e hidrogenados o no hidrogenados, modificados por ésteres de colofonia de anhídrido maleico, preferiblemente la c) al menos una resina conferidora de pegajosidad está hidrogenada.

Preferiblemente, dicho componente b) al menos un monómero funcional de mono (met)acrilato se selecciona del grupo que consiste en acrilato de tetrahidrofurilo alcoxilado, acrilato de isobornilo, acrilato de tetrahidrofurilo, acrilato de caprolactona, acrilato de 2(2-etoxietoxi) etilo, acrilato de 2-fenoxietilo, metacrilato de tetrahidrofurilo, acrilato de isoctilo, acrilato de 2-octilo, acrilato de 2-ethylhexilo y combinaciones de los mismos y más preferiblemente es acrilato de tetrahidrofurilo alcoxilado y/o acrilato de isobornilo.

Más preferiblemente, dicho componente a) de al menos un (met)acrilato de uretano comprende una mezcla de al menos dos oligómeros de (met)acrilato de uretano según la fórmula (I):

(I)



donde $2 \leq n \leq 20$, preferiblemente $3 \leq n \leq 10$ y $2 \leq m \leq 4$;

5 siendo R_1 un radical diisocianato seleccionado del grupo que consiste en alquíleno, cicloalquíleno, aríleno, arilalquíleno y combinaciones de los mismos;

siendo R_2 un radical diol seleccionado del grupo que consiste en alquílenos, cicloalquílenos y arilalquílenos;

10 al menos uno de los oligómeros de (met)acrilato de uretano tiene R_3 que comprende un resto de $-R_4-OH$ de manera que el componente a) tiene un valor medio de OH de 2 mg de KOH/g a 50 mg de KOH/g, preferiblemente de 3 mg de KOH/g a 10 mg de KOH/g y al menos uno de los oligómeros de (met)acrilato de uretano tiene R_3 , que comprende un resto de $-R_5-(met)aciloílo$ de manera que el componente a) tiene una funcionalidad numérica promedio de 1,2 a 1,8 (met)acrilatos, preferiblemente de 1,3 a 1,7 (met)acrilatos; y

siendo R_4 y R_5 un radical bivalente seleccionado del grupo que consiste en alquílenos, cicloalquílenos y arilalquílenos.

15 Preferiblemente, dicha composición curable según la invención es una composición curable adhesiva y, más en particular, una composición curable adhesiva sensible a la presión.

La invención cubre también una película que se forma curando una composición curable tal como se definió anteriormente según la presente invención.

Otro objeto de la invención se refiere a un procedimiento de recubrimiento de un sustrato que comprende:

- 20 - aplicar la composición curable tal como se definió anteriormente según la invención a un sustrato y a continuación
- curar de dicha composición curable.

Dicho curado comprende preferiblemente el curado por exposición a uno del grupo que consiste en radiación visible, radiación UV, radiación LED, radiación láser, radiación de haz de electrones, peróxido, peróxido y un acelerador, calor y combinaciones de los mismos, más preferiblemente mediante exposición a radiación UV y/o visible.

25 Dicha aplicación comprende la aplicación mediante pulverización, recubrimiento con cuchilla, recubrimiento con rodillo, fundición, recubrimiento en tambor, inmersión y combinaciones de los mismos.

Otro objeto de la invención se refiere a una composición curada, que se obtiene mediante el curado de una composición curable tal como se definió anteriormente según la presente invención.

30 Preferiblemente, dicha composición curada es una composición adhesiva curada. Dicha composición curada también puede ser una composición de revestimiento curada.

Un objeto más específico de la presente invención es una composición adhesiva curada que se obtiene curando una composición curable tal como se definió anteriormente según la presente invención, cuyo adhesivo curado es preferiblemente un adhesivo sensible a la presión en forma de una cinta adhesiva, una lámina adhesiva, un aerosol adhesivo, un paquete de producto, una etiqueta de producto, un artículo de construcción o un producto médico y, más en particular, dicho adhesivo sensible a la presión es para aplicaciones de envasado, etiquetado, construcción, fabricación de modelos, medicina y construcción.

La invención también cubre el empleo de la composición curable de la presente invención en adhesivos y preferiblemente en adhesivos sensibles a la presión.

40 Otro objeto de la invención se refiere a un producto final que es un adhesivo sensible a la presión, producido usando una composición curable tal como se definió anteriormente según la presente invención.

En las realizaciones, dichas composiciones curables son líquidas a una temperatura de $25^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$ con una viscosidad inferior a 15.000 mPa.s (cPs) o inferior a 12.500 mPa.s (cPs) o inferior a 10.000 mPa.s (cPs). Dichas características de viscosidad facilitan la dispersión de la composición sobre un sustrato para la formación de película.

5

Las composiciones se pueden aplicar a un sustrato de cualquier manera convencional conocida, por ejemplo, mediante pulverización, recubrimiento con cuchilla, recubrimiento con rodillo, fundición, recubrimiento en tambor, inmersión y similares y combinaciones de los mismos. También se puede usar la aplicación indirecta a un sustrato mediante un procedimiento de transferencia. El sustrato puede ser cualquier sustrato comercialmente relevante, tal como un sustrato de alta energía superficial o un sustrato de baja energía superficial, tal como un sustrato metálico o un sustrato de plástico, respectivamente. Los sustratos pueden comprender acero inoxidable, papel, cartón, vidrio, poliolefinas, PET, PVC, PMMA, PC, materiales compuestos y madera.

10

15

20

25

En las realizaciones, los procedimientos para preparar una película adhesiva sensible a la presión a partir de las composiciones descritas en la presente memoria pueden comprender el recubrimiento de la composición sobre un sustrato y el curado de la composición. El recubrimiento puede tener lugar a temperatura ambiente o cerca de la temperatura ambiente (tal como en el intervalo de 10 a 35 °C). En las realizaciones, y una vez que una capa de las composiciones adhesivas sensibles a la presión descritas en la presente memoria se ha aplicado a un sustrato, la capa puede curarse. El curado puede llevarse a cabo por al menos tres vías: 1) curado con un fotoiniciador usando energía radiante (como luz UV, luz visible y/o luz LED); 2) curado sin ningún iniciador usando energía de haz de electrones y 3) curado con productos químicos (como peróxidos, hidroperóxidos) a baja temperatura con un acelerador (como aminas terciarias u otro reductor a base de sales metálicas).

20

25

La capa de las composiciones adhesivas sensibles a la presión descritas en la presente memoria puede exponerse a energía durante un tiempo eficaz para provocar la reticulación del al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano y el al menos un monómero funcional de mono (met)acrilato para curar las composiciones aplicadas. La intensidad y/o la longitud de onda se pueden ajustar según se desee para lograr el grado de curado deseado. El período de tiempo de exposición no está particularmente limitado, siempre que el período de tiempo sea efectivo para curar las composiciones en una película de ASP sólida. Los tiempos de exposición a la energía para provocar una reticulación suficiente no están limitados en particular y pueden ser de al menos aproximadamente 5 segundos o al menos aproximadamente 30 segundos o al menos aproximadamente 1 minuto o al menos aproximadamente 5 minutos o al menos aproximadamente 10 minutos.

Los siguientes parámetros definidos en la presente invención se determinan de la siguiente manera:

30

35

40

45

- Tg: mediante análisis mecánico dinámico a una frecuencia de 1 Hz y una velocidad de calentamiento de 3 °C/min
- Valores de Mn: mediante GPC convencional, tal como se describe más adelante con más detalle.

El peso molecular Mn y la polidispersidad Pm/Mn se determinan mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) convencional. Se disolvió una pequeña muestra en tetrahidrofurano (THF) y se inyectó en un cromatógrafo de líquidos (serie Agilent 1100) equipado con columnas de GPC HP PLgel® (5 um, 100 A, 250 × 4,6 mm; Minimix-E de 3 um, 250 × 4,6 mm y Minimix-D de 5 um, 250 × 4,6 mm). Los componentes de la muestra se separaron mediante las columnas de GPC según sus tamaños moleculares en solución. Los componentes se detectaron mediante un detector de índice de refracción Hewlett-Packard 1047A® y se registraron mediante el software Agilent HPLC Chemstation® y Polymer Laboratories GPC. Se usaron patrones de poliestireno de peso molecular conocido y capacidad de dispersión estrecha para generar una curva de calibrado.

- El valor de OH se determina mediante el dispositivo de autotitulación Radiometer TitrLab® TM865. Se disuelve una muestra de 4-5 gramos en 25 ml de tetrahidrofurano (THF), después se añadieron volumétricamente 25 ml de reactivo de isocianato de p-toluenosulfonilo (TSI) y se agitó durante 10 minutos. La muestra se tituló a continuación con hidróxido de tetrabutilamonio con una concentración de 0,25 M. El dispositivo de autotitulación indica los resultados en mg de KOH/g.
- El promedio de funcionalidad numérica de (met)acrilato de a) es la funcionalidad teórica calculada.
- Punto de reblandecimiento de la resina conferidora de pegajosidad c): mediante el procedimiento estándar de anillo y bola, como la norma ASTM D6493 que se usa actualmente para resinas conferidoras de pegajosidad de hidrocarburos y ésteres de colofonia.

Ejemplos

La Tabla 1 proporciona las características estructurales del oligómero según a) (por ejemplo, acrilato de uretano y poliéster alifático 1, "oligómero 1") de los Ejemplos 1-4 de las composiciones descritas en la presente memoria. El oligómero tiene un promedio teórico de funcionalidad numérica de 1,6; un mg de KOH/g experimental de 5,18; un peso molecular (Pm GPC) de 22.339 g/mol; un peso molecular promedio numérico (Mn GPC) de 9.189 g/mol y un peso molecular equivalente por acrilato de 5.743. En las composiciones, n en la fórmula (I) anterior es 4.

Tabla 1. Características estructurales del oligómero usado en los Ejemplos 1-4

Ejemplo	Funcionalidad teórica	OH# experimental (mg de KOH/g)	Mn GPC	Pm GPC	n	Mn equivalente por acrilato
Oligómero 1	1,6	5,18	9.189	22.339	4	5.743

Los ingredientes y sus proporciones (en % en peso) para los Ejemplos 1-4 se proporcionan a continuación en las Tablas 2-5, respectivamente, junto con las propiedades de desprendimiento, pegajosidad y cizallamiento correspondientes para cada uno de los Ejemplos 1-4. En las realizaciones, los oligómeros (p. ej., acrilatos de uretano) pueden estar contenidos en las composiciones en un intervalo de % en peso de aproximadamente el 40 % al 60 %. En las realizaciones, el al menos un monómero funcional de mono (met)acrilato puede estar contenido en las composiciones en un intervalo de % en peso de aproximadamente el 15 % al 40 %. En las realizaciones, la resina conferidora de pegajosidad puede estar contenida en las composiciones en un intervalo de % en peso de aproximadamente el 5 % al 35 %. En las realizaciones, el fotoiniciador puede estar contenido en las composiciones en un intervalo de % en peso de aproximadamente el 2 % al 3 %.

Ejemplo 1

Tabla 2 Ingredientes y propiedades del Ejemplo 1

Composición adhesiva

Ingrediente	Cantidad (%)
a) Oligómero 1 (a)	58,20
b) Acrilato de tetrahidrofurfurolo alcoxilado (b)	35,90
d) Irgacure® 2022 (d)	2,90
c) Teckros® HRL (resina conferidora de pegajosidad c)	3,00

Propiedades adhesivas

Ensayo	Rendimiento
180 Peel sobre acero inoxidable	1,08 N/mm (6,14 lb/in)
180 Peel sobre polipropileno	1,06 N/mm (6,05 lb/in)
Pegajosidad de sonda	612 g (1,35 lb)
Cizalla (1" x 1", 1 kg)	33 h

Ejemplo 2

Tabla 3. Ingredientes y propiedades del Ejemplo 2

Composición adhesiva	
Ingrediente	Cantidad (%)
a) Oligómero 1 (a)	58,20
b) Acrilato de tetrahidrofurfurol alcoxilado (b)	21,34
b) SR506A	14,55
d) Irgacure® 2022 (d)	2,91
e) Sylvatac® RE25 (c)	3,00

Propiedades adhesivas	
Ensayo	Rendimiento
180 Peel sobre acero inoxidable	0,72 N/mm (4,12 lb/in)
180 Peel sobre polipropileno	0,83 N/mm (4,76 lb/in)
Pegajosidad de sonda	454 g (1,86 lb)
Cizalla (1"×1", 1 kg)	82 h

Ejemplo 3

5

Tabla 4. Ingredientes y propiedades del Ejemplo 3

Composición adhesiva	
Ingrediente	Cantidad (%)
a) Oligómero 1 (a)	42,00
b) Acrilato de tetrahidrofurfurol alcoxilado (b)	15,40
b) SR506A	10,50
d) Irgacure® 2022 (d)	2,10
c) Sylvatac® RE40 (c)	30,00

Propiedades adhesivas	
Ensayo	Rendimiento
180 Peel sobre acero inoxidable	1,12 N/mm (6,41 lb/in)
180 Peel sobre polipropileno	1,10 N/mm (6,29 lb/in)
Pegajosidad de sonda	789 g (1,74 lb)
Cizalla (1"×1", 1 kg)	29 h

Ejemplo 4

Tabla 5. Ingredientes y propiedades del Ejemplo 4

Composición adhesiva	
Ingrediente	Cantidad (%)
a) Oligómero 1 (a)	45,00
b) Acrilato de tetrahidrofurfuro alcoxilado (b)	16,50
b) SR506A	11,25
d) Irgacure® 2022 (d)	2,25
c) Sylvatac® RE40 (c)	25,00

Propiedades adhesivas	
Ensayo	Rendimiento
180 Peel sobre acero inoxidable	0,96 N/mm (5,5 lb/in)
180 Peel sobre polipropileno	1,30 N/mm (7,41 lb/in)
Pegajosidad de sonda	826 g (1,82 lb)
Cizalla (1"×1", 1 kg)	31 h

5 Los siguientes procedimientos de preparación y ensayo de muestras se usaron para evaluar el rendimiento de las películas preparadas a partir de las composiciones según los Ejemplos 1-4. Los pesos moleculares medios numéricos se determinaron mediante GPC usando poliestireno como patrón. Las composiciones adhesivas sensibles a la presión de los Ejemplos 1-4 se fundieron usando una reducción cuadrada directamente sobre la superficie de una película de tereftalato de polietileno (PET) de 0,058 mm (2 milésimas de pulgada). Las composiciones adhesivas sensibles a la presión de los Ejemplos 1-4 se curaron con luz UV usando una lámpara de vapor de mercurio de 15,7 vatios/mm (400 vatios/pulgada) con una energía de curado de aproximadamente 1 MJ/cm². Las composiciones adhesivas sensibles a la presión de los Ejemplos 1-4 se laminaron después sobre un revestimiento desprendible. Se cortaron tiras de 25,4 mm (una pulgada) para el ensayo. Las muestras para el ensayo de adhesión por desprendimiento a 180° se prepararon aplicando una tira de 25,4 mm (1 pulgada) de las muestras a un panel estándar de acero inoxidable o polipropileno usando un rodillo automático de 2 kg (4,5 lb). Las muestras laminadas se dejaron reposar durante 3 días a 22,2 °C (72 °F) y una humedad del 50 % antes del ensayo. La resistencia al desprendimiento se midió según la norma ASTM-D903-98 en un ángulo de 180° y una velocidad de 304,8 mm/min (12 pulgadas/min). La pegajosidad se midió según la norma ASTM-D2979-95 usando un dispositivo de ensayo de pegajosidad con sonda PT-500 de ChemInstruments. Se usaron 645,16 mm² (una pulgada cuadrada) de muestras para el ensayo de pegajosidad de la sonda. La adhesión al cizallamiento se midió según la norma ASTM 4498-95. Se usó una muestra adhesiva con 25,4 mm (1 pulgada) de anchura y 76,2 mm (3 pulgadas) de longitud para el ensayo de cizallamiento. Se aplicaron 645,16 mm² (una pulgada cuadrada) de adhesivo al panel de acero inoxidable y después se dejó reposar durante 1 hora antes del ensayo. A continuación, se aplicó 1 kg de peso. Se registró el tiempo en que la muestra falló y el peso disminuyó.

25 Como puede verse, las composiciones adhesivas sensibles a la presión de los Ejemplos 1-4 produjeron películas que mostraron buenas propiedades de desprendimiento en sustratos de acero inoxidable y polipropileno. Para los sustratos de acero inoxidable, la resistencia al desprendimiento de las películas de las composiciones adhesivas sensibles a la presión de los Ejemplos 1-4 osciló entre aproximadamente 0,70 N/mm (4,0 lb/in) y aproximadamente 1,14 N/mm (6,5 lb/in). Para los sustratos de polipropileno, la resistencia al desprendimiento de las películas de las composiciones adhesivas sensibles a la presión de los Ejemplos 1-4 osciló entre aproximadamente 0,83 N/mm (4,75 lb/in) y aproximadamente 1,31 N/mm (7,50 lb/in). Como también se puede observar, las composiciones adhesivas sensibles a la presión de los Ejemplos 1-4 produjeron películas que demuestran buenas propiedades de pegajosidad. La pegajosidad de las películas de las composiciones adhesivas sensibles a la presión de los Ejemplos 1-4 osciló entre aproximadamente 0,30 N/mm² (44 lb/in²) y aproximadamente 0,42 N/mm² (61 lb/in²). Como también se puede observar, las composiciones adhesivas sensibles a la presión de los Ejemplos 1-4 produjeron películas que

demuestran buenas propiedades de cizallamiento. El tiempo que tardó en caer el peso de 1 kg fue de aproximadamente 30 horas a aproximadamente 82 horas para las películas de las composiciones adhesivas sensibles a la presión de los Ejemplos 1-4.

Ejemplo comparativo

5 La Tabla 6 proporciona las características estructurales del oligómero (por ejemplo, acrilato de uretano y poliéster 2, "oligómero 2") del Ejemplo comparativo 1. El oligómero es un acrilato de uretano difuncional sin grupos OH libres en la cadena principal.

Tabla 6. Características estructurales del oligómero usado para el Ejemplo comparativo 1

Ejemplo comparativo 1	Funcionalidad teórica	OH# experimental (mg de KOH/g)	Mn GPC	Pm GPC
Oligómero 2	2,0	0,0	5.803	11.837

10 El oligómero tiene un promedio teórico en funcionalidad numérica de 2; un peso molecular (Pm GPC) de 11.837 g/mol y un peso molecular promedio numérico (Mn GPC) de 5.803 g/mol.

15 El Ejemplo comparativo 1 incluye cantidades similares (por ejemplo, valores de % en peso) de oligómeros, monómeros funcionales de (met)acrilato y resinas conferidoras de pegajosidad a las de los Ejemplos 1-4. La Tabla 7 enumera los ingredientes y sus valores de % en peso (% en peso), junto con las propiedades, para el Ejemplo comparativo 1. El oligómero (por ejemplo, el oligómero 2 de acrilato de uretano) está contenido en la composición en un % en peso del 45 %. Al menos un monómero funcional de (met)acrilato está contenido en la composición en un % en peso de aproximadamente el 28 % en peso. La resina conferidora de pegajosidad está contenida en la composición en un % en peso del 25 %. El fotoiniciador está contenido en la composición en un % en peso del 2,25 %.

Tabla 7. Ingredientes y propiedades del Ejemplo comparativo 1

Composición adhesiva	
Ingrediente	Cantidad (%)
Oligómero 2 de acrilato de uretano	45,00
SR611	16,50
SR506A	11,25
Irgacure® 2022	2,25
Sylvatac® RE40	25,00
Propiedades adhesivas	
Ensayo	Propiedades adhesivas
180 Peel sobre acero inoxidable	0,57 N/mm (3,28 lb/in)
180 Peel sobre polipropileno	0,48 N/mm (2,73 lb/in)
Pegajosidad de sonda	1,07 kg (2,35 lb)
Cizalla (1"×1", 1 kg)	30 h

20

Los procedimientos de preparación y ensayo de la muestra que se usaron para evaluar el rendimiento de las películas preparadas a partir de la composición según el Ejemplo comparativo 1 fueron los mismos que los descritos anteriormente para los Ejemplos 1-4. La composición adhesiva sensible a la presión del Ejemplo comparativo 1 produjo una película que no funcionó tan bien como las películas producidas a partir de las composiciones de los Ejemplos 1-4, particularmente con respecto a la resistencia al desprendimiento y la pegajosidad. Para los sustratos de acero inoxidable, la resistencia al desprendimiento de la película de la composición adhesiva sensible a la presión del Ejemplo comparativo 1 fue de aproximadamente 0,58 N/mm (3,3 lb/in), mientras que para los Ejemplos 1-4 la resistencia al desprendimiento osciló entre aproximadamente 0,70 N/mm (4,0 lb/in) y aproximadamente 1,14 N/mm (6,5 lb/in). Para los sustratos de polipropileno, la resistencia al desprendimiento de la película de la composición adhesiva sensible a la presión del Ejemplo comparativo 1 fue de aproximadamente 0,47 N/mm (2,7 lb/in), mientras que para los Ejemplos 1-4

25

30

la resistencia al desprendimiento osciló entre aproximadamente 0,83 N/mm (4,75 lb/in) y aproximadamente 1,31 N/mm (7,50 lb/in). Con respecto a la pegajosidad, la pegajosidad de la sonda de la película de la composición adhesiva sensible a la presión del Ejemplo comparativo 1 fue de 612 g (1,35 lb), mientras que para los Ejemplos 1-4 la pegajosidad de la sonda osciló entre aproximadamente 612 g (1,35 lb) y aproximadamente 853 g (1,88 lb).

- 5 Cuando en esta memoria descriptiva se usa la palabra "aproximadamente" en relación con un valor numérico, se pretende que el valor numérico asociado incluya una tolerancia de $\pm 10\%$ en torno al valor numérico indicado. Por otra parte, cuando se hace referencia a los porcentajes en esta memoria descriptiva, se pretende que esos porcentajes se basen en el peso, es decir, en los porcentajes en peso.

10 Ahora será evidente que en la presente memoria descriptiva se ha descrito un sistema de ASP nuevo, mejorado y no obvio con suficiente particularidad como para que lo entienda un experto en la materia.

REIVINDICACIONES

1. Una composición curable, que comprende:

- 5 a) del 30 % en peso al 75 % en peso, preferiblemente del 40 % en peso al 60 % en peso de al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano que tiene un peso molecular medio numérico Mn medido mediante GPC de 2.000 g/mol a 50.000 g/mol, preferiblemente de 5.000 g/mol a 25.000 g/mol;
- 10 b) del 10 % en peso al 60 % en peso, preferiblemente del 20 % en peso al 40 % en peso de al menos un monómero funcional de mono (met)acrilato;
- c) del 1 % en peso al 50 % en peso, preferiblemente del 2 % en peso al 35 % en peso de al menos una resina conferidora de pegajosidad; y
- d) hasta un 5 % en peso de al menos un sistema iniciador;
- e) hasta un 5 % en peso de al menos un monómero multifuncional;
- f) hasta un 3 % en peso de al menos un agente humectante; y
- g) opcionalmente, otros aditivos.

siendo la suma del % de a) + b) + c) + d) + e) + f) + g) del 100 %

15 donde al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano tiene un valor medio de OH de 2 mg de KOH/g a 50 mg de KOH/g, determinándose el valor medio de OH tal como se indica en la descripción presentada, y un promedio de funcionalidad numérica de 1,2 a 1,8 (met)acrilatos, siendo dicho promedio de funcionalidad numérica la funcionalidad teórica calculada.

20 2. La composición curable según la reivindicación 1, donde la composición comprende el d) al menos un sistema iniciador, y donde el d) al menos un sistema iniciador comprende al menos un fotoiniciador.

3. La composición curable según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde el a) al menos un oligómero de (met)acrilato de uretano se deriva de poliéteres, poliésteres, policarbonatos, polibutadienos, dioles o de sus mezclas.

25 4. La composición curable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde dicha composición tiene una temperatura de transición vítrea Tg de 20 °C o menos cuando se cura, preferiblemente de 0 °C o menos cuando se cura, midiéndose la Tg mediante análisis mecánico dinámico a una frecuencia de 1 Hz y una velocidad de calentamiento de 3 °C/min, o donde la composición es líquida a una temperatura de 25 °C ± 2 °C.

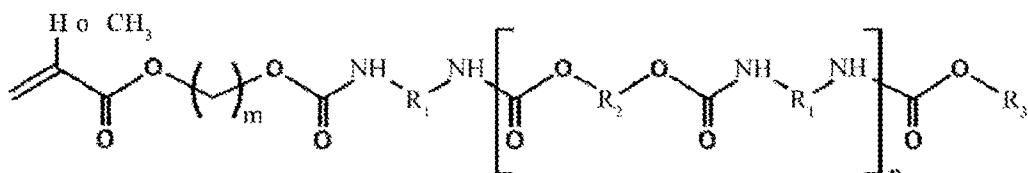
5. La composición curable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la composición comprende menos del 1 % en peso de disolvente no reactivo y menos del 1 % en peso de agua, estando preferiblemente la composición exenta de disolvente no reactivo y exenta de agua.

30 6. La composición curable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la c) al menos una resina conferidora de pegajosidad tiene una temperatura de reblandecimiento de 80 °C o menos medida mediante el procedimiento de anillo y bola.

35 7. La composición curable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el b) al menos un monómero funcional de mono (met)acrilato se selecciona del grupo que consiste en acrilato de tetrahidrofurilalcoxilado, acrilato de isobornilo, acrilato de tetrahidrofurilo, acrilato de caprolactona, acrilato de 2(2-etoxietoxi)etilo, acrilato de 2-fenoxietilo, metacrilato de tetrahidrofurilo, acrilato de isoctilo, acrilato de 2-octilo, acrilato de 2-ethylhexilo y combinaciones de los mismos y preferiblemente es acrilato de tetrahidrofurilalcoxilado y/o acrilato de isobornilo.

8. La composición curable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el a) al menos un (met)acrilato de uretano comprende una mezcla de al menos dos oligómeros de (met)acrilato de uretano según la fórmula (I):

(I)



donde $2 \leq n \leq 20$, preferiblemente $3 \leq n \leq 10$ y $2 \leq m \leq 4$;

siendo R_1 un radical diisocianato seleccionado del grupo que consiste en alquíleno, cicloalquíleno, aríleno, arilalquíleno y combinaciones de los mismos;

siendo R_2 un radical diol seleccionado del grupo que consiste en alquílenos, cicloalquílenos y arilalquílenos;

5 al menos uno de los oligómeros de (met)acrilato de uretano tiene R_3 que comprende un resto de $-R_4-OH$ de manera que el componente a) tiene un valor de OH medio de 2 mg de KOH/g a 50 mg de KOH/g, preferiblemente de 3 mg de KOH/g a 10 mg de KOH/g, determinándose el valor medio de OH como se indica en las páginas 17, 1,14-19 de la descripción presentada, y al menos uno de los oligómeros de (met)acrilato de uretano tiene R_3 que comprende un resto de $-R_5-(met)acrililo$ de manera que el componente a) tiene una funcionalidad numérica promedio de 1,2 a 1,8 (met)acrilatos, preferiblemente de 1,3 a 1,7 (met)acrilatos, siendo dicho promedio en funcionalidad numérica la funcionalidad teórica calculada; y

10 siendo R_4 y R_5 un radical bivalente seleccionado del grupo que consiste en alquílenos, cicloalquílenos y arilalquílenos.

15 9. La composición curable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la c) al menos una resina conferidora de pegajosidad se selecciona del grupo que consiste en resinas de hidrocarburos a base de piperíleno que pueden ser ésteres de colofonia hidrogenados e hidrogenados o no hidrogenados, modificados por ésteres de colofonia de anhídrido maleico, preferiblemente la c) al menos una resina conferidora de pegajosidad está hidrogenada.

20 10. La composición curable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde dicha composición es una composición curable adhesiva, en particular una composición curable adhesiva sensible a la presión.

11. Una película, que se forma mediante el curado de una composición curable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

12. Un procedimiento de recubrimiento de un sustrato que comprende:

25 - aplicar la composición curable como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 a un sustrato y a continuación

- curar dicha composición curable, en particular curar por exposición a uno del grupo que consiste en radiación visible, radiación UV, radiación LED, radiación láser, radiación de haz de electrones, peróxido, peróxido y un acelerador, calor y combinaciones de los mismos, preferiblemente mediante exposición a radiación UV y/o visible.

30 13. Una composición curada, que se obtiene mediante el curado de una composición curable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

14. La composición curada según la reivindicación 13, que es una composición adhesiva curada.

15. La composición curada según la reivindicación 13, que es una composición de revestimiento curada.

35 16. La composición curada según la reivindicación 14, donde dicha composición adhesiva curada es un adhesivo sensible a la presión en forma de una cinta adhesiva, una lámina adhesiva, un aerosol adhesivo, un envase de producto, una etiqueta de producto, un artículo de construcción o un producto médico.

17. La composición curada según la reivindicación 16, que es para aplicaciones de envasado, etiquetado, construcción, fabricación de modelos, medicina y construcción.

40 18. Uso de una composición curable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en adhesivos, en particular en adhesivos sensibles a la presión.

19. Adhesivo sensible a la presión, que se produce usando una composición curable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.