



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 643**

51 Int. Cl.:  
**C09J 133/00** (2006.01)  
**C09J 133/06** (2006.01)  
**C09J 133/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10007496 .2**  
96 Fecha de presentación : **20.07.2010**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2281860**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.02.2011**

54 Título: **Composiciones adhesivas para aplicación fácil y durabilidad mejorada.**

30 Prioridad: **03.08.2009 US 534232**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**08.07.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**08.07.2011**

73 Titular/es: **MORGAN ADHESIVES COMPANY**  
**4560 Darrow Road**  
**Stow, Ohio 44224-1898, US**

72 Inventor/es: **Smith, Timothy Michael y**  
**Mcmaster, Gary Allen**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

**ES 2 362 643 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

Composiciones adhesivas para aplicación fácil y durabilidad mejorada.

### Campo técnico

5 La invención se refiere a composiciones adhesivas que tienen un grupo mejorado de propiedades físicas, especialmente a temperaturas elevadas, que presentan un bajo valor de módulo y, de este modo, muestran capacidad de ser aplicadas de forma fácil.

### Antecedentes de la invención

10 Los aditivos sensibles a la presión (PSA) se conocen y se han usado durante mucho tiempo en la técnica, ya que proporcionan muchas características deseables tales como facilidad de aplicación y una amplia gama de características de comportamiento. Algunos de los adhesivos sensibles a la presión son formulaciones basadas en acrilatos, cauchos naturales, cauchos sintéticos, acetatos de vinilo y siliconas. Los PSAs son de particular utilidad ya que son relativamente baratos, se adhieren bien a una variedad de superficies y se pueden formular para proporcionar adhesión a una superficie. Pressure Sensitive Adhesives Technology, 1ª edición, 1996, Istvan Benedeck and Luc J. Heymnans, incorporado en la presente memoria como referencia, describe muchos ejemplos de adhesivos acrílicos sensibles a la presión. Un importante factor que afecta al comportamiento de los adhesivos acrílicos sensibles a la presión es la temperatura de fallo de adhesión por cizalladura, comúnmente denominada SAFT. SAFT define la temperatura de trabajo superior del adhesivo y el límite superior de temperatura a la que el adhesivo es capaz de soportar una determinada cantidad de peso. No obstante, típicamente, los PSAs acrílicos tienen un pobre rendimiento a alta temperatura. En general, la facilidad de aplicación del adhesivo acrílico sensible a la presión se refiere a la capacidad del adhesivo para fluir o adaptarse a un sustrato dado una vez que se aplica únicamente una mínima fuerza externa. Cuanto mayor sea la capacidad del adhesivo para fluir y/o re-fluir sobre la superficie, mayor será su capacidad para unirse a la superficie debido a una mayor área de contacto.

25 La caracterización de propiedad viscoelástica de los adhesivos es una herramienta reológica importante y de las más satisfactorias para estudiar el comportamiento de los mismos. De manera general, la visco-elasticidad de los adhesivos se determina casi siempre por medio de análisis mecánico dinámico (DMA). En principio, el proceso de adhesión se puede seguir fácilmente usando mediciones reológicas visco-elásticas y mecánicas dinámicas, de forma que la formación de uniones entre el adhesivo y el sustrato y el flujo de adhesivo sobre el sustrato queden reflejados por el cambio de las propiedades visco-elásticas. Por ejemplo, el grado en el que el adhesivo exhibe propiedades más similares a sólidos o más similares a líquidos depende tanto de la temperatura como del tiempo. En el caso de análisis mecánico dinámico, se aplica una fuerza sinusoidal o esfuerzo a una muestra de adhesivo y se registra la deformación sinusoidal resultante o tensión. La respuesta de tensión de la muestra retrasa la onda de esfuerzo de entrada con respecto al tiempo y este retraso es conocido como ángulo de fase,  $\delta$ . La proporción de esfuerzo dinámico con respecto a tensión dinámica da lugar al módulo del complejo,  $G^*$ , que puede descomponerse posteriormente para dar el módulo de almacenamiento (o elástico),  $G'$ , y el módulo de pérdida (o viscosidad),  $G''$ . El módulo de almacenamiento,  $G'$ , representa la capacidad del adhesivo para almacenar energía y está relacionado con la rigidez del material. El módulo de pérdida,  $G''$ , representa el calor disipado por el adhesivo como resultado de los movimientos moleculares concretos del material y esto refleja las características de flujo de la composición. La proporción de módulos de almacenamiento y pérdida proporciona otra cantidad útil denominada  $\tan \delta$  (tan delta), en la que  $\tan \delta = G''/G'$ . La  $\tan \delta$  está asociada con la visco-elasticidad del adhesivo de manera que un valor bajo (menor que 1,0) indica una visco-elasticidad más parecida a sólido y un valor elevado (mayor que 1,0) indica una visco-elasticidad más parecida a líquido. Los valores de  $G^*$ ,  $G'$  y  $G''$  dependen de la temperatura y de la frecuencia. Por consiguiente, la capacidad del adhesivo para fluir a una temperatura dada vendrá reflejada por sus módulos de almacenamiento y pérdida y los valores de  $\tan \delta$ .

45 El documento EP 1 639 987 A1 se refiere a una composición de adhesivo dental que comprende (a) al menos un polímero funcional de ácido carboxílico; (b) al menos un derivado de ácido con acidez más fuerte que el polímero funcional de ácido carboxílico (a), sustituido con al menos un grupo insaturado etilénicamente polimerizable; (c) de 0,1 a 10 % en peso de agua; en el que el polímero (a) funcional de ácido carboxílico y el derivado de ácido (b) están presentes al menos en una cantidad eficaz que la composición dental exhiba aclareo por cizalladura y/o una viscosidad de 1,0 a 20 Pas, medido con una placa/geometría de placa y a una velocidad de cizalladura de 0,5 a 1 s<sup>-1</sup>.

50 Se desea una composición de adhesivo que presente una resistencia mejorada frente a la deformación en un modo de cizalladura a temperatura elevada, es decir, un elevado valor de SAFT, así como también facilidad de aplicación que se vea reflejada en un valor de  $\tan \delta$  mayor que 0,8, medido a temperatura ambiente.

### Breve resumen de la invención

55 El primer objeto de la invención es proporcionar una composición de adhesivo que comprende al menos dos etapas de curado, en la que la composición posee excelentes características de humectación tras la primera etapa de curado, y rigidez y resistencia a la temperatura mejoradas después de la segunda etapa secuencial de curado.

Más particularmente, el objeto de la invención es proporcionar una composición de adhesivo que tiene un valor específico mínimo de tan de delta que procede de una primera etapa de curado y un valor específico mínimo de módulo elástico y un valor de temperatura de fallo de adhesión por cizalladura que resulta de la segunda etapa secuencial de curado.

- 5 Más particularmente, el objeto de la invención es proporcionar una composición de adhesivo que tenga excelentes características de humectación, reflejadas por un valor de tan delta de al menos 0,5, preferentemente mayor que 0,5, más preferible mayor que 0,8, medido 20 °C procedente de una primera etapa de curado, y rigidez y resistencia a la temperatura mejoradas como se refleja en el valor de módulo elástico de almacenamiento de al menos 300.000 Pa a 20 °C y una temperatura de fallo de adhesión por cizalladura de al menos 425 °F (218,3 °C) a 1 kg/pulgada<sup>2</sup> (0,155 kg/cm<sup>2</sup>), respectivamente, resultante de una segunda etapa secuencial de curado.

En general, los objetivos anteriores y las ventajas de la presente invención se consiguen más ampliamente por la composición de adhesivo definida en la reivindicación 1. Además, realizaciones especialmente preferidas son las materia de las reivindicaciones dependientes respectivas o sub-reivindicaciones, respectivamente.

- 15 De manera especial, los objetivos y ventajas anteriores de la presente invención se consiguen más ampliamente por parte de una composición de adhesivo que se encuentre libre de oligómero no funcionalizado y que abarque una combinación de 1) un copolímero acrílico susceptible de reticulación, 2) un oligómero susceptible de reticulación multi-funcionalizado y 3) un foto-iniciador que inicie la polimerización del oligómero.

### Descripción detallada de la invención

- 20 Se pretende que el término “comprende” o “comprender”, o cualquiera de sus variaciones, abarque una inclusión no exclusiva, tal como un proceso, método, producto o aparato que comprenda una lista de elementos no incluye únicamente esos elementos sino que puede incluir otros elementos no se mencionan expresamente en la lista o que son inherentes a dicho proceso, método, producto o aparato. Un elemento precedido de “comprende... un”, sin restricciones, no impide la existencia de elementos idénticos adicionales en el proceso, método, producto o aparato que comprenda el elemento.

- 25 Según se emplea en la presente memoria, el término “adhesivo” se refiere a un material visco-elástico que se adhiere de manera instantánea a la mayoría de sustratos con la aplicación de una ligera presión y que permanece en estado pegajoso de forma continuada. Un adhesivo se encuentra dentro del significado del término usado en la presente memoria si presenta las propiedades de adhesivo sensible a la presión por sí mismo o funciona como adhesivo sensible a la presión por medio de mezcla con agentes de adhesión, plastificantes o otros adhesivos. Para más información relativa a adhesivos sensibles a la presión, en general, véase por ejemplo, Pressure Sensitive Adhesives and Applications, 2nd Ed., por István Benedek (Marcel Dekker 2005) y Handbook of Adhesive Technology, 2nd Ed., editado por A. Pizzi and K. L. Mittal (Marcel Dekker 2003).

- 35 “Copolímero” según se usa en la presente memoria, se refiere a polímeros formados por medio de polimerización de reacción de al menos dos monómeros diferentes. Por ejemplo, el término “copolímero” incluye el producto de reacción de co-polimerización de etileno y una  $\alpha$ -olefina, tal como 1-hexeno. El término “copolímero” también incluye, por ejemplo, la co-polimerización de una mezcla de etileno, propileno, 1-propeno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. Según se usa en la presente memoria, un copolímero identificado en términos de pluralidad de monómeros, por ejemplo, “copolímero de etileno y propileno”, se refiere a un copolímero en el que cualquier monómero puede copolimerizar en un peso mayor o en un porcentaje molar mayor que otro monómero o monómeros. No obstante, preferentemente el primer monómero listado polimeriza en un porcentaje en peso mayor que el segundo monómero listado.

#### Copolímeros acrílicos susceptibles de reticulación

- 45 Se puede usar una amplia variedad de copolímeros de acrilato susceptibles de reticulación y son conocidos en las técnicas de polímeros y adhesivos, como los son los métodos de preparación de los monómeros y de los polímeros. De manera general, los copolímeros acrílicos son capaces de experimentar una reacción de polimerización por reticulación consigo mismos o con otros compuestos polimerizables para formar una estructura tridimensional y pueden denominarse posteriormente como copolímeros acrílicos bien con disolvente o bien sin disolvente. En realizaciones preferidas de la invención, el copolímero acrílico susceptible de reticulación es un copolímero acrílico con disolvente. En otras realizaciones preferidas, el copolímero acrílico susceptible de reticulación es un copolímero acrílico libre de disolvente. Los copolímeros acrílicos con disolvente son adhesivos en los que los componentes orgánicos volátiles constituyen el disolvente o dispersante principal. Por el contrario, los copolímeros acrílicos sin disolvente carecen de cualquier disolvente orgánico en el adhesivo. En algunas realizaciones de la presente invención, los copolímeros de acrilato pueden incluir un co-monómero escogido entre el grupo que consiste en acrilamida, acrilonitrilo, ácido acrílico, alfa-metil estireno, acrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de glucidilo, metacrilato de 2-hidroxiethyl, acrilato de hexilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de isobornilo, acrilato de isobutilo, acrilato de isooctilo, acrilato de isodecilo, acrilato de isononilo, ácido metacrílico, acrilato de metilo, metacrilonitrilo, n-vinil caprolactama, acrilato de nonilo, caprolactama, acrilato de propilo, acrilato de terc-butilo, acetato de vinilo, vinil pirrolidona, estireno y sus combinaciones.

Ejemplos útiles de monómeros para los copolímeros de acrilato incluyen, pero no de manera exclusiva, los siguientes grupos:

5 Grupo A – ésteres de ácido acrílico de un alcohol alquílico (preferentemente un alcohol no terciario), conteniendo el alcohol de 1 a 14 (preferentemente de 4 a 14) átomos de carbono e incluyen, por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, acrilato de hexilo, acrilato de isoocilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isononilo, acrilato de isobornilo, acrilato de fenoxietilo, acrilato de decilo y acrilato de docecilo;

10 Grupo B - ésteres de ácido metacrílico de un alcohol alquílico (preferentemente un alcohol no terciario), conteniendo el alcohol de 1 a 14 (preferentemente de 4 a 14) átomos de carbono e incluyendo, por ejemplo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo y metacrilato de t-butilo;

Grupo C - mono-ésteres de ácido (met)acrílico de alcoholes polihidroxi alquílicos tales como 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, varios dioles de butilo, varios hexanodiolos, glicerol, tales como los ésteres resultantes denominados (met)acrilatos de hidroxialquilo;

15 Grupo D – ésteres de (met)acrilato multi-funcionales tales como diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de glicerol, triacrilato de glicerol y diacrilato de neopentil glicol, aunque generalmente no se prefieren estos monómeros para extrusión reactiva o mezcla en masa fundida;

Grupo E – (met)acrilatos macroméricos tales como oligómeros de estireno terminado con (met)acrilato y poliéteres terminados con (met)acrilato, tales como los descritos en la solicitud de patente PCT WO 84/03837 y en la solicitud de patente europea EP 140941; y

20 Grupo F – ácidos (met)acrílicos y sus sales con metales alcalinos, incluyendo, por ejemplo, litio, sodio y potasio, y sus sales con metales alcalino térreos, incluyendo, por ejemplo, magnesio, calcio, estroncio y bario.

25 En realizaciones preferidas de la presente invención, el copolímero de acrilato susceptible de reticulación incluye un co-monómero que comprende acrilato de etilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de metilo, acetato de vinilo y sus combinaciones. En otras realizaciones preferidas, el copolímero de acrilato susceptible de reticulación es un copolímero de acrilato susceptible de reticulación a base de disolvente que comprende un monómero que incluye acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de metilo, acetato de vinilo y sus combinaciones. Un ejemplo de copolímero apropiado de acrilato a base de disolvente para su uso en la presente invención incluye Cytec GMS 2480 de Cytec Industries, Inc., West Paterson, Nueva Jersey, EE.UU.. El copolímero acrílico Cytec GMS 2480 es también un ejemplo de adhesivo de disolvente, susceptible de curado químico y térmico, que incluye un agente de reticulación que comprende acetilacetato de aluminio (III) (AlAcAc).

30

35 En otras realizaciones preferidas, el copolímero de acrilato susceptible de reticulación incluye un copolímero acrílico no funcionalizado, preferentemente un copolímero acrílico, que no contiene disolvente, con funcionalidad de benzofenona que comprende acrilato de 2-etilhexilo o co-monómero de acrilato de butilo. En otras realizaciones preferidas, el copolímero de acrilato susceptible de reticulación es un copolímero de acrilato, con funcionalidad de benzofenona, susceptible de reticulación y libre de disolvente que incluye un copolímero que comprende acrilato de 2-etilhexilo o co-monómero de acrilato de butilo. Ejemplos de tales copolímeros de acrilato con los copolímeros de acrilato, libres de disolvente, disponibles comercialmente, comercializados con el nombre comercial de acResin®, en particular, acResin® A260 UV de Basf Corporation, Charlotte, Carolina del Norte, EE.UU. El copolímero acrílico acResin® también es un ejemplo de adhesivo que no contiene disolvente, susceptible de curado por radiación UV, que presenta químicamente en su estructura un resto químico foto-reactivo.

40

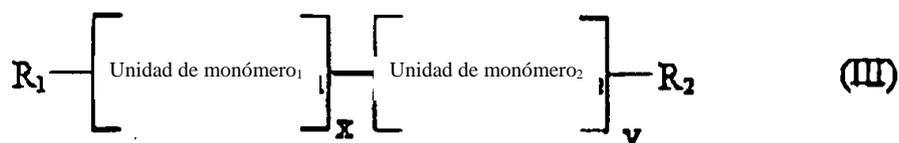
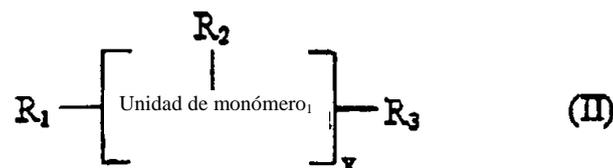
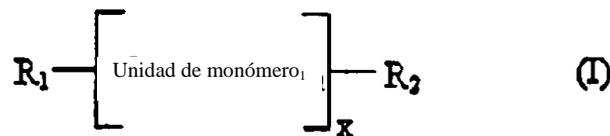
Oligómeros susceptible de reticulación multi-funcionalizados

45 El oligómero susceptible de reticulación multi-funcionalizado referido en el presente documento es un oligómero que tiene dos o más restos químicamente funcionales capaces de experimentar una reacción de polimerización por reticulación consigo mismos o con otros compuestos polimerizables para formar una estructura tri-dimensional. La parte “de oligómero” de los oligómeros multi-funcionalizados se refiere a un compuesto parecido a polímero que consiste en un número finito de unidades de monómero, al contrario que el polímero que, al menos al principio, consiste en un número ilimitado de monómeros. Típicamente el límite superior de unidades de monómero es menor que 50, preferentemente menor que 25 y del modo más preferido menor que 10. El término “telómero” se usa a veces de manera sinónima con el de oligómero. El oligómero puede comprender una única estructura molecular

50 como unidad de monómero o estructuras moleculares diferentes como unidades de co-monómero. Ejemplos de unidades típicas de monómero y de monómero oligomérico apropiadas para su uso en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, acrilato, acrílico, epoxi, poliéter, poliál, poliéster, caucho saturado e insaturado, poliuretano y sus combinaciones. En una realización preferida de la presente invención, la unidad de monómero oligomérico o co-monómero es poliuretano. Los restos funcionales de oligómeros multi-funcionalizados puede incluir,

55 por ejemplo, restos di-funcionales con restos posicionados terminalmente, uno en cada extremo del oligómero, o restos tri-funcionales, que comprenden típicamente un resto injertado con la cadena de oligómero y dos restos posicionados terminalmente. Los oligómeros multi-funcionalizados útiles en la composición de adhesivo pueden

incluir, pero no se encuentran limitados a, los representados por medio de las estructuras (I), (II) y (III) mostradas a continuación:



5 en las que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> representan restos funcionales y pueden ser restos funcionales iguales o diferentes. En las estructuras ejemplares anteriores, las estructuras (I) y (III) muestran oligómeros funcionalizados terminales, mientras que la estructura (II) muestra un oligómero funcionalizado injertado y terminal. Ejemplos de restos funcionales apropiados incluyen, pero no se limitan a, un resto acrilato, un resto epoxi, un resto hidroxil y sus combinaciones. En una realización preferida de la invención, el resto funcional es un resto acrilato. En otra realización preferida de la invención, el resto funcional es epoxi o epoxi e hidroxil. Como se ha descrito anteriormente, la unidad de monómero puede incluir una o dos o más unidades de repetición diferentes químicamente. Ejemplos de oligómeros susceptibles de reticulación multi-funcionalizados disponibles comercialmente incluyen, pero no se limitan a, oligómero funcionalizado de multi-acrilato de uretano, tal como, por ejemplo CN 962, CN 964, CN 965, CN 934 y CN 972 de Sartomer Company, Inc, Exton, Pennsylvania, EE.UU.; y ACTILANE 130, 170, 270 y 290 proporcionado por Akzo Nobel Resins, Baxley, Georgia, EE.UU.; GENOMER 4269 de Rahn EE.UU. Corporation, Aurora, Illinois, EE.UU.; y Ebecryl 230, 270, 8803, 4827 y 6700 de UCB Chemicals, Smyrna, Georgia, EE.UU.

#### Foto-iniciador

El foto-iniciador se refiere a cualquier compuesto que, por medio de exposición a la radiación electromagnética, experimenta foto-reacción, produciendo una o más especies reactivas. Las especies reactivas son capaces de iniciar la reacción de polimerización de otros compuestos polimerizables con la composición, y pueden incluir, por ejemplo, especies de radicales libres y especies cationicas. En general, la mayoría de los foto-iniciadores de radicales libres son reactivos frente a la radiación UV que presenta una longitud de onda de 200 a 400 nm, pero se han desarrollado algunas especies de radicales libres que reaccionan con la radiación dentro del intervalo de IR. Los foto-iniciadores cationicos producen un ácido de Brønsted o de Lewis y se pueden activar por medio de exposición a la radiación UV o a un haz de electrones. En una realización preferida de la invención, el foto-iniciador polimeriza el oligómero multi-funcionalizado. Foto-iniciadores ejemplares útiles para polimerizar los oligómeros funcionalizados incluyen acetofenonas, fosfin-óxidos de arilo, aril sulfonio y sales de aril yodonio de hexafluorofosfato, bencilo/benzoínas, benzofenonas, tioantonas, sales de onio y sus combinaciones. Los foto-iniciadores de radicales libres apropiados incluyen éteres de benzoína, tales como metil éter de benzoína o isopropil éter de benzoína, éteres de benzoína sustituidos, tales como metil éter de anisoína, acetofenonas sustituidas, tales como 2,2-dietoxiacetofenona y 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, alfa-cetoles sustituidos, tales como 2-metil-2-hidroxiopropiofenona, cloruros de sulfonilo aromáticos, tales como cloruro de 2-naftalen-sulfonilo y oximas foto-activas, tales como 1-fenil-1,2-propanodiona-2-(O-etoxicarbonil)oxima. Foto-iniciadores de radicales libres para su uso en las composiciones de la invención incluyen, pero no se limitan a, compuestos disponibles comercialmente tales como Irgacure 651 y 819 de CIBA Specialty Chemicals Corp.; Tarrytown, Nueva Jersey, EE.UU. Un foto-iniciador cationico ejemplar que se encuentra disponible comercialmente incluye hexafluoroantimonio de [4-[(2-hidroxitetradecil)oxil]fenil]feniliodio de Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin, EE.UU.

#### Agente de reticulación

El agente de reticulación referido en el presente documento es cualquier sustancia que promueva o regule la unión

covalente intermolecular entre cadenas de copolímero acrílico, uniéndolas para crear una estructura más rígida. Agentes de reticulación ejemplares útiles para polimerizar copolímero acrílicos, en particular, copolímeros acrílicos con base de disolvente incluyen resinas de amina, aziridinas, melaminas, isocianatos, ésteres de ácido de metal, quelatos de metal, iminas de propileno multi-funcionales y policarbodiimidias. En realizaciones preferidas de la presente invención, el agente de reticulación incluye ésteres de ácido de metal que comprenden acetilacetonato de aluminio (III) (AlAcAc), acetilacetonato de cromo (III) (CrAcAc), acetilacetonato de hierro (III) (FeAcAc), acetilacetonato de cobalto (II) (CoAcAc), acetilacetonato de níquel (II) (NiAcAc), acetilacetonato de manganeso (III) (MnAcAc), acetilacetonato de titanio (IV) (TiAcAc), acetilacetonato de cinc (II) (ZnAcAc), acetilacetonato de circonio (IV) (ZrAcAc) y sus combinaciones. En una realización más preferida, el agente de reticulación es acetilacetonato de aluminio (III) (AlAcAc). El agente de reticulación se puede añadir como componente por separado durante la fabricación de las composiciones de adhesivo o puede haberse incorporado previamente al copolímero acrílico con base de disolvente por parte del suministrador del mismo.

El término “curado” se usa típicamente como sinónimo de reticulación pero también se puede referir a una combinación de reacción de polimerización adicional mas reticulación. De manera general, el curado de las composiciones de adhesivo susceptibles de reticulación, en particular, adhesivos de base acrílica se puede conseguir por medio de técnicas de reticulación térmica, química y/o por radiación. En general, la reticulación térmica incluye la evaporación o secado del disolvente o dispersante de la composición de adhesivo. La reticulación térmica puede comprender además una reacción de reticulación química que implica el uso de uno o más agentes de reticulación que se activan por medio de evaporación del disolvente de la composición de adhesivo. Para aquellas realizaciones preferidas que emplean copolímeros acrílicos susceptibles de reticulación basados en disolvente, el copolímero acrílico experimenta reacciones de reticulación inducidas térmica o químicamente durante una primera etapa de curado por medio de evaporación del disolvente de la composición de adhesivo. Las técnicas de reticulación por radiación incluyen la exposición a la radiación electromagnética de cualquier frecuencia y preferentemente incluyen radiación infrarroja (IR), luz visible, radiación ultravioleta (UV), rayos-X y rayos gamma. La reticulación por radiación también incluye métodos de radiación de haz de electrones y exposición a la luz solar. Para aquellas realizaciones preferidas que emplean copolímeros acrílicos con funcionalidad de benzofenona susceptibles de reticulación, en particular, copolímeros acrílicos con funcionalidad de benzofenona que no contienen disolvente susceptibles de reticulación, el copolímero acrílico experimenta la reacción de reticulación inducida por la radiación durante la primera etapa de curado por medio de exposición a la radiación UV o a la radiación de haz de electrones, preferentemente radiación UV y más preferentemente radiación UV que tiene una longitud de onda menor que 300 nm. En todas las realizaciones de la presente invención, el oligómero u oligómeros multi-funcionalizados susceptibles de reticulación experimentan una reacción de reticulación inducida por la radiación durante la segunda etapa de curado por medio de exposición a la radiación UV a partir de una bombilla UV o de luz solar, preferentemente, radiación UV que tiene una longitud de onda de al menos 200 nm, más preferentemente por medio de radiación UV que tiene una longitud de onda de entre 300 y 500 nm, y del modo más preferido por parte de radiación UV que tiene una longitud de onda de entre 320 y 380 nm.

La presente invención se explica a continuación con más detalle y de manera más general:

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de adhesivo que comprende:

- (a) un copolímero acrílico susceptible de reticulación;
- (b) un oligómero susceptible de reticulación multi-funcionalizado;
- (c) un foto-iniciador que inicia la polimerización del oligómero y se encuentra presente en una cantidad de entre 0,1 a 5 % en peso con respecto al peso seco del copolímero acrílico; y

en la que la composición se encuentra libre de de un oligómero mono-funcionalizado y tiene:

- (i) una primera etapa de curado después de la cual la composición exhibe un valor de  $\tan \delta$  mayor que 0,8, medido a 20 °C, y
- (ii) una segunda etapa de curado secuencial después de la cual la composición exhibe un valor de módulo de almacenamiento de al menos 300.000 Pa a 20 °C y una temperatura de fallo de adhesión por cizalladura de al menos 425 °F (218,3 °C) a 1 Kg/pulgada<sup>2</sup> (0,155 Kg/cm<sup>2</sup>).

El copolímero acrílico puede ser un copolímero acrílico con base de disolvente o sin disolvente.

El copolímero acrílico se puede reticular durante la primera etapa de curado por medio de evaporación del disolvente o por medio de exposición a luz que tiene una longitud de onda menor que 300 nm.

El oligómero puede estar presente en una cantidad de entre 5 y 40 % en peso con respecto al peso seco de copolímero acrílico.

El oligómero se puede reticular durante la segunda etapa de curado por medio de exposición a luz que tiene una

longitud de onda de menos que 200 nm.

Especialmente, el oligómero se puede reticular durante la segunda etapa de curado por medio de exposición a luz que tiene una longitud de onda de entre 300 a 500 nm.

5 En particular, el oligómero se puede reticular durante la segunda etapa de curado por medio de exposición a luz que tiene una longitud de onda de entre 320 y 440 nm.

Normalmente, la composición puede exhibir un valor de tan delta de menos que 0,8, medido a 20 °C tras la segunda etapa de curado.

Además, la composición puede exhibir un valor de adhesión por cizalladura, a temperatura ambiente, de al menos 500 horas a 5 libras/pulada<sup>2</sup> (0,352 Kg/cm<sup>2</sup>) tras la segunda etapa de curado.

10 El copolímero acrílico puede comprender un co-monómero escogido entre el grupo que consiste en acrilamida, acrilonitrilo, ácido acrílico, alfa-metil estireno, acrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de glucidilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de hexilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de isobornilo, acrilato de isobutilo, acrilato de iso-octilo, acrilato de isodecilo, acrilato de isononilo, ácido metacrílico, acrilato de metilo, metacrilonitrilo, n-vinil caprolactama, acrilato de nonilo, caprolactama, acrilato de propilo, acrilato de terc-butilo, acetato de vinilo, vinil pirrolidona, estireno y sus combinaciones.

15 De igual forma, el copolímero acrílico puede ser un copolímero acrílico con base de disolvente que comprende co-monómeros de acrilato de 2-etilhexilo y acetato de vinilo.

Especialmente, el copolímero acrílico puede ser un copolímero acrílico con funcionalidad benzofenona que no contiene disolvente.

20 Especialmente, el copolímero acrílico puede ser un copolímero acrílico con funcionalidad benzofenona que no contiene disolvente que comprende co-monómeros acrílicos de 2-etilhexilo o butilo.

Además, la composición que se ha descrito anteriormente puede comprender además un agente de reticulación que reacciona con el co-polímero acrílico que contiene o que no contiene disolvente.

25 El agente de reticulación se pueden escoger entre el grupo que consiste en resinas de amina, aziridinas, melaminas, isocianatos, ésteres de ácido de metal, quelatos de metal, iminas de propileno multi-funcionales y policarbodiimidas.

30 De igual forma, el agente de reticulación se puede escoger entre el grupo formado por acetilacetato de aluminio (III) (AlAcAc), acetilacetato de cromo (III) (CrAcAc), acetilacetato de hierro (III) (FeAcAc), acetilacetato de cobalto (II) (CoAcAc), acetilacetato de níquel (II) (NiAcAc), acetilacetato de manganeso (III) (MnAcAc), acetilacetato de titanio (IV) (TiAcAc), acetilacetato de cinc (II) (ZnAcAc), acetilacetato de circonio (IV) (ZrAcAc) y sus combinaciones.

Especialmente, el agente de reticulación puede ser acetilacetato de aluminio (III) (AlAcAc).

El oligómero puede comprender un resto funcional que se escoge entre el grupo que consiste en acrilato, epoxi, hidroxilo y sus combinaciones.

Especialmente, el resto funcional del oligómero puede ser acrilato.

35 De igual forma, el resto funcional del oligómero puede ser epoxi.

El oligómero puede comprender un monómero o co-monómero que se escoge en el grupo que consiste en acrilato, acrílico, epoxi, poliéter, poliol, poliéster, caucho saturado o insaturado, poliuretano y sus combinaciones.

40 El foto-iniciador se puede escoger entre el grupo que consiste en acetofenonas, fosfinóxidos de arilo, sales de aril sulfonio y aril yodonio de hexafluorofosfato, bencilo/benzoínas, benzofenonas, tioxantonas, sales de onio y sus combinaciones.

Especialmente, la composición puede exhibir una transmisión de luz visible de entre 80 y 100 %.

Además, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de adhesivo que comprende:

45 (a) un copolímero acrílico susceptible de reticulación que comprende monómeros que se escogen entre el grupo que consiste en acetato de etilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de metilo, acetato de vinilo y sus combinaciones;

(b) un oligómero susceptible de reticulación multi-funcionalizado que comprende un resto funcional que se escoge entre el grupo que consiste en acrilato, epoxi, hidroxilo y sus combinaciones;

- (c) un foto-iniciador que inicia la polimerización del oligómero;
- (d) un agente de reticulación que reacciona con el copolímero acrílico; y

en la que la composición se encuentra libre de oligómero mono-funcionalizado y tiene:

- 5
- i) una primera etapa de curado después de la cual la composición exhibe un valor de  $\tan \delta$  mayor que 0,8, medido a 20 °C, y
  - ii) una segunda etapa de curado secuencial después de la cual la composición exhibe un valor de módulo de almacenamiento de al menos 300.000 Pa a 20 °C y una temperatura de fallo de adhesión por cizalladura de al menos 425 °F (218,3 °C) a 1 Kg/pulgada<sup>2</sup> (0,155 Kg/cm<sup>2</sup>).

El copolímero acrílico puede ser un copolímero acrílico con base de disolvente.

- 10
- El oligómero puede estar presente en una cantidad de entre 5 y 40 % en peso con respecto al peso seco de copolímero acrílico.

El foto-iniciador puede estar presente en una cantidad de entre 0,5 y 5 % en peso con respecto al peso seco de copolímero acrílico.

El copolímero acrílico puede reticularse durante la primera etapa de curado mediante evaporación del disolvente.

- 15
- El agente de reticulación se puede escoger entre el grupo que consiste en acetilacetonato de aluminio (III) (AlAcAc), acetilacetonato de cromo (III) (CrAcAc), acetilacetonato de hierro (III) (FeAcAc), acetilacetonato de cobalto (II) (CoAcAc), acetilacetonato de níquel (II) (NiAcAc), acetilacetonato de manganeso (III) (MnAcAc), acetilacetonato de titanio (IV) (TiAcAc), acetilacetonato de cinc (II) (ZnAcAc), acetilacetonato de circonio (IV) (ZrAcAc) y sus combinaciones.

- 20
- El oligómero puede comprender un monómero o co-monómero que se escoge en el grupo que consiste en acrilato, acrílico, epoxi, poliol de éter, éster, caucho saturado o insaturado, uretano y sus combinaciones.

El foto-iniciador se puede escoger entre el grupo que consiste en acetofenona, fosfinóxidos de arilo, sales de aril sulfonio y aril yodonio de hexafluorofosfato, bencilo/benzoínas, benzofenonas, tioxantonas y sus combinaciones.

- 25
- El oligómero se puede reticular durante la segunda etapa mediante exposición a luz que tiene una longitud de onda de al menos 200 nm.

El oligómero se puede reticular durante la segunda etapa mediante exposición a luz que tiene una longitud de onda de entre 320 y 440 nm.

La composición puede exhibir un valor de  $\tan \delta$  de menos que 0,8, medido a 20 °C tras la segunda etapa de curado.

- 30
- La composición puede exhibir un valor de adhesión por cizalladura, a temperatura ambiente, de al menos 500 horas a 5 libras/pulgada<sup>2</sup> (0,352 Kg/cm<sup>2</sup>) tras la segunda etapa de curado.

Además, la composición puede exhibir un valor de transmisión de luz visible de entre 80 y 100 %.

Además, de acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona una composición de adhesivo que comprende:

- 35
- (a) un copolímero acrílico susceptible de reticulación basado en disolvente que comprende co-monómeros que se escogen entre el grupo que consiste en acetato de etilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de metilo, acetato de vinilo y sus combinaciones;
  - (b) un oligómero susceptible de reticulación multi-funcionalizado que comprende un resto funcional y un co-monómero o monómero de uretano; en el que el oligómero se encuentra presente en una cantidad de entre
- 40
- 5 y 40 % en peso con respecto al peso seco de copolímero acrílico;
  - (c) un foto-iniciador que inicia la polimerización del oligómero y está presente en una cantidad de entre 0,5 y 5 % en peso con respecto al peso seco del copolímero acrílico.
  - (d) un agente de reticulación que reacciona con el copolímero acrílico; y

en la que la composición se encuentra libre de oligómero mono-funcionalizado y tiene:

- 45
- i) una primera etapa de curado después de la cual la composición exhibe un valor de  $\tan \delta$  mayor que 0,8, medido a 20 °C, y

- ii) una segunda etapa de curado secuencial después de la cual la composición exhibe un valor de módulo de almacenamiento de al menos 300.000 Pa a 20 °C y una temperatura de fallo de adhesión por cizalladura de al menos 425 °F (218,3 °C) a 1 Kg/pulgada<sup>2</sup> (0,155 Kg/cm<sup>2</sup>).

El copolímero acrílico puede reticularse durante la primera etapa de curado mediante evaporación del disolvente.

- 5 El oligómero puede reticularse durante la segunda etapa de curado mediante exposición a luz que tiene una longitud de onda de al menos 220 nm.

Especialmente, el oligómero puede reticularse durante la segunda etapa de curado mediante exposición a luz que tiene una longitud de onda de entre 320 y 440 nm.

- 10 La composición puede exhibir un valor de tan delta de menos que 0,8, medido a 20 °C, tras la segunda etapa de curado.

Además, la composición puede exhibir una valor de adhesión por cizalladura, a temperatura ambiente, de al menos 500 horas a 5 libras/pulgada<sup>2</sup> (0,352 Kg/cm<sup>2</sup>) tras la segunda etapa de curado.

El foto-iniciador se puede escoger entre el grupo que consiste en acetofenona, fosfinóxidos de arilo, sales de aril sulfonio y aril yodonio de hexafluorofosfato, bencilo/benzoínas, benzofenonas, tioxantonas y sus combinaciones.

- 15 Por ejemplo, el foto-iniciador puede ser un fosfinóxido de arilo o una sal de aril sulfonio o aril yodonio de hexafluorofosfato.

El agente de reticulación se puede escoger entre el grupo que consiste en acetilacetato de aluminio (III) (AlAcAc), acetilacetato de cromo (III) (CrAcAc), acetilacetato de hierro (III) (FeAcAc), acetilacetato de cobalto (II) (CoAcAc), acetilacetato de níquel (II) (NiAcAc), acetilacetato de manganeso (III) (MnAcAc), acetilacetato de titanio (IV) (TiAcAc), acetilacetato de cinc (II) (ZnAcAc), acetilacetato de circonio (IV) (ZrAcAc) y sus combinaciones.

- 20

La composición puede exhibir una transmisión de luz visible de entre 80 y 100 %.

Además, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de adhesivo que comprende:

- 25 (a) un copolímero acrílico susceptible de reticulación funcionalizado con benzofenona;
- (b) un oligómero susceptible de reticulación multi-funcionalizado;
- (c) un foto-iniciador que inicia la polimerización del oligómero; y

en la que la composición se encuentre libre de oligómero mono-funcionalizado y tiene:

- 30 i) una primera etapa de curado después de la cual la composición exhibe un valor de tan δ mayor que 0,8, medido a 20 °C, y
- ii) una segunda etapa de curado secuencial después de la cual la composición exhibe un valor de módulo de almacenamiento de al menos 300.000 Pa a 20 °C y una temperatura de fallo de adhesión por cizalladura de al menos 425 °F (218,3 °C) a 1 Kg/pulgada<sup>2</sup> (0,155 Kg/cm<sup>2</sup>).

El copolímero acrílico puede ser un co-polímero acrílico funcionalizado con benzofenona libre de disolvente.

- 35 También, el copolímero acrílico puede comprender además co-monómeros de acrilato de 2-etilhexilo o acrilato de butilo.

Especialmente, el copolímero acrílico se puede reticular durante la primera etapa de curado mediante exposición a luz que tiene una longitud de onda de menos que 300 nm.

El oligómero puede comprender una resto funcional de acrilato y un co-monómero o monómero de uretano.

- 40 Especialmente, el oligómero puede estar presente en una cantidad de entre 5 y 40 % en peso con respecto al peso seco del copolímero acrílico.

El foto-iniciador puede estar presente en una cantidad de entre 0 y 5 % en peso con respecto al peso seco del copolímero acrílico.

- 45 Además, el oligómero se puede reticular durante la segunda etapa de curado mediante exposición a luz que tiene una longitud de onda mayor que 300 nm.

Especialmente, el oligómero se puede reticular durante la segunda etapa de curado mediante exposición a luz que

tiene una longitud de onda de entre 320 y 440 nm.

Especialmente, la composición puede exhibir un valor de tan delta de menos que 0,8, medido a 20 °C, tras la segunda etapa de curado.

5 Además, la composición puede exhibir un valor de adhesión por cizalladura, a temperatura ambiente, de al menos 500 horas a 5 libras/pulgada<sup>2</sup> (0,352 kg/cm<sup>2</sup>) tras la segunda etapa de curado.

El foto-iniciador se puede escoger entre el grupo que consiste en acetofenona, fosfinóxidos de arilo, sales de aril sulfonio y aril yodonio de hexafluorofosfato, bencilo/benzoína, benzofenona, tioxantona y sus combinaciones.

Especialmente, la composición puede exhibir una transmisión de luz visible de entre 80 y 100 %.

10 Finalmente, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de adhesivo que comprende:

(a) un copolímero acrílico susceptible de reticulación funcionalizado con benzofenona basado en disolvente que comprende co-monómeros de acrilato de 2-etilhexilo o acrilato de butilo;

15 (b) un oligómero susceptible de reticulación multi-funcionalizado que comprende un resto funcional de acrilato y un co-monómero o monómero de uretano; en el que el oligómero se encuentra presente en una cantidad de entre 5 y 40 % en peso con respecto al peso seco de copolímero acrílico;

(c) un foto-iniciador que inicia la polimerización del oligómero y está presente en una cantidad de entre 0,5 y 5 % en peso con respecto al peso seco del copolímero acrílico; y

en la que la composición se encuentra libre de oligómero mono-funcionalizado y tiene:

20 i) una primera etapa de curado después de la cual la composición exhibe un valor de tan δ mayor que 0,8, medido a 20 °C, y

ii) una segunda etapa de curado secuencial después de la cual la composición exhibe un valor de módulo de almacenamiento de al menos 300.000 Pa a 20 °C y una temperatura de fallo de adhesión por cizalladura de al menos 425 °F (218,3 °C) a 1 Kg/pulgada<sup>2</sup> (0,155 Kg/cm<sup>2</sup>).

25 El copolímero acrílico se puede reticular durante la primera etapa de curado mediante exposición a luz que tiene una longitud de onda de menos que 300 nm.

El oligómero se puede reticular durante la segunda etapa de curado mediante exposición a luz que tiene una longitud de onda mayor que 300 nm.

El oligómero se puede reticular durante la segunda etapa curado mediante exposición a luz que tiene una longitud de onda de entre 320 y 440 nm.

30 La composición puede exhibir un valor de tan delta menor que 0,8, medido a 20 °C, tras la segunda etapa de curado.

Además, la composición puede exhibir un valor de adhesión por cizalladura, a temperatura ambiente, de al menos 500 horas a 5 libras/pulgada<sup>2</sup> (0,352 kg/cm<sup>2</sup>) tras la segunda etapa de curado.

Especialmente, el foto-iniciador se escoge entre el grupo que consiste en acetofenona, fosfinóxidos de arilo, sales de aril sulfonio y aril yodonio de hexafluorofosfato, bencilo/benzoína, benzofenona, tioxantona y sus combinaciones.

35 También, la composición puede exhibir una transmisión de luz de entre 80 y 100 %.

Aunque a continuación se describirán realizaciones específicas de la presente invención con referencia a los dibujos, debe entenderse que tales realizaciones son a modo de ejemplo únicamente y simplemente ilustrativas de un pequeño número de muchas posibles realizaciones específicas que puede representar aplicaciones de los principios de la presente invención.

## 40 EJEMPLOS

### EJEMPLOS 1-11

45 Los ejemplos 1-11 son ilustrativos de disoluciones de adhesivo que comprenden un copolímero acrílico susceptible de reticulación con base de disolvente y oligómero susceptible de reticulación multi-funcionalizado de acuerdo con la presente invención. Se colocó en un recipiente de reacción de color marrón un copolímero acrílico en las cantidades mostradas en la Tabla 1 y disolvente con el fin de proporcionar una mezcla que tuviera un contenido total de sólidos de 43 %. Los disolvente representativos pueden ser orgánicos, e incluir, por ejemplo, acetona, ciclopentanona, 1,2-dimetoxietano (glime), acetato de etilo, heptano, hexano, alcohol isopropílico, cloruro de metileno, metil-etil-cetona,

formiato de metilo, nitrometano, pentanodiona, tolueno y similares. Posteriormente, se añadió el oligómero multi-funcionalizado a la mezcla de copolímero acrílico/disolvente en las cantidades que se muestran en la Tabla 1 y se agitó. Una vez que se hubo mezclado completamente el oligómero, se añadió el foto-iniciador en las cantidades que se muestran en la Tabla 1, junto con una cantidad suficiente de disolvente para ajustar el contenido total de sólidos de la mezcla a 43 %.

5

TABLA 1

Ejemplo	<u>Copolímero acrílico</u>	<u>Oligómeros multi-funcionales</u>		<u>Foto-iniciador</u>
	Cytec 2480 (gramos)	CN965 (gramos)	CN964 (gramos)	Irganox 819 (gramos)
1	100	4,3	0	0,43
2	100	8,6	0	0,43
3	100	12,9	0	0,43
4	100	17,2	0	0,43
5	100	0	4,3	0,43
6	100	0	8,6	0,43
7	100	0	12,9	0,43
8	100	0	17,2	0,43
9	100	6,45	2,15	0,43
10	100	4,3	4,3	0,43
11	100	2,15	6,45	0,43

**EJEMPLOS COMPARATIVOS 1-4**

Los ejemplos comparativos 1-4 son ilustrativos de las disoluciones de adhesivo que comprenden un copolímero acrílico con base de disolvente y una combinación de oligómeros mono-funcionalizado y multi-funcionalizado. Se colocaron en un recipiente de reacción de color marrón los componentes que se muestran en la Tabla 2 de la misma forma que como se ha descrito anteriormente para los Ejemplos 1-11, exceptuando que se usó una combinación de un oligómero mono-funcionalizado y un oligómero multi-funcionalizado.

10

TABLA 2

Ejemplo	<u>Copolímero acrílico</u>	<u>Oligómeros multi-funcionales</u>		<u>Oligómero Mono-funcional</u>	<u>Foto-iniciador</u>
	Cytec 2480 (gramos)	CN965 (gramos)	CN964 (gramos)	Ebecryl CL 1039 (gramos)	Irganox 819 (gramos)
1	100	4,3	0	4,3	0,43
2	100	6,45	0	6,45	0,43
3	100	0	4,3	4,3	0,43
4	100	0	6,45	6,45	0,43

15

Las disoluciones de adhesivo anteriores se revistieron sobre un tubo de revestimiento de liberación Kraft natural poli-revestido de 90 libras, con un espesor húmedo de 12 mil para dar lugar a 3,5 gramos/100 pulgada<sup>2</sup> de peso de revestimiento seco. Se secaron las muestras a 23 °C durante 10 minutos.

Primera etapa de curado de las composiciones de adhesivo

Las muestras anteriormente preparadas y revestidas de los Ejemplos 1-11 y de los Ejemplos Comparativos 1-4 se secaron a 90 °C, en un horno de aire forzado, durante otros 10 minutos. Se retiraron las muestras del horno y se dejaron enfriar durante 5 minutos.

5 Segunda etapa de curado de las composiciones de adhesivo

Se lamina una película Mylar transparente de 2,0 mil sobre la superficie adhesiva para formar una muestra de ensayo de despegado, adhesión y cizalladura en condiciones A hasta D (descritas anteriormente). Se lamina una película Mylar revestida de silicona sobre la superficie adhesiva para formar una muestra de ensayo libre con el fin de someter a ensayo la reología en condiciones de D a F (descritas anteriormente). Se sometió cada muestra a radiación UV usando una bombilla Fusion UV D a 15 pie/minuto, 330 vatio/pulgada. La bombilla Fusion UV D presenta un intervalo de rendimiento espectral entre 340 y 440 nm.

10

Condiciones de ensayo

Se retiró el tubo de liberación de la muestra de ensayo antes del ensayo. Se sometieron las muestras a las siguientes condiciones descritas a continuación en la Tabla 3 antes del ensayo.

15

TABLA 3

Condiciones	
A	Se completó la 1ª etapa de curado antes de aplicar la muestra sobre el panel de ensayo para llevar a cabo el ensayo con la 2ª etapa de curado y con un tiempo de secado de 30 minutos antes del ensayo
B	Se completó la 1ª etapa de curado antes de aplicar la muestra sobre el panel de ensayo para llevar a cabo el ensayo con la 2ª etapa de curado, completada tras aplicación sobre el panel, y con un tiempo de secado de 30 minutos antes del ensayo
C	Se completó la 1ª etapa de curado antes de aplicar la muestra sobre el panel de ensayo, habiéndose completado la 2ª etapa de curado tras aplicación sobre el panel y con un tiempo de secado de 24 horas antes del ensayo
D	Se completaron la 1ª y 2ª etapas de curado antes de aplicar la muestra sobre el panel de ensayo y con un tiempo de secado de 30 minutos antes del ensayo.
E	Se completó la 1ª etapa de curado. No se aplicó muestra sobre el panel de ensayo.
F	Se completaron la 1ª y la 2ª etapas e curado. No se aplicó la muestra al panel de ensayo.

Métodos de ensayo

Ensayo de fuerza de despegado a 180°

20

Se determinaron las mediciones de Fuerza de Despegado a 180° como se muestra a continuación: se aplicó una banda de cinta sobre un panel de ensayo estándar (acero inoxidable) a presión controlada. Se despegó la cinta del panel con un ángulo de 180° a una velocidad de 12 pulgada/minuto, tiempo durante el cual se midió la fuerza requerida para el efecto de despegado. Se determinó la fuerza de despegado usando un dispositivo de ensayo de tracción Instron de acuerdo con el método de ensayo Pressure Sensitive Tape Council (PSTC)-16 Procedimiento A. La Tabla 4 muestra los resultados.

TABLA 4

Ejemplo	En condición A (libras/pulgada)	En condición B (libras/pulgada)	En condición C (libras/pulgada)	En condición D (libras/pulgada)
1	4,5	4,6	4,7	4,1
2	5,0	4,2	5,0	3,3
3	4,8	4,1	4,5	2,7
4	5,2	3,8	4,3	3,1
5	4,6	4,3	5,1	4,0
6	5,0	4,1	4,2	2,6
7	5,2	3,6	3,8	2,5
8	5,0	3,2	3,6	2,4
9	4,8	3,9	4,8	3,1
10	4,8	3,8	4,6	3,1
11	4,6	3,8	4,4	2,9

## Ensayo de Adhesión en Bucle

- 5 Se determinaron las mediciones de adhesión en bucle como se muestra a continuación: se cortó la muestra de ensayo Mylar descrita anteriormente en bandas de 1 pulgada de ancho y 7 pulgadas de largo. Se puso en contacto la muestra con una superficie de 24 mm x 24 mm (una pulgada cuadrada) de panel de ensayo de acero inoxidable, siendo la única fuerza aplicada el peso del propio artículo sensible a la presión. A continuación, se retiró la muestra del panel, registrando en un instrumento la fuerza requerida para retirar el adhesivo del adherente. Se
- 10 determinó la adhesión en bucle usando un dispositivo de ensayo de tracción Instron de acuerdo con el método de ensayo Pressure Sensitive Tape Council (PSTC)-16 Procedimiento A. La Tabla 5 muestra los resultados.

TABLA 5

Ejemplo	En condición A (libras/pulgada)	En condición D (libras/pulgada)
1	3,7	2,8
2	3,4	2,2
3	4,1	1,7
4	4,7	1,2
5	3,0	2,0
6	4,4	1,8
7	5,6	1,2
8	5,1	0,6
9	3,0	1,6
10	3,5	1,3
11	3,5	1,1

Ensayo de Temperatura de Fallo de Adhesión por Cizalladura

5 Se determinaron las temperaturas de fallo de adhesión por cizalladura como se muestra a continuación: se cortó la muestra de ensayo Mylar descrita anteriormente en bandas de 1 pulgada de anchura y 7 pulgadas de longitud. Se montó un extremo de la muestra sobre un panel de ensayo de acero inoxidable con una superficie total de contacto de una pulgada cuadrada. Un kilogramo de peso unido al extremo opuesto de la muestra. Se calentó la muestra a una temperatura de 100 °F (38 °C) y se dejó equilibrar durante 20 minutos a esta temperatura. Se aumentó la temperatura de la muestra a una velocidad de 0,5 °C/min hasta una temperatura máxima de 425 °F (218 °C). Se registró la temperatura a la cual se muestra comienza a despegarse del panel de ensayo. Se determinó el fallo de adhesión por cizalladura de acuerdo con el método de ensayo Pressure Sensitive Tape Council (PSTC)-101. La

10 Tabla 6 muestra los resultados.

TABLA 6

Ejemplo	En condición C (grados F)
1	> 425
2	> 425
3	> 425
4	> 425
5	> 425
6	> 425
7	> 425
8	> 425
9	> 425
10	> 425
11	> 425
Ejemplo Comparativo	
1	380
2	323
3	343
4	358

Ensayo de Cizalladura en Caliente

15 Se determinó la cizalladura en caliente de forma idéntica a como se ha descrito anteriormente para el caso de la temperatura de fallo de adhesión por cizalladura, exceptuando que la muestra se calentó a una temperatura de 320 °F (160 °C) y se registró la cantidad de tiempo para el fallo, es decir, cuando la muestra comienza a despegarse del panel de ensayo. No se observó fallo, se detuvo el ensayo trascurridos 10.000 minutos. Se determinó la cizalladura en caliente de acuerdo con el método de ensayo Pressure Sensitive Tape Council (PSTC)-107 Procedimiento G. La Tabla 7 muestra los resultados.

TABLA 7

Ejemplo	En condición C (min)
1	> 10.000
2	> 10.000
3	> 10.000
4	> 10.000
5	> 10.000
6	> 10.000
7	> 10.000
8	> 10.000
9	> 10.000
10	> 10.000
11	> 10.000

Ensayo de Cizalladura a Temperatura Ambiente

- 5 Se determinó la cizalladura a temperatura ambiente de forma idéntica a como se ha descrito anteriormente para la temperatura de fallo de adhesión por cizalladura, exceptuando que se unió un peso de 2,3 kilogramos a un extremo no montado de la muestra y se calentó la muestra a una temperatura de 72 °F (22 °C). Se registró la cantidad de tiempo hasta que se produjo el fallo, es decir, el momento en el que la muestra comienza a despegarse del panel de ensayo. Si no se observó fallo, se detuvo el ensayo transcurridas 500 horas. Se determinó la cizalladura a temperatura ambiente de acuerdo con el método de ensayo Pressure Sensitive Tape Council (PSTC)-107
- 10 Procedimiento G. Se determinó la cizalladura a temperatura ambiente de acuerdo con el método de ensayo Pressure Sensitive Tape Council (PSTC)-107 Procedimiento G. La tabla 8 muestra los resultados.

TABLA 8

Ejemplo	En condición C (horas)
1	> 500
2	> 500
3	> 500
4	> 500
5	> 500
6	> 500
7	> 500
8	> 500
9	> 500
10	> 500
11	> 500

## Ensayo DMA (Reología)

5 Las mediciones de reología se determinaron como se muestra a continuación: se aseguró la muestra en un analizador mecánico dinámico, Modelo RDA III, proporcionado por TA Instruments, New Castle, Delaware, EE.UU. De manera específica, se colocó la muestra en la placa inferior de un reómetro de placas paralelas que tenía un espesor de 1,5 mm y un diámetro de 8 mm y equilibrado a 20 °C. Se presionó la placa superior sobre la muestra formando un espacio de aproximadamente 1 mm. Se calentó la muestra hasta una temperatura máxima de 70 °C y a una velocidad de 3°/min. A medida que el material se depositaba, se registraron o calcularon como una función del tiempo, varias mediciones tales como el módulo de almacenamiento (o módulo elástico),  $G'$ ; el módulo de pérdida,  $G''$ ; el módulo complejo,  $G^*$ , [la raíz cuadrada de la suma de  $(G')^2 + (G'')^2$ ]; y el valor de  $\delta$  (tan delta), (relación del módulo de pérdida dividido entre el módulo de almacenamiento) y la viscosidad compleja. Se usó un barrido de temperatura de 10 radianes/segundos y una deformación de 0,1 % con el fin de medir las propiedades de flujo del material en su estado fundido. Las Tablas 9-11 muestran los resultados.

TABLA 9

Ejemplo	En condición E		En condición F	
	Módulo elástico a 20° C (kPa)	Módulo elástico a 70° C (kPa)	Módulo elástico a 20° C (kPa)	Módulo elástico a 70° C (kPa)
1	145	30	280	53
2	116	27	405	75
3	92	25	417	83
4	70	19	628	115
5	166	32	334	55
6	138	27	579	81
7	107	25	739	98
8	88	20	1161	132
9	119	28	368	70
10	120	28	417	71
11	125	28	489	81
Ejemplo Comparativo				
1	83	24	344	57
2	65	20	491	74
3	95	23	438	59
4	71	20	663	82

TABLA 10

Ejemplo	En condición E		En condición F	
	Tan delta a	Tan delta a	Tan delta a	Tan delta a
	20° C	70° C	20° C	70° C
1	0,88	0,50	0,77	0,47
2	0,87	0,45	0,71	0,42
3	0,86	0,42	0,70	0,41
4	0,99	0,40	0,68	0,40
5	0,80	0,48	0,75	0,44
6	0,95	0,49	0,76	0,45
7	1,03	0,44	0,69	0,41
8	1,20	0,43	0,64	0,39
9	0,80	0,45	0,69	0,41
10	0,93	0,45	0,70	0,43
11	0,92	0,45	0,67	0,40
Ejemplo Comparativo				
1	0,69	0,48	0,87	0,44
2	0,66	0,46	0,83	0,39
3	0,70	0,50	0,84	0,42
4	0,70	0,49	0,89	0,36

TABLA 11

Ejemplo	Viscosidad compleja en condición E  (kPa)
1	20500
2	14000
3	12000
4	9600
5	20600
6	19000
7	15000
8	14000
9	14000
10	16000
11	17000
Ejemplo Comparativo	
1	1000
2	7300
3	11500
4	8600

Resultará evidente para los expertos en la técnica que se pueden llevar a cabo modificaciones de varias de las realizaciones descritas anteriormente, sin alejarse del alcance verdadero y del espíritu de la presente invención. Debe comprenderse que no se pretende que la presente invención se vea limitada de forma indebida por las realizaciones ilustrativas explicadas en la presente memoria y que tales realizaciones se presentan únicamente a modo de ejemplo, pretendiéndose que el alcance de la invención se encuentre únicamente limitado por las reivindicaciones explicadas a continuación en la presente memoria.

La presente invención queda más aclarada por medio de los siguientes puntos (aspectos);

- 10 Punto 1: Una composición de adhesivo que comprende:
- (a) un copolímero acrílico susceptible de reticulación;
  - (b) un oligómero susceptible de reticulación multi-funcionalizado;
  - (c) un foto-iniciador que inicia la polimerización del oligómero y está presente en una cantidad de entre 0,1 y 5 % en peso con respecto al peso seco del copolímero acrílico; y
- 15 en la que la composición se encuentra libre de oligómero mono-funcionalizado y tiene:
- (i) una primera etapa de curado después de la cual la composición exhibe un valor de  $\tan \delta$  mayor que 0,8, medido a 20 °C, y
  - (ii) una segunda etapa de curado secuencial después de la cual la composición exhibe un valor de módulo de almacenamiento de al menos 300.000 Pa a 20 °C y una temperatura de fallo de adhesión por cizalladura de al menos 425 °F (218,3 °C) a 1 Kg/pulgada<sup>2</sup> (0,155 Kg/cm<sup>2</sup>).
- 20 Punto 2: La composición que se define en el punto 1, en la que el copolímero acrílico es un copolímero acrílico que contiene o que no contiene disolvente.

- Punto 3: La composición que se define en el punto 1, en la que el copolímero acrílico se reticula durante la primera etapa de curado por medio de evaporación del disolvente o exposición a luz que tiene una longitud de onda de menos que 300 nm.
- 5 Punto 4: La composición que se define en la punto 1, en la que el oligómero está presente en una cantidad de entre 5 y 40 % en peso, con respecto al peso seco del copolímero acrílico.
- Punto 5: La composición que se define en el punto 1, en la que el oligómero se reticula durante la segunda etapa de curado por medio de exposición a luz que tiene una longitud de onda de 200 nm.
- Punto 6: La composición que se define en el punto 1, en la que el oligómero se reticula durante la segunda etapa de curado por medio de exposición a luz que tiene una longitud de onda de entre 300 y 500 nm.
- 10 Punto 7: La composición que se define en el punto 1, en la que el oligómero se reticula durante la segunda etapa de curado por medio de exposición a luz que tiene una longitud de onda de entre 320 y 440 nm.
- Punto 8: La composición que se define en el punto 1, en la que la composición exhibe un valor de tan delta menor que 0,8, medido a 20 °C tras la segunda etapa de curado.
- 15 Punto 9: La composición que se define en el punto 1, en la que la composición exhibe un valor de adhesión por cizalladura a temperatura ambiente de al menos 500 horas a 5 libras/pulgada<sup>2</sup> (0,352 kg/cm<sup>2</sup>) tras la segunda etapa de curado.
- Punto 10: La composición que se define en el punto 1, en la que el copolímero acrílico comprende un co-monómero que se escoge entre el grupo que consiste en acrilamida, acrilonitrilo, ácido acrílico, alfa-metil-estireno, acrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de glucidilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de hexilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de isobornilo, acrilato de isobutilo, acrilato de iso-octilo, acrilato de isodecilo, acrilato de isononilo, ácido metacrílico, acrilato de metilo, metacrilonitrilo, n-vinil caprolactama, acrilato de nonilo, caprolactama, acrilato de propilo, acrilato de terc-butilo, acetato de vinilo, vinil pirrolidona, estireno y sus combinaciones.
- 20 Punto 11: La composición que se define en el punto 1, en la que el copolímero acrílico es un copolímero acrílico con disolvente que comprende co-monómeros de acrilato de 2-etilhexilo y acetato de vinilo.
- 25 Punto 12: La composición que se define en el punto 1, en la que el copolímero acrílico es un copolímero acrílico con funcionalidad de benzofenona que no contiene disolvente.
- Punto 13: La composición que se define en el punto 1, en la que el copolímero acrílico es una copolímero acrílico con funcionalidad de benzofenona que no contiene disolvente que comprende co-monómeros acrílicos de 2-etilhexilo acrílicos de butilo.
- 30 Punto 14: La composición que se define en el punto 1 que comprende además un agente de reticulación que reacciona con el copolímero acrílico que contiene o que no contiene disolvente.
- Punto 15: La composición que se define en el punto 14, en la que el agente de reticulación se escoge entre el grupo que consiste en resinas de amina, aziridinas, melaminas, isocianatos, ésteres de ácido de metal, quelatos de metal, iminas de propileno multi-funcionales y policarbodiimidias.
- 35 Punto 16: La composición que se define en el punto 14, en la que el agente de reticulación se escoge entre el grupo que consiste en acetilacetato de aluminio (III) (AlAcAc), acetilacetato de cromo (III) (CrAcAc), acetilacetato de hierro (III) (FeAcAc), acetilacetato de cobalto (II) (CoAcAc), acetilacetato de níquel (II) (NiAcAc), acetilacetato de manganeso (III) (MnAcAc), acetilacetato de titanio (IV) (TiAcAc), acetilacetato de cinc (II) (ZnAcAc), acetilacetato de circonio (IV) (ZrAcAc) y sus combinaciones.
- 40 Punto 17: La composición que se define en el punto 14, en la que el agente de reticulación es acetilacetato de aluminio (III) (AlAcAc).
- Punto 18: La composición que se define en el punto 1, en la que el oligómero comprende un resto funcional que se escoge entre el grupo que consiste en acrilato, epoxi, hidroxilo y sus combinaciones.
- 45 Punto 19: La composición que se define en el punto 18, en la que el resto funcional del oligómero es acrilato.
- Punto 20: La composición que se define en el punto 18, en la que el resto funcional del oligómero es epoxi.
- Punto 21: La composición que se define en el punto 1, en la que el oligómero comprende un monómero o co-monómero que se escoge entre el grupo que consiste en acrilato, acrílico, epoxi, poliéter, poliéter, poliéster, caucho saturado o insaturado, poliuretano y sus combinaciones.

- Punto 22: La composición que se define en el punto 1, en la que el foto-iniciador se escoge entre el grupo que consiste en acetofenonas, fosfinóxidos de arilo, sales de aril sulfonio y aril yodonio de hexafluorofosfato, bencilo/benzoínas, benzofenonas, tioxantonas, sales de onio y sus combinaciones.
- 5 Punto 23: La composición que se define en el punto 1, en la que la composición exhibe una transmisión de luz visible de entre 80 y 100 %.
- Punto 24: Una composición de adhesivo que comprende:
- (a) un copolímero acrílico susceptible de reticulación que comprende co-monómeros que se escogen entre el grupo que consiste en acetato de etilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de metilo, acetato de vinilo y sus combinaciones;
  - 10 (b) un oligómero susceptible de reticulación multi-funcionalizado que comprende un resto funcional que se escoge entre el grupo que consiste en acrilato, epoxi, hidroxilo y sus combinaciones;
  - (c) un foto-iniciador que inicia la polimerización del oligómero;
  - (d) un agente de reticulación que polimeriza el copolímero acrílico; y
- en la que la composición se encuentra libre de oligómero mono-funcionalizado y tiene:
- 15 (i) una primera etapa de curado después de la cual la composición exhibe un valor de  $\tan \delta$  mayor que 0,8, medido a 20 °C, y
  - (ii) una segunda etapa de curado secuencial después de la cual la composición exhibe un valor de módulo de almacenamiento de al menos 300.000 Pa a 20 °C y una temperatura de fallo de adhesión por cizalladura de al menos 425 °F (218,3 °C) a 1 Kg/pulgada<sup>2</sup> (0,155 Kg/cm<sup>2</sup>).
- 20 Punto 25: La composición como se ha definido en el punto 24, en la que el copolímero acrílico es un co-polímero acrílico que contiene disolvente.
- Punto 26: La composición como se ha definido en el punto 24, en la que el oligómero está presente en una cantidad de entre 5 y 40 % en peso, con respecto al peso seco del copolímero acrílico.
- 25 Punto 27: La composición como se ha definido en el punto 24, en la que el foto-iniciador está presente en una cantidad de entre 0,5 y 5 % en peso, con respecto al peso seco de copolímero acrílico.
- Punto 28: La composición como se ha definido en el punto 24, en la que el copolímero acrílico se reticula durante la primera etapa de curado por medio de evaporación del disolvente.
- 30 Punto 29: La composición como se ha definido en el punto 24, en la que el agente de reticulación se escoge entre el grupo que consiste en acetilacetato de aluminio (III) (AlAcAc), acetilacetato de cromo (III) (CrAcAc), acetilacetato de hierro (III) (FeAcAc), acetilacetato de cobalto (II) (CoAcAc), acetilacetato de níquel (II) (NiAcAc), acetilacetato de manganeso (III) (MnAcAc), acetilacetato de titanio (IV) (TiAcAc), acetilacetato de cinc (II) (ZnAcAc), acetilacetato de circonio (IV) (ZrAcAc) y sus combinaciones.
- 35 Punto 30: La composición como se ha definido en el punto 24, en la que el oligómero comprende un monómero o co-monómero que se escoge entre el grupo que consiste en acrilato, acrílico, epoxi, poliéter, éster, saturado o insaturado, caucho, uretano y sus combinaciones.
- Punto 31: La composición como se ha definido en el punto 24, en la que el foto-iniciador se escoge entre el grupo formado por acetofenona, fosfinóxidos de arilo, sales de aril sulfonio y aril yodonio de hexafluorofosfato, bencilo/benzoína, benzofenona, tioxantona y sus combinaciones.
- 40 Punto 32: La composición como se ha definido en el punto 24, en la que el oligómero se reticula durante la segunda etapa de curado mediante exposición a luz que tiene una longitud de onda de al menos 2000 nm.
- Punto 33: La composición como se ha definido en el punto 24, en la que el oligómero se reticula durante la segunda etapa de curado mediante exposición a luz que tiene una longitud de onda entre 320 y 440 nm.
- Punto 34: La composición como se ha definido en el punto 24, en la que la composición exhibe un valor de  $\tan \delta$  menor que 0,8, medido a 20 °C tras la segunda etapa de curado.
- 45 Punto 35: La composición como se ha definido en el punto 24, en la que la composición exhibe un valor de adhesión por cizalladura a temperatura ambiente de al menos 500 horas a 5 libras/pulgada<sup>2</sup> (0,352 kg/cm<sup>2</sup>) tras la segunda etapa de curado.
- Punto 36: La composición como se ha definido en el punto 24, en la que la composición exhibe una transmisión de

luz visible de entre 80 y 100 %.

Punto 37: Una composición de adhesivo que comprende:

- 5 a) un copolímero acrílico susceptible de reticulación que comprende co-monómeros que se escogen entre el grupo que consiste en acetato de etilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de metilo, acetato de vinilo y sus combinaciones;
- 10 b) un oligómero susceptible de reticulación multi-funcionalizado que comprende un resto funcional de acrilato y un monómero o co-monómero; en el que el oligómero se encuentra presente en una cantidad de entre 5 y 40 % en peso con respecto al peso seco del copolímero acrílico;
- c) un foto-iniciador que inicia la polimerización del oligómero y se encuentra presente en una cantidad de entre 0,5 a 5 % en peso con respecto al peso seco del copolímero acrílico;
- d) un agente de reticulación que reacciona con el copolímero acrílico; y

en la que la composición se encuentra libre de oligómero mono-funcionalizado y tiene:

- 15 (i) una primera etapa de curado después de la cual la composición exhibe un valor de  $\tan \delta$  mayor que 0,8, medido a 20 °C, y
- (ii) una segunda etapa de curado secuencial después de la cual la composición exhibe un valor de módulo de almacenamiento de al menos 300.000 Pa a 20 °C y una temperatura de fallo de adhesión por cizalladura de al menos 425 °F (218,3 °C) a 1 Kg/pulgada<sup>2</sup> (0,155 Kg/cm<sup>2</sup>).

Punto 38: La composición que se define en el punto 37, en la que el copolímero acrílico se reticula durante la primera etapa de curado por medio de evaporación del disolvente.

20 Punto 39: La composición que se define en el punto 37, en la que el oligómero se reticula durante la segunda etapa de curado mediante exposición a luz que tiene una longitud de onda de al menos 200 nm.

Punto 40: La composición que se define en el punto 37, en la que el oligómero se reticula durante la segunda etapa de curado mediante exposición a luz que tiene una longitud de onda de entre 320 y 440 nm.

25 Punto 41: La composición que se define en el punto 37, en la que la composición exhibe un valor de  $\tan \delta$  menor que 0,8 medido a 20 °C tras la segunda etapa de curado.

Punto 42: La composición que se define en el punto 37, en la que la composición exhibe un valor de adhesión por cizalladura a temperatura ambiente de al menos 500 horas a 5 libras/pulgada<sup>2</sup> (0,352 kg/cm<sup>2</sup>) tras la segunda etapa de curado.

30 Punto 43: La composición que se define en el punto 37, en la que el foto-iniciador se escoge entre el grupo formado por acetofenona, fosfinóxidos de arilo, sales de aril sulfonio y aril yodonio de hexafluorofosfato, bencilo/benzoína, benzofenona, tioxantona y sus combinaciones.

Punto 44: La composición que se define en el punto 37, en la que el foto-iniciador es un fosfinóxido de arilo o una sal de aril sulfonio o aril yodonio de hexafluorofosfato.

35 Punto 45: La composición que se define en el punto 37, en la que el agente de reticulación se escoge entre el grupo que consiste en acetilacetato de aluminio (III) (AlAcAc), acetilacetato de cromo (III) (CrAcAc), acetilacetato de hierro (III) (FeAcAc), acetilacetato de cobalto (II) (CoAcAc), acetilacetato de níquel (II) (NiAcAc), acetilacetato de manganeso (III) (MnAcAc), acetilacetato de titanio (IV) (TiAcAc), acetilacetato de cinc (II) (ZnAcAc), acetilacetato de circonio (IV) (ZrAcAc) y sus combinaciones.

40 Punto 46: La composición que se define en el punto 37, en la que la composición exhibe una transmisión de luz visible de entre 80 y 100 %.

Punto 47: Una composición de adhesivo que comprende:

- (a) un copolímero acrílico susceptible de reticulación con funcionalidad de benzofenona;
- (b) un oligómero susceptible de reticulación multi-funcionalizado;
- 45 (c) un foto-iniciador que inicia la polimerización del oligómero; y en la que la composición se encuentra libre de oligómero mono-funcionalizado y tiene:
- (i) una primera etapa de curado después de la cual la composición exhibe un valor de  $\tan \delta$  mayor que 0,8, medido a 20 °C, y

- (ii) una segunda etapa de curado secuencial después de la cual la composición exhibe un valor de módulo de almacenamiento de al menos 300.000 Pa a 20 °C y una temperatura de fallo de adhesión por cizalladura de al menos 425 °F (218,3 °C) a 1 Kg/pulgada<sup>2</sup> (0,155 Kg/cm<sup>2</sup>).

5 Punto 48: La composición que se define en el punto 47, en la que el copolímero acrílico es un co-polímero acrílico con funcionalidad de benzofenona que no contiene disolvente.

Punto 49: La composición que se define en el punto 47, en la que el copolímero acrílico comprende además co-monómeros de acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de butilo.

Punto 50: La composición que se define en el punto 47, en la que el copolímero acrílico se reticula durante la primera etapa de curado mediante exposición a luz que tiene una longitud de onda menor que 300 nm.

10 Punto 51: La composición que se define en el punto 47, en la que el oligómero comprende un resto funcional de acrilato y un monómero o co-monómero de uretano.

Punto 52: La composición que se define en el punto 47, en la que el oligómero está presente en una cantidad de entre 5 y 40 % en peso con respecto al peso seco de copolímero acrílico.

15 Punto 53: La composición que se define en el punto 47, en la que el foto-iniciador está presente en una cantidad de entre 0,5 y 5 % en peso, con respecto al peso seco de copolímero acrílico.

Punto 54: La composición que se define en el punto 47, en la que el oligómero se reticula durante la segunda etapa de curado mediante la exposición a luz que tiene una longitud de onda mayor que 300 nm.

Punto 55: La composición que se define en el punto 47, en la que el oligómero se reticula durante la segunda etapa de curado mediante a exposición a luz que tiene una longitud de onda de entre 320 y 440 nm.

20 Punto 56: La composición que se define en el punto 47, en la que la composición exhibe un valor de tan delta menor que 0,8, medido a 20 °C después de la segunda etapa de curado.

Punto 57: La composición que se define en el punto 47, en la que la composición exhibe un valor de de adhesión por cizalladura a temperatura ambiente de al menos 500 horas a 5 libras/pulgada<sup>2</sup> (0,352 kg/cm<sup>2</sup>) tras la segunda etapa de curado.

25 Punto 58: La composición que se define en el punto 47, en la que el foto-iniciador se escoge entre el grupo formado por acetofenona, fosfinóxidos de arilo, sales de aril sulfonio y aril yodonio de hexafluorofosfato, bencilo/benzoínas, benzofenona, tioxantona y sus combinaciones.

Punto 59: La composición que se define en el punto 47, en la que la composición exhibe una transmisión de luz visible de entre 80 y 100 %.

30 Punto 60: Una composición de adhesivo que comprende:

- a) un copolímero acrílico susceptible de reticulación con funcionalidad de benzofenona que no contiene disolvente que comprende co-monómeros de acrilato de 2-etilhexilo o acrilato de butilo;
- b) un oligómero susceptible de reticulación multi-funcionalizado que comprende un resto funcional de acrilato y un monómero o co-monómero; en el que el oligómero se encuentra presente en una cantidad de entre 5 y 40 % en peso con respecto al peso seco del copolímero acrílico;
- c) un foto-iniciador que inicia la polimerización del oligómero y se encuentra presente en una cantidad de entre 0,5 a 5 % en peso con respecto al peso seco del copolímero acrílico;

en la que la composición se encuentra libre de oligómero mono-funcionalizado y tiene:

40 (iii) una primera etapa de curado después de la cual la composición exhibe un valor de tan δ mayor que 0,8, medido a 20 °C, y

(iv) una segunda etapa de curado secuencial después de la cual la composición exhibe un valor de módulo de almacenamiento de al menos 300.000 Pa a 20 °C y una temperatura de fallo de adhesión por cizalladura de al menos 425 °F (218,3 °C) a 1 Kg/pulgada<sup>2</sup> (0,155 Kg/cm<sup>2</sup>).

45 Punto 60: La composición que se define en el punto 60, en la que el copolímero acrílico se reticula durante la primera etapa de curado mediante exposición a luz que tiene una longitud de onda menor que 300 nm.

Punto 61: La composición que se define en el punto 60, en la que el oligómero se reticula durante la segunda etapa de curado mediante exposición a luz que tiene una longitud de onda mayor que 300 nm.

Punto 62: La composición que se define en el punto 60, en la que el oligómero se reticula durante la segunda etapa de curado mediante exposición a luz que tiene una longitud de onda de 320 a 440 nm.

Punto 63: La composición que se define en el punto 60, en la que la composición exhibe un valor de tan delta menor que 0,8, medido a 20 °C tras la segunda etapa de curado.

5 Punto 64: La composición que se define en el punto 60, en la que la composición exhibe un valor de adhesión por cizalladura a temperatura ambiente de al menos 500 horas a 5 libras/pulgada<sup>2</sup> (0,352 kg/cm<sup>2</sup>) tras la segunda etapa de curado.

10 Punto 65: La composición que se define en el punto 60, en la que el foto-iniciador se escoge entre el grupo que consiste en acetofenona, fosfinóxidos de arilo, sales de aril sulfonio y aril yodonio de hexafluorofosfato, bencilo/benzoínas, benzofenona, tioxantona y sus combinaciones.

Punto 66: La composición que se define en el punto 60, en la que la composición exhibe una transmisión de luz visible de entre 80 y 100 %.

## REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición de adhesivo que comprende:
- (a) un copolímero acrílico susceptible de reticulación;
  - (b) un oligómero susceptible de reticulación multi-funcionalizado;
  - (c) un foto-iniciador que inicia la polimerización del oligómero y está presente en una cantidad de entre 0,1 y 5 % en peso con respecto al peso seco del copolímero acrílico; y
- 5 en la que la composición se encuentra libre de oligómero mono-funcionalizado y tiene:
- (i) una primera etapa de curado después de la cual la composición exhibe un valor de  $\tan \delta$  mayor que 0,8, medido a 20 °C, y
  - (ii) una segunda etapa de curado secuencial después de la cual la composición exhibe un valor de módulo de almacenamiento de al menos 300.000 Pa a 20 °C y una temperatura de fallo de adhesión por cizalladura de al menos 425 °F (218,3 °C) a 1 Kg/pulgada<sup>2</sup> (0,155 Kg/cm<sup>2</sup>).
- 10 2.- La composición que se define en la reivindicación 1, en la que el copolímero acrílico es un copolímero acrílico con o sin disolvente y/o en la que el copolímero acrílico se reticula durante la primera etapa de curado mediante evaporación del disolvente o exposición a luz que tiene una longitud de onda menor que 300 nm.
- 15 3.- La composición que se define en la reivindicación 1 ó 2, en la que el oligómero se encuentra presente en una cantidad de entre 5 y 40 % en peso, con respecto al peso seco de copolímero acrílico y/o en la que el oligómero se reticula durante la segunda etapa de curado mediante exposición a luz que tiene una longitud de onda de al menos 200 nm.
- 20 4.- La composición que se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que el oligómero se reticula durante la segunda etapa de curado mediante exposición a luz que tiene una longitud de onda de entre 300 y 500 nm y/o en la que el oligómero se reticula durante la segunda etapa de curado mediante exposición a luz que tienen una longitud de onda de entre 320 y 440 nm.
- 25 5.- La composición que se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que la composición exhibe un valor de  $\tan \delta$  menor que 0,8, medido a 20 °C tras la segunda etapa de curado y/o en la que la composición exhibe un valor de adhesión por cizalladura a temperatura ambiente de al menos 500 horas a 5 libras/pulgada<sup>2</sup> (0,352 kg/cm<sup>2</sup>) tras la segunda etapa de curado.
- 30 6.- La composición que se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que el copolímero acrílico comprende un co-monómero que se escoge entre el grupo que consiste en acrilamida, acrilonitrilo, ácido acrílico, alfa-metil estireno, acrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de glucidilo, metacrilato de 2-hidroxiethyl, acrilato de hexilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de isobornilo, acrilato de isobutilo, acrilato de isooctilo, acrilato de isodecilo, acrilato de isononilo, ácido metacrílico, acrilato de metilo, metacrilonitrilo, n-vinil caprolactama, acrilato de nonilo, caprolactama, acrilato de propilo, acrilato de terc-butilo, acetato de vinilo, vinil pirrolidona, estireno y sus combinaciones.
- 35 7.- La composición que se define en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el copolímero acrílico es un copolímero acrílico con disolvente que comprende co-monómeros de acrilato de 2-etilhexilo y de acetato de vinilo y/o en la que el copolímero acrílico es un copolímero acrílico con funcionalidad de benzofenona que no contiene disolvente y/o en la que el copolímero acrílico es un copolímero acrílico con funcionalidad de benzofenona que no contienen disolvente que comprende co-monómeros 2-etilhexil acrílicos o butil acrílicos.
- 40 8.- La composición que se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores que además comprende un agente de reticulación que reacciona con el copolímero acrílico que contiene o que no contiene disolvente.
- 45 9.- La composición que se define en la reivindicación 8, en la que el agente de reticulación se escoge entre el grupo que consiste en resinas se amina, aziridinas, melaminas, isocianatos, ésteres de ácido de metal, quelatos de metal, iminas de propileno multi-funcionales y policarbodiimidas y/o acetilacetato de aluminio (III) (AlAcAc), acetilacetato de cromo (III) (CrAcAc), acetilacetato de hierro (III) (FeAcAc), acetilacetato de cobalto (II) (CoAcAc), acetilacetato de níquel (II) (NiAcAc), acetilacetato de manganeso (III) (MnAcAc), acetilacetato de titanio (IV) (TiAcAc), acetilacetato de cinc (II) (ZnAcAc), acetilacetato de circonio (IV) (ZrAcAc) y sus combinaciones y/o en la que el agente de reticulación es acetilacetato de aluminio (III) (AlAcAc).
- 50 10.- La composición que se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que el oligómero comprende un resto funcional que se escoge en el grupo que consiste en acrilato, epoxi, hidroxil y sus combinaciones.

- 11.- La composición que se define en la reivindicación 10, en la que el resto funcional del oligómero es acrilato y/o en la que el resto funcional del oligómero es epoxi.
- 5 12.- La composición que se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que el oligómero comprende un monómero o co-monómero que se escoge entre el grupo que consiste en acrilato, acrílico, epoxi, poliéter, polioliol, poliéster, caucho saturado o insaturado, poliuretano y sus combinaciones.
- 13.- La composición que se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la que el foto-iniciador se escoge entre el grupo que consiste en acetofenonas, fosfinóxidos de arilo, sales de aril sulfonio y aril yodonio de hexafluorofosfato, bencilo/benzoínas, benzofenonas, tioxantonas, sales de onio y sus combinaciones.
- 10 14.- La composición que se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición exhibe una transmisión de luz visible de entre 80 y 100 %.
- 15 15. La composición que se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición comprende:
- (a) un copolímero acrílico susceptible de reticulación que comprende co-monómeros que se escogen entre el grupo que consiste en acetato de etilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de metilo, acetato de vinilo y sus combinaciones;
  - (b) un oligómero susceptible de reticulación multi-funcionalizado que comprende un resto funcional que se escoge entre el grupo que consiste en acrilato, epoxi, hidroxilo y sus combinaciones;
  - (c) un foto-iniciador que inicia la polimerización del oligómero;
  - (d) un agente de reticulación que reacciona con el copolímero acrílico; y
- 20 en la que la composición se encuentra libre de oligómero mono-funcionalizado y tiene:
- (i) una primera etapa de curado después de la cual la composición exhibe un valor de  $\tan \delta$  mayor que 0,8, medido a 20 °C, y
  - (ii) una segunda etapa de curado secuencial después de la cual la composición exhibe un valor de módulo de almacenamiento de al menos 300.000 Pa a 20 °C y una temperatura de fallo de adhesión por cizalladura de al menos 425 °F (218,3 °C) a 1 Kg/pulgada<sup>2</sup> (0,155 Kg/cm<sup>2</sup>).
- 25