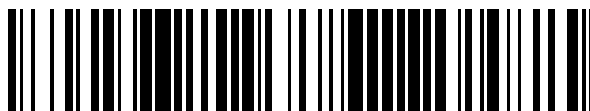


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 117**

51 Int. Cl.:  
**C09J 133/08** (2006.01)  
**C09J 133/10** (2006.01)  
**C09J 5/00** (2006.01)  
**C09J 4/06** (2006.01)  
**C08F 2/46** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06773456 .6**  
96 Fecha de presentación: **19.06.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1913062**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.04.2008**

54 Título: **COMPOSICIONES DE ELASTÓMEROS FOTORRETICULABLES (FOTOCURABLES).**

30 Prioridad:  
**21.06.2005 US 692446 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**12.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**12.12.2011**

73 Titular/es:  
**HENKEL CORPORATION  
1001 TROUT BROOK CROSSING  
ROCKY HILL, CT 06067, US**

72 Inventor/es:  
**LIONBURGER, James, E.,;  
WOODS, John, G., y  
SCHALL, Joel, D.,**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 370 117 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 de elastómeros fotorreticulables (fotocurables)

5 Ámbito de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de elastómeros fotorreticulables y métodos de fabricación y de uso de dichas composiciones. Más en concreto, la presente invención se refiere a composiciones de elastómeros fotorreticulables útiles para aplicaciones de reticulación "in situ", por ejemplo la formación de juntas de estanqueidad sobre piezas mecánicas.

10 Breve descripción de la tecnología afín

15 Las composiciones reticulables se han utilizado ampliamente para aplicaciones de sellado, de adhesión, de recubrimiento y de encapsulado, para nombrar una pocas. La elección de las estructuras elastómeras y de los grupos reticulables se realiza en general tomando en consideración la utilización final específica y el entorno, en el que se pretende utilizarlas. Se han utilizado polímeros que tienen porciones diversas de grupos insaturados así como de otros grupos funcionales reticulables.

20 Las aplicaciones de sellado con elastómeros y en particular las aplicaciones de juntas de estanqueidad se han fabricado convencionalmente por procesos de moldeo. Las juntas de estanqueidad producidas por estos procesos se ajustan después sobre el artículo u objeto específico que se pretende sellar. Estas juntas de estanqueidad se fabrican por lo general a temperatura elevada para conseguir una reticulación correcta y por ello se necesita calor para realizarlas. Además, debido a que estas juntas de estanqueidad se fabrican por adelantado, solamente podrán utilizarse en aplicaciones (usos) determinadas y para piezas que tengan tamaños predeterminados.

30 Las juntas de estanqueidad de reticulación "in situ" (inglés: cure-in-place gaskets, "CIPG") permiten superar algunos de los inconvenientes de las juntas de estanqueidad más convencionales, moldeadas o cortadas previamente, porque las juntas de estanqueidad CIPG se diseñan para aplicarse directamente sobre la pieza y reticularse (curarse) "in situ". De este modo, el tamaño de la junta de estanqueidad pueden controlarse aportando la composición en la manera y cantidad apropiada para los fines pretendidos. En varias composiciones y aplicaciones adhesivas se han empleado estos tipos de juntas de estanqueidad. A menudo la temperatura requerida para conseguir un sello correcto es relativamente elevada, lo cual puede ser problemático si se produce la deformación, debido a las temperaturas elevadas o los períodos prolongados de reticulación así como los costes de fabricación derivados de los tiempos largos de reticulación y de los consumos energéticos. En la fabricación de componentes de automóvil, por ejemplo, las piezas utilizadas en la cadena de montaje pueden exponerse a hidrocarburos líquidos, por ejemplo aceites y carburantes, por lo cual es deseable una reticulación del elastómero hasta un punto suficiente para resistir estos líquidos de manera eficaz. Las composiciones anteriores empleadas para los productos CIPG se muestran incapaces de superar satisfactoriamente estos inconvenientes.

40 Resumen de la invención

45 La presente invención proporciona un nuevo grupo de composiciones de elastómeros fotorreticulables. Más en concreto, incluso en su sentido más amplio, las composiciones de elastómeros fotorreticulables de la invención incluyen un componente elastómero, un reactivo monofuncional y/o multifuncional, p.ej. un agente de reticulación y un iniciador de la fotorreticulación. El iniciador (o fotoiniciador) puede ser un fotoiniciador de luz visible o de luz ultravioleta ("UV"). Las composiciones de la presente invención son útiles, por ejemplo, para las aplicaciones de reticulación "in situ", por ejemplo las aplicaciones de juntas de estanqueidad.

50 En otro aspecto de la presente invención se proporciona una composición que incluye: del 35 al 95 por ciento en peso de un elastómero, que contiene por lo menos una porción (met)acrilato polifuncional y por lo menos una porción (met)acrilato monofuncional; del 1,0 al 25 por ciento en peso por lo menos de un (met)acrilato multifuncional; y del 0,1 al 10,0 por ciento en peso de un fotoiniciador, por ejemplo un fotoiniciador UV.

55 En otro aspecto de la presente invención se proporciona una composición que incluye: del 35 al 95 por ciento en peso de un elastómero, que contiene polímeros de (met)acrilato de alquilo elegidos entre los homopolímeros de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> y copolímeros de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; un reactivo monofuncional en una cantidad del 1,0 al 25 por ciento en peso; y del 0,1 al 10,0 por ciento en peso de un fotoiniciador, por ejemplo un fotoiniciador UV.

60 En otro aspecto de la presente invención se proporciona un proceso para aplicar un sello a un artículo, que consta de los pasos siguientes: formar una mezcla de una composición que incluya: i) del 35 al 65 por ciento en peso de un elastómero formado por polímeros de (met)acrilato de alquilo elegidos entre los homopolímeros de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> y los copolímeros de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>; ii) del 1,0 al 25 por ciento en peso de un reactivo multifuncional; y iii) del 0,1 al 10,0 por ciento en peso de un fotoiniciador de luz visible; depositar la mezcla sobre el

artículo en la forma y grosor deseados para generar un sellado todavía sin reticular; e irradiar el sello sin reticular con una radiación apropiada durante un tiempo suficiente para formar el sello reticulado (curado).

5 En otro aspecto de la presente invención se proporciona un proceso para aplicar un sello a un artículo, que consta de los pasos siguientes: formar una mezcla de una composición que incluya: i) del 35 al 95 por ciento en peso de un elastómero formado por polímeros de (met)acrilato de alquilo elegidos entre los homopolímeros de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> y los copolímeros de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, ii) un reactivo monofuncional, en una cantidad del 1,0 al 25 por ciento en peso; y iii) del 0,1 al 10,0 por ciento en peso de un fotoiniciador, por ejemplo un fotoiniciador UV; depositar la mezcla sobre el artículo en la forma y grosor deseados para generar un sellado todavía sin reticular; e irradiar el sello sin reticular con una radiación apropiada durante un tiempo suficiente para formar el sello reticulado.

#### Descripción detallada de la invención

15 La presente invención se refiere a composiciones de elastómeros fotorreticulables. Las composiciones de elastómeros fotorreticulables incluyen un componente elastómero, un reactivo monofuncional o multifuncional y un iniciador. El iniciador puede ser un iniciador visible o UV, o ambos. Los componentes pueden estar presentes en diferentes cantidades, en función de la combinación de componentes y de la composición deseada.

20 Las composiciones de la presente invención pueden ser útiles, por ejemplo, para las aplicaciones de reticulación "in situ". Pueden utilizarse para aplicar un sello a un artículo, por ejemplo, una junta de estanqueidad. De modo más específico, las composiciones sin reticular pueden aplicarse directamente a un artículo o superficie que se quiera sellar y exponer a la radiación UV o visible para reticular la composición y formar un sello.

25 El término "reticular" o "curar" se emplea aquí para indicar un cambio de estado, condición y/o estructura de un material que se induce normalmente, pero no necesariamente, por lo menos por una variable, por ejemplo el tiempo, la temperatura, la humedad, la radiación, la presencia y la cantidad de un catalizador o acelerador de reticulación existente en dicho material o similares. El término abarca la reticulación parcial y también la total. Para los fines de la presente invención, los términos indican por lo menos un reticulación parcial y, en las formas de ejecución más deseables, la reticulación sustancial o total.

35 Un componente contenido en las composiciones de la presente invención es un elastómero. En algunas formas de ejecución de la presente invención, el componente elastómero es un homopolímero de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> o un copolímero de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>. Los acrilatos de alquilo apropiados incluyen, pero no se limitan a: acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo. Los elastómeros de acrilato copolímero o los cauchos pueden contener unidades copolimerizadas que tienen hasta un 40 por ciento en peso de monómeros de monovinilo, por ejemplo, estireno, acrilonitrilo, éter de vinilo y butilo, ácido acrílico y acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> diferente del comonómero principal acrilato de alquilo. Estos copolímeros son productos comerciales, por ejemplo, los cauchos acrílicos Hytemps<sup>®</sup> (cauchos de homopolímeros y copolímeros acrílicos suministrados por Nippon Zeon, KK) y los cauchos acrílicos Toacron<sup>®</sup> AR-601 (polímeros de poli(acrilato de etilo), suministrados por Toa Paint, KK).

45 Algunos de estos polímeros de acrilato de alquilo se han descrito con más detalle en la patente US-6,506,460 de Paglia y col., que se incorpora a la presente en su totalidad como referencia. En algunas formas de ejecución, estos elastómeros incluyen una porción de (met)acrilato polifuncional y por lo menos una porción de (met)acrilato monofuncional. La porción de (met)acrilato polifuncional puede constituir la cadena principal del polímero, mientras que la porción (met)acrilato monofuncional es la que forma los grupos terminales.

50 Por ejemplo, el elastómero puede ser un polímero vinílico terminado en grupos (met)acrilato. Estos polímeros vinílicos pueden tener, pues, por lo menos un grupo terminal que se ajusta a la fórmula general (I) en cada molécula:



55 El número de grupos de la anterior fórmula general (I) en cada molécula no está especialmente restringido, pero es deseable que no sea superior a 1 por molécula. En algunas formas de ejecución, el número de grupos de la fórmula (I) por molécula se sitúa entre 1,2 y 4.

60 En los que respecta a la fórmula general (I), R significa hidrógeno o un grupo orgánico de 1 a 20 átomos de carbono. De modo deseable, R es hidrógeno o un grupo hidrocarburo de 1 a 20 átomos de carbono, que incluye por tanto los compuestos siguientes: -H, -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub> (n = un número entero de 2 a 19), -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -CH<sub>2</sub>OH y -CN, entre otros. Los más deseados son -H y -CH<sub>3</sub>.

La cadena principal del polímero puede ser multifuncional, con lo cual aportaría un grado de funcionalidad al polímero más elevado que el de los polímeros de (met)acrilato de alquilo descritos previamente. La cadena principal

del polímero vinílico es deseable que contenga un polímero (met)acrílico, más deseable que contenga un polímero éster acrílico. Se puede utilizar también un polímero estirénico.

5 El monómero empleado para formar la cadena principal del polímero vinílico no está restringido en especial, pero  
 10 pueden emplearse selectivamente un gran número de monómeros. Los ejemplos apropiados incluyen, pero no se  
 15 limitan a: monómeros (met)acrílicos, por ejemplo el ácido (met)acrílico, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo,  
 (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato  
 de tert-butilo, (met)acrilato de n-pentilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de n-  
 heptilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de decilo,  
 20 (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de toliolo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de 2-  
 metoxietilo, (met)acrilato de 3-metoxibutilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo,  
 (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de 2-aminoetilo,  $\gamma$ -(metacrililoiloxipropil)-  
 trimetoxisilano, aducto de ácido (met)acrílico y óxido de etileno, (met)acrilato de trifluorometilmetilo, (met)acrilato de 2-  
 25 trifluorometilmetilo, (met)acrilato de 2-perfluoretiletilo, (met)acrilato de 2-perfluorbutiletilo, (met)acrilato de 2-  
 perfluoretiletilo, (met)acrilato de perfluormetilo, (met)acrilato de diperfluorometilmetilo, (met)acrilato de 2-perfluormetil-  
 2-perfluoretiletilo, (met)acrilato de 2-perfluorhexiletilo, (met)acrilato de 2-perfluordeciletilo, (met)acrilato de 2-  
 perfluorhexadeciletilo, etc.; los monómeros estirénicos, por ejemplo el estireno, viniltolueno,  $\alpha$ -metilestireno,  
 cloroestireno, ácido estirenosulfónico y su sal; monómeros vinílicos fluorados, por ejemplo el perfluoretileno,  
 30 perfluorpropileno, fluoruro de vinilideno, etc.; monómeros vinílicos que contienen silicio, por ejemplo el  
 viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, etc.; anhídrido maleico, ácido maleico, ésteres de monoalquilo y ésteres de  
 dialquilo del ácido maleico; ácido fumárico y ésteres de monoalquilo y ésteres de dialquilo del ácido fumárico;  
 monómeros de maleimida, por ejemplo la maleimida, metilmaleimida, etilmaleimida, propilmaleimida, butilmaleimida,  
 hexilmaleimida, octilmaleimida, dodecilmaleimida, estearilmaleimida, fenilmaleimida, ciclohexilmaleimida, etc.;  
 35 monómeros vinílicos que contienen el grupo nitrilo, por ejemplo el acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etc.; monómeros  
 vinílicos que contienen el grupo amida, por ejemplo la acrilamida, metacrilamida, etc.; ésteres vinílicos, por ejemplo  
 el acetato de vinilo, propionato de vinilo, pivalato de vinilo, benzoato de vinilo, cinamato de vinilo, etc.; alquenos,  
 por ejemplo el etileno, propileno, etc.; dienos conjugados, por ejemplo el butadieno, isopreno, etc.; el cloruro de vinilo,  
 el cloruro de vinilideno, el cloruro de alilo y el alcohol alílico. Estos monómeros pueden utilizarse a título individual o  
 bien en forma de una pluralidad de los mismos para la copolimerización.

30 El polímero vinílico puede tener una distribución de pesos moleculares, es decir, la proporción de entre el peso  
 molecular ponderal medio y el peso molecular numérico medio determinados por cromatografía de infiltración a  
 través de gel inferior a 1,8, con preferencia inferior a 1,7, con mayor preferencia inferior a 1,6, con mayor preferencia  
 todavía inferior a 1,5, en especial inferior a 1,4, con preferencia especial inferior a 1,3.

35 El peso molecular numérico medio del polímero vinílico puede situarse entre 500 y 100000, de modo más deseable  
 entre 3000 y 40000.

40 Estos polímeros vinílicos se han descrito con mayor detalle en la publicación de patente europea EP 1 059 308 A1.

40 El componente elastómero puede estar presente en cantidades variables, en función de la combinación de  
 componentes que se desee. Por ejemplo, en algunas formas de ejecución, el elastómero estará presente en  
 cantidades comprendidas entre el 35% y el 65%, de modo más específico entre el 50% y el 65% en peso de la  
 composición. En otras formas de ejecución de la presente invención, el elastómero está presente en cantidades  
 45 comprendidas entre el 35% y el 95%, de modo más específico entre el 50% y el 95% en peso de la composición.

Además del componente elastómero, las composiciones de la presente invención pueden contener por lo menos un  
 reactivo, p.ej., agente de reticulación o un diluyente reactivo. El reactivo puede ser un reactivo monofuncional, un  
 reactivo multifuncional o una combinación de ambos.

50 En algunas formas de ejecución, el reactivo es un reactivo monofuncional. Los ejemplos de reactivos  
 monofuncionales idóneos incluyen, pero no se limitan a: monómeros de (met)acrilato, por ejemplo el (met)acrilato de  
 n-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de isoocitilo y (met)acrilato de isononilo, acrilato de isobornilo,  
 acrilato de etoxietoxietilo, monómeros acrilato cíclico, monómeros estirénicos.

55 Algunas formas de ejecución de la presente invención incluyen un reactivo multifuncional. El reactivo multifuncional  
 es un agente (met)acrílico de reticulación. Se entiende por agente de reticulación (met)acrílico multifuncional un  
 éster que es un producto de reacción de un compuesto polihidroxílico, por lo general un alcohol polihidroxílico, y un  
 ácido acrílico o metacrílico, dicho agente de reticulación tiene por lo menos dos dobles enlaces carbono-carbono.  
 60 Tales composiciones se denominan habitualmente en la técnica convencional acrilatos multifuncionales o  
 metacrilatos multifuncionales. Normalmente, los acrilatos y metacrilatos multifuncionales tienen pesos moleculares  
 comprendido entre 150 y 1.000 y tienen por lo menos dos grupos insaturados polimerizables por molécula.

65 Los agentes de reticulación acrílicos multifuncionales representativos incluyen a los acrilatos y metacrilatos, por  
 ejemplo, pero sin limitarse a ellos: el diacrilato del etilenglicol; dimetacrilato del etilenglicol; diacrilato del 1,6-  
 hexanodiol; dimetacrilato del 1,6-hexanodiol; diacrilato del 1,4-butanodiol; triacrilato de pentaeritrita; tetraacrilato de

- pentaeritrita; pentaacrilato de dipentaeritrita, triacrilato de metoxi-1,6-hexanodiolpentaeritrita; triacrilato del trimetilolpropano; diacrilato del tetraetilenglicol; polimetacrilato-uretanos; epoxi-acrilatos; monómeros y oligómeros de poliéster-acrilato; triacrilato de trimetilolpropano propoxilado; diacrilatos de poli(óxido de n-butilenglicol); y diacrilatos de aducto de óxido de alquileo y bisfenol A. Los agentes de reticulación deseados pueden ser el triacrilato del
- 5 trimetilolpropano y el trimetacrilato del trimetilolpropano porque estos compuestos son productos comerciales asequibles. Además pueden mejorarse la deformación residual (compression set) y la densidad de reticulación de las composiciones que contienen estos agentes de reticulación si se comparan con las composiciones que contienen acrilatos difuncional, por ejemplo el dimetacrilato del dietilenglicol.
- 10 Tal como se ha descrito antes para el componente elastómero, los reactivos monofuncionales y multifuncionales pueden estar presentes en cantidades variables, en función de la combinación final de componentes que se desee. La variación de las cantidades relativas permite "cortar a medida" las propiedades de las composiciones y de sus formas reticuladas. En las formas de ejecución de la presente invención, el reactivo está presente en cantidades comprendidas entre el 1% y el 25% en peso de la composición.
- 15 Las composiciones de la presente invención pueden incluir también un fotoiniciador, por ejemplo un iniciador UV, un iniciador visible o una combinación de iniciadores UV y visible.
- 20 Puede emplearse un gran número de iniciadores UV. Los iniciadores UV son efectivos en general un intervalo comprendido entre 200 y 400 nm y en especial en la franja del espectro que divide la porción de luz invisible de la porción visible, precisamente detrás de esta, p.ej. desde >200 nm hasta 390 nm.
- 25 Como respuesta a la radiación UV, los iniciadores pondrán en marcha e inducirán la reticulación del componente reticulable con grupos funcionales (met)acrilato, los que son útiles la presente invención incluyen, pero no se limitan a: la benzofenona y las benzofenonas sustituidas, la acetofenona y las acetofenonas sustituidas, la benzoína y sus ésteres de alquilo, la xantona y las xantonas sustituidas, los óxidos de fosfina, la dietoxi-acetofenona, el éter de metilo de la benzoína, el éter de etilo de la benzoína, el éter de isopropilo de la benzoína, la dietoxi xantona, clorotio-xantona, N-metil-dietanol-amina-benzofenona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona, 2-bencil-2-(dimetilamino)-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona y mezclas de los mismos.
- 30 Los ejemplos de tales iniciadores UV incluyen los iniciadores que son productos comerciales suministrados por Ciba Specialty Chemicals Inc. con las marcas "IRGACURE" y "DAROCUR", en especial el "IRGACURE" 184 (1-hidroxiciclohexil-fenil-cetona), 907 (2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona), 369 (2-bencil-2-N,N-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-1-butanona), 500 (combinación de la 1-hidroxiciclohexilfenilcetona y benzofenona), 651 (2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona), 1700 (combinación del óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil-2,4,4-trimetilpentil)fosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona) y 819 [óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina] y "DAROCUR" 1173 (2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propano) y 4265 (combinación del óxido de la 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona); y el óxido de la 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina (producto comercial de la marca LUCIRIN TPO suministrado por BASF Corp.). Obviamente pueden emplearse también combinaciones de estos
- 40 materiales. Como es natural se da por supuesto que algunos de estos fotoiniciadores considerados aquí como fotoiniciadores UV tienen una absorción de cola dentro del intervalo visible, y por ello rebasan la línea que separa los iniciadores de reticulación de luz UV y luz visible, a pesar de ello se incluyen aquí como parte de la invención.
- 45 Los iniciadores apropiados para el uso en la presente invención que responden a la luz visible para iniciar e inducir la reticulación incluyen, pero no se limitan a: los iniciadores de peroxiésteres de alcanforquinona, los peroxiésteres del ácido 9-fluorenocarboxílico, los fotoiniciadores de luz visible [azul], dl-alcanforquinona, "IRGACURE" 784DC (fotoiniciador basado en titanocenos sustituidos) y combinaciones de los mismos.
- 50 Otros sistemas idóneos de fotoiniciadores incluyen los descritos en cada una de las siguientes patentes o publicaciones, que se incorporan a la presente en su totalidad como referencias. En la patente US-4,505,793 de Tamoto y col., que se incorpora a la presente como referencia, se describen iniciadores de fotopolimerización que incluyen una combinación de un compuesto de cumarina sustituido por ceto en posición 3 y un compuesto halogenado activo. Se describen en los ejemplos un gran número de compuestos. Estos iniciadores de fotopolimerización reticulan por exposición a la luz que tiene longitudes de onda comprendidas entre 180 nm y 600
- 55 nm. En la patente US-4,258,123 de Nagashima y col., que se incorpora a la presente como referencia, se describen composiciones de resinas fotosensibles, que incluyen componentes iniciadores que generan radicales libres después de haberse expuesto a la irradiación de luz actínica. Estos componentes incluyen varios compuestos de triazina, que se describen con detalle en dicho documento.
- 60 En la publicación de patente europea EP 0 369 645 A1 se describe un sistema de fotoiniciador que consta de tres partes e incluye una s-triazina sustituida por trihalometilo, un compuesto sensibilizador capaz de absorber radiación en el intervalo comprendido entre 300 y 1000 nm y un dador de electrones. Se describen ejemplos de compuestos sensibilizadores, que incluyen: cetonas; colorantes de cumarina; colorantes de xanteno; colorantes de 3H-xanten-3-ona; colorantes de acridina; colorantes de tiazol; colorantes de tiazina; colorantes de oxazina; colorantes de azina; colorantes de aminocetona; colorantes de metano y polimetina; porfirinas; hidrocarburos policíclicos aromáticos; compuestos de aminoestirilcetona sustituidos en posición p; aminotriaril-metanos; merocianinas; colorantes de
- 65

escuarilio; y colorantes de piridinio. Se describen también ejemplos de dadores de electrones, que incluyen: aminas; amidas; éteres; ureas; ferroceno; ácido sulfínico y sus sales; sales de ferrocianuro; ácido ascórbico y sus sales; ácido ditiocarbámico y sus sales; sales de xantatos; sales del ácido etilendiaminatetraacético; y sales del ácido tetrafenilborónico. Estos iniciadores son sensibles tanto a luz UV como a la visible.

5 En la publicación de patente europea EP 0 563 925 A1 se describen iniciadores de fotopolimerización que incluyen un compuesto sensibilizador capaz de absorber radiación en el intervalo comprendido entre 250 y 1000 nm y la 2-  
 10 aril-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazina. Los ejemplos de compuestos sensibilizadores que se describen incluyen: los colorantes de cianina, colorantes de merocianina, colorantes de cumarina, colorantes de cetocumarina, colorantes de (tio)xanteno, colorantes de acridina, colorantes de tiazol, colorantes de tiazina, colorantes de oxazina, colorantes de azina, colorantes de aminocetona, colorantes de escuarilio, colorantes de piridinio, colorantes de (tia)pirilio, colorantes de porfirina, colorantes de triaril-metano, colorantes de (poli)metano, compuestos de aminoestirilo e hidrocarburos policíclicos aromáticos. Estos iniciadores de fotopolimerización son sensibles a la luz UV y a la visible.

15 En la patente US-5,395,862 de Neckers y col., que se incorpora a la presente como referencia, se describen fotoiniciadores fluorados, que son sensibles a la luz visible. Estos sistemas de iniciadores fluores incluyen también un coiniciador, que es capaz de aceptar un electrones del compuesto fluorado excitado. Los ejemplos de  
 20 coiniciadores que se describen incluyen: las sales onio, nitrohalometanos y diazosulfonas. En la patente US-5,451,343 de Neckers y col., que se incorpora a la presente como referencia, se describen derivados fluorados y de pironina-Y como iniciadores que absorben luz de longitudes de onda superiores a 350 nm. En la patente US-5,545,676 de Patazzotto y col., que se incorpora a la presente como referencia, se describe un sistema de fotoiniciador de tres componentes, que reticula por luz UV o por luz visible. El sistema de tres componentes incluye una sal de arilidonio, un compuesto sensibilizador y un dador de electrones. Los ejemplos de sales yodonio incluyen las sales de difenilyodonio. Se indican también ejemplos de sensibilizadores y dadores de electrones que pueden  
 25 utilizarse en este sistema de tres componentes. Además, el sensibilizador es capaz de absorber luz en el intervalo de 300 a 1000 nm.

Los iniciadores descritos anteriormente tienen una finalidad meramente ilustrativa y en modo alguno limitan el espectro de iniciadores que pueden utilizarse en la presente invención.

30 Los iniciadores se emplean en cantidades comprendidas entre el 0,1% y el 10% en peso de la composición total. De modo más deseable, el iniciador estará presente en cantidades comprendidas entre el 0,5% y el 5% en peso de la composición total.

35 Pueden incluirse también en las composiciones de la presente invención aditivos opcionales, por ejemplo, pero sin limitarse a ellos: estabilizadores, inhibidores, agentes recolectores (neutralizadores) de oxígeno, cargas de relleno, colorantes, colores, pigmentos, promotores de adhesión, plastificantes, agentes compactantes, agentes reforzantes, agentes fluorescentes, agentes de control reológico, agentes humectantes, antioxidantes y combinaciones de los mismos. Algunas formas de ejecución pueden incluir, como elastómero, una combinación de los siguientes: un  
 40 polímero de (met)acrilato de alquilo elegido entre los homopolímeros de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> y los copolímeros de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, presente en cantidades comprendidas entre el 35% y el 65% en peso de la composición, un reactivo monofuncional presente en cantidades comprendidas entre el 1,0% y el 25% en peso de la composición y un iniciador UV presente en cantidades comprendidas entre el 0,1% y el 10,0% en peso de la composición. De modo más específico, en algunas formas de ejecución, el elastómero puede estar presente en  
 45 cantidades comprendidas entre el 50% y el 65% en peso de la composición.

En algunas formas de ejecución, la combinación de componentes puede incluir, como elastómero, un polímero de (met)acrilato de alquilo elegido entre los homopolímeros de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> y los copolímeros de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, presente en cantidades comprendidas entre el 35% y el 65% en peso de la  
 50 composición, un reactivo monofuncional presente en cantidades comprendidas entre el 1,0% y el 25% en peso de la composición y un iniciador de luz visible presente en cantidades comprendidas entre el 0,1% y el 10,0% en peso de la composición. De modo más específico, en algunas formas de ejecución, el elastómero puede estar presente en cantidades comprendidas entre el 50% y el 65% en peso de la composición.

55 Algunas formas de ejecución se refieren a composiciones que incluyen un elastómero, que contiene por lo menos una porción (met)acrilato polifuncional y por lo menos una porción (met)acrilato monofuncional, presente en cantidades comprendidas entre el 35% y el 95% en peso de la composición, un (met)acrilato multifuncional presente en cantidades comprendidas entre el 1,0% y el 25% en peso de la composición y un iniciador UV presente en  
 60 cantidades comprendidas entre el 0,1% y el 10,0% en peso de la composición. De modo más específico, en algunas formas de ejecución, el elastómero puede estar presente en cantidades comprendidas entre el 50% y el 95% en peso de la composición.

Otras composiciones de la presente invención pueden incluir, como elastómero, un polímero de (met)acrilato de alquilo elegido entre los homopolímeros de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> y los copolímeros de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, presente en cantidades comprendidas entre el 35% y el 95% en peso de la composición, un reactivo monofuncional presente en cantidades comprendidas entre el 1,0% y el 25% en peso de la composición y un  
 65

iniciador UV presente en cantidades comprendidas entre el 0,1 % y el 10,0% en peso de la composición. De modo más específico, en algunas formas de ejecución, el elastómero puede estar presente en cantidades comprendidas entre el 50% y el 95% en peso de la composición.

- 5 En algunas formas de ejecución, la combinación de componentes pueden incluir, como elastómero, un polímero de (met)acrilato de alquilo elegido entre los homopolímeros de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> y los copolímeros de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, presente en cantidades comprendidas entre el 35% y el 95% en peso de la composición, un reactivo monofuncional presente en cantidades comprendidas entre el 1,0% y el 25% en peso de la composición y un iniciador de luz visible presente en cantidades comprendidas entre el 0,1% y el 10,0% en peso de la composición. De modo más específico, en algunas formas de ejecución, el elastómero puede estar presente en cantidades comprendidas entre el 50% y el 95% en peso de la composición.

15 La presente invención se refiere también a métodos para aplicar un sello a un artículo. De modo más específico, los componentes descritos anteriormente puede mezclar para formar composiciones reticulables en varias combinaciones y cantidades. En algunas formas de ejecución, la composición puede calentarse a una temperatura de 25-250 °C, de modo deseable a 90-170 °C. Después puede depositarse la composición reticulable, p.ej., de modo calibrado, sobre un artículo o superficie que se tiene que sellar, en una forma geométrica y un grosor deseados para formar un sello sin reticular. El sello sin reticular puede irradiarse durante un tiempo suficiente para formar un sello reticulado (curado). La radiación puede incluir luz UV o visible. Por lo tanto, el sello se forma directamente "in situ" sobre el objeto a sellar, y no se forma en un paso separado de moldeo. Es típico que los sellos sin reticular se formen en grosores de 1-15 mm, de modo deseable en grosores de 2-8 mm.

25 En algunas formas de ejecución puede utilizarse un equipo de fusión de materiales robotizado para aplicar las juntas de estanqueidad "in situ". Por ejemplo, en algunas formas de ejecución, puede introducirse en un cilindro, provisto de placa de calentamiento y pistón, una composición reticulable descrita anteriormente, que contiene un componente elastómero de baja viscosidad. Una vez calentada, la composición se reblandece y se puede extruir. El pistón puede expulsar de modo forzoso la composición del cilindro, por lo general con una presión relativamente baja, normalmente inferior a 5,0 bares (es decir, 0,5 MPas). Después, una bomba de engranajes o de pistón transporta la composición a través de un tubo calentado hasta una pistola de aplicación, fijada sobre el brazo de un robot industrial multidimensional, capaz de efectuar un calibrado preciso y rápido. De este modo la composición puede introducirse en un surco de un artículo u objeto, por ejemplo un artículo termoplástico, que se acaba de producir, por ejemplo por moldeo. La bola de elastómero sin reticular que se halla en el surco puede solidificar rápidamente cuando se enfría y formar un elemento de sellado sin reticular. En algunos casos el surco o cavidad puede fabricarse también con otros materiales, que incluyen, pero no se limitan a los metálicos.

35 Como alternativa, la composición puede depositarse en el exterior de un objeto para formar un sello. Este método de aplicación de masa fundida caliente puede ser deseable para los elastómeros de baja viscosidad.

40 En otras formas de ejecución pueden moldearse composiciones de viscosidad relativamente elevada o composiciones de resistencia al calor relativamente baja y convertirse en sellos sin reticular por una técnica de generación de juntas de estanqueidad "in situ". En lugar de emplear un equipo de masa fundida caliente, se pueden utilizar extrusoras de husillo para entregar la composición de elastómero sobre el artículo que se tiene que sellar. Una extrusora, que se emplee en combinación con un brazo flexible puede aplicar una bola de elastómero sin reticular a un surco o cavidad, es especialmente deseable para los procesos de generación de juntas de estanqueidad "in situ". Esta tecnología difiere de la tecnología de extrusión convencional por el hecho de que la extrusora no se emplea para formar un artículo acabado. En su lugar, bombea la composición de elastómero sin reticular a un cabezal aplicador robotizado, que entrega la composición de forma calibrada y la deposita en la ubicación que se tiene que sellar. El uso de extrusoras de husillo requiere un consumo energético relativamente elevado para procesar el polímero si se compara con los procesos que se realizan con equipo de fusión de masa fundida. Con el fin de minimizar la degradación del elastómero en la extrusora es deseable que el proceso de extrusión se realice sin que el compuesto supere los 250°C de temperatura. Esto requiere en general velocidades de extrusión lentas. Los expertos reconocerán que la temperatura apropiada para la extrusión dependerá de la viscosidad del elastómero sin reticular, del peso molecular del elastómero sin reticular, de la cantidad de agente reticulante, de la temperatura de descomposición del fotoiniciador y de la temperatura de volatilización del agente reticulante y se elegirá dentro del intervalo comprendido entre 25 y 250 °C.

55 Estas aplicaciones de reticulación "in situ" se han descrito en la patente US-6,506,460, ya mencionada antes.

60 Tal como se ha indicado previamente, una vez se ha depositado la composición sobre la superficie a sella, puede irradiarse durante un tiempo suficiente para formar un sello reticulado. En función de la forma de ejecución, la radiación puede incluir luz UV y/o visible. Para la radiación con luz visible se pueden emplear dispositivos de generación de luz basados en LEDs. Estos dispositivos incluyen por lo menos un LED conectado a una fuente de suministro eléctrico, dicho dispositivo entrega una cantidad de luz elevada sobre la composición a reticular. Los dispositivos LED se han descrito con detalle en la publicación de patente internacional WO 2004/011848 A2 y la solicitud de patente provisional, también pendiente del mismo solicitante, US 60/579,824, titulada "High Power Led

Electro-Optic Assembly” y depositada con fecha 15 de junio de 2004, que se incorporan a la presente en su totalidad como referencias.

- 5 Los ejemplos de focos luminosos que pueden proporcionar luz no solo UV sino también visible incluyen las lámparas de arco eléctrico. Pueden emplearse lámparas de arco convencionales, por ejemplo las lámparas de arco corto de mercurio. Pueden utilizarse conjuntos de lámparas de reticulación UV, que pueden incluir lámparas de arco, por ejemplo las descritas en las patentes US-6,520,663 de Holmes y col. y 6,881,964 de Holmes, cuyos contenidos se incorporan a la presente en su totalidad como referencias.
- 10 Un ejemplo de conjunto de lámparas, que es un producto comercial, útil para la reticulación con luz UV y/o visible, es el “ZETA 7420” (suministrado por Henkel Corporation, Rocky Hill, CT.). El “ZETA 7420” incluye un filtro de vidrio para reducir las emisiones de longitudes de onda cortas y medias de la lámpara. Este conjunto puede emitir luz en las regiones visibles azul y verde.

15 Ejemplos

Ejemplo 1

- 20 Se fabrica una composición de la presente invención, que contiene un polímero acrilato, reactivos monofuncionales y un iniciador UV, con arreglo a lo siguiente.

Tabla 1

componente	% en peso
poliacrilato terminado con grupos acrilol <sup>1</sup>	69,25
sílice calcinado sililado	8,0
acrilato de 2-etilhexilo	4,0
acrilato de isobornilo	15,0
tetrakis[(3,5-di-tert-butil-4-hidroxihidrocinnamato) de metileno]metano <sup>2</sup>	2,0
tris-[copoli(oxipropileno)(oxipropileno)]éter de trimetilol <sup>3</sup>	0,25
ácido acrílico	0,5
iniciador UV <sup>4</sup>	1,0
<sup>1</sup> Kaneka RC220C (producto comercial de Kaneka Corp.) <sup>2</sup> IRGANOX 1010 (producto comercial de Ciba Specialty Chemicals) <sup>3</sup> Pluracol V-10 (producto comercial de BASF Corp.) <sup>4</sup> DAROCUR 4265 (producto comercial de Ciba Specialty Chemicals)	

- 25 Los componentes recogidos en la anterior tabla 1 se mezclan para fabricar una composición CIPG reticulable por UV. La composición se reticula seguidamente por exposición a la luz UV. Se ensaya la composición para determinar una serie de propiedades, los resultados obtenidos se recogen en la siguiente tabla 2.

Tabla 2

ensayo	resultado
velocidad de extrusión	150 g/min
flujo Boeing (desprendimiento)	0,2 pulgadas/2 min
dureza (Shore A)	45
resistencia a la tracción	505 psi
alargamiento a la rotura	275 %
deformación residual (150°C durante 70 h)	24 %
deformación residual (150°C durante 1000 h)	68 %
compresibilidad máxima	50 %
adhesión al aluminio	120 psi

- 30 La composición reticulada expuesta a 150°C durante 1000 horas presenta además las propiedades siguientes: dureza = 53 Shore A; alargamiento residual = 168; y cambio porcentual de alargamiento = -39%.

Ejemplo 2

- 35 Se fabrica una composición de la presente invención, que contiene un polímero acrilato, monofuncional reactivo y un iniciador UV, con arreglo a lo siguiente.

Tabla 3



componente	% en peso
poliacrilato terminado con grupos acrilol <sup>1</sup>	82
sílice calcinado sililado	7
acrilato de isobornilo	8
tetrakis[(3,5-di-tert-butil-4-hidroxihidrocinnamato) de metileno]metano <sup>2</sup>	1,0
2,2-dietoxiacetofenona	2
<sup>1</sup> Kaneka RC200C (producto comercial de Kaneka Corp.)	
<sup>2</sup> IRGANOX 1010 (producto comercial de Ciba Specialty Chemicals)	

- 5 Los componentes recogidos en la anterior tabla 3 se mezclan para fabricar una composición CIPG reticulable por UV. La composición se reticula seguidamente por exposición a la luz UV. Se ensaya la composición para determinar una serie de propiedades, los resultados obtenidos se recogen en la siguiente tabla 4.

Tabla 4

ensayo	resultado
velocidad de extrusión	180 g/min
flujo Boeing (desprendimiento)	0,6 pulgadas/2 min
dureza (Shore A)	48
resistencia a la tracción	420 psi
alargamiento a la rotura	163 %
deformación residual (150°C durante 70 h)	17 %
compresibilidad máxima	40 %
adhesión al aluminio	65 psi

Ejemplo 3

- 10 Se fabrica una composición de la presente invención, que contiene un polímero acrilato, reactivos monofuncionales y un iniciador UV, con arreglo a lo siguiente.

Tabla 5

componente	% en peso
poliacrilato terminado con grupos acrilol <sup>1</sup>	45
sílice calcinado sililado	18
acrilato de etoxietoxietilo	20
acrilato de isobornilo	13
tetrakis[(3,5-di-tert-butil-4-hidroxihidrocinnamato) de metileno]metano <sup>2</sup>	2,0
ácido acrílico	1,0
iniciador UV <sup>3</sup>	1,0
<sup>1</sup> Kaneka RC200C (producto comercial de Kaneka Corp.)	
<sup>2</sup> IRGANOX 1010 (producto comercial de Ciba Specialty Chemicals)	
<sup>3</sup> DAROCUR 4265 (producto comercial de Ciba Specialty Chemicals)	

- 15 Los componentes recogidos en la anterior tabla 1 se mezclan para fabricar una composición CIPG reticulable por UV. La composición se reticula seguidamente por exposición a la luz UV. Se ensaya la composición para determinar una serie de propiedades, los resultados obtenidos se recogen en la siguiente tabla 6.

20 Tabla 6

ensayo	resultado
velocidad de extrusión	89 g/min
flujo Boeing (desprendimiento)	0 pulgadas/2 min
dureza (Shore A)	53
resistencia a la tracción	531 psi
alargamiento a la rotura	267 %
deformación residual (150°C durante 70 h)	27 %
compresibilidad máxima	50 %
adhesión al aluminio	185 psi

Ejemplo 4

Se fabrica una composición de la presente invención, que contiene un polímero acrilato, reactivos monofuncionales y un iniciador UV, con arreglo a lo siguiente.

5 Tabla 7

componente	% en peso
poliacrilato terminado con grupos acrilol <sup>1</sup>	58
silíce calcinado sililado	14
acrilato de etoxietoxietilo	7
acrilato de isobornilo	18
tetrakis[(3,5-di-tert-butil-4-hidroxihidrocinnamato) de metileno]metano <sup>2</sup>	1,0
ácido acrílico	1,0
iniciador UV <sup>3</sup>	1,0
<sup>1</sup> Kaneka RC200C (producto comercial de Kaneka Corp.)	
<sup>2</sup> IRGANOX 1010 (producto comercial de Ciba Specialty Chemicals)	
<sup>3</sup> DAROCUR 4265 (producto comercial de Ciba Specialty Chemicals)	

Los componentes recogidos en la anterior tabla 7 se mezclan para fabricar una composición CIPG reticulable por UV. La composición se reticula seguidamente por exposición a la luz UV. Se ensaya la composición para determinar una serie de propiedades, los resultados obtenidos se recogen en la siguiente tabla 8.

## 10

Tabla 8

ensayo	resultado
velocidad de extrusión	155 g/min
flujo Boeing (desprendimiento)	0,1 pulgadas/2 min
dureza (Shore A)	55
resistencia a la tracción	528 psi
alargamiento a la rotura	240 %
deformación residual (150°C durante 70 h)	25 %
compresibilidad máxima	50 %
adhesión al aluminio	150 psi

Ejemplo 5

## 15 Se fabrica una composición de la presente invención, que contiene un polímero acrilato, reactivos monofuncionales y multifuncionales y un iniciador UV, con arreglo a lo siguiente.

Tabla 9

componente	% en peso
poliacrilato terminado con grupos acrilol <sup>1</sup>	65
silíce calcinado sililado	11,2
acrilato de etoxietoxietilo	15
triacrilato de trimetilopropano	5
tetrakis[(3,5-di-tert-butil-4-hidroxihidrocinnamato) de metileno]metano <sup>2</sup>	0,8
ácido acrílico	1,0
2,2-dietoxiacetofenona	2,0
<sup>1</sup> Kaneka RC200C (producto comercial de Kaneka Corp.)	
<sup>2</sup> IRGANOX 1010 (producto comercial de Ciba Specialty Chemicals)	

## 20 Los componentes recogidos en la anterior tabla 9 se mezclan para fabricar una composición CIPG reticulable por UV. La composición se reticula seguidamente por exposición a la luz UV. Se ensaya la composición para determinar una serie de propiedades, los resultados obtenidos se recogen en la siguiente tabla 10.

Tabla 10

ensayo	resultado
dureza (Shore A)	60
resistencia a la tracción	498 psi
alargamiento a la rotura	80 %
deformación residual (150°C durante 70 h)	25 %

compresibilidad máxima	25 %
------------------------	------

Ejemplo 6

- 5 Se fabrica una composición de la presente invención, que contiene un polímero acrilato, reactivos multifuncionales y un iniciador UV, con arreglo a lo siguiente.

Tabla 11

componente	% en peso
poliacrilato terminado con grupos acrilol <sup>1</sup>	65
sílice calcinado sililado	11,2
diacrilato de bisfenol A etoxilado	20
tetrakis[(3,5-di-tert-butil-4-hidroxihidrocinnamato) de metileno]metano <sup>2</sup>	1
ácido acrílico	1,0
2,2-dietoxiacetofenona	2,0
<sup>1</sup> Kaneka RC20C (producto comercial de Kaneka Corp.)	
<sup>2</sup> IRGANOX 1010 (producto comercial de Ciba Specialty Chemicals)	

- 10 Los componentes recogidos en la anterior tabla 11 se mezclan para fabricar una composición CIPG reticulable por UV. La composición se reticula seguidamente por exposición a la luz UV. La composición posee una dureza 93 Shore A.

Ejemplo 7

- 15 Se fabrica una composición de la presente invención, que contiene un polímero acrilato, reactivos monofuncionales y multifuncionales y un iniciador UV, con arreglo a lo siguiente.

Tabla 12

componente	% en peso
poliacrilato terminado con grupos acrilol <sup>1</sup>	65
sílice calcinado sililado	11,2
acrilato de etoxietoxietilo	10
diacrilato de bisfenol A etoxilado	10
tetrakis[(3,5-di-tert-butil-4-hidroxihidrocinnamato) de metileno]metano <sup>2</sup>	0,8
ácido acrílico	1,0
2,2-dietoxiacetofenona	2,0
<sup>1</sup> Kaneka RC200C (producto comercial de Kaneka Corp.)	
<sup>2</sup> IRGANOX 1010 (producto comercial de Ciba Specialty Chemicals)	

- 20 Los componentes recogidos en la anterior tabla 12 se mezclan para fabricar una composición CIPG reticulable por UV. La composición se reticula seguidamente por exposición a la luz UV. Se ensaya la composición para determinar una serie de propiedades, los resultados obtenidos se recogen en la siguiente tabla 13.

Tabla 10

ensayo	resultado
dureza (Shore A)	63
resistencia a la tracción	686 psi
alargamiento a la rotura	86 %
deformación residual (150°C durante 70 h)	26 %
compresibilidad máxima	25 %

25 Ejemplo 8

- 30 Se fabrica una composición de la presente invención, que contiene un polímero acrilato, reactivos monofuncionales y un iniciador UV, con arreglo a lo siguiente.

Tabla 14

componente	% en peso
poliacrilato terminado con grupos acrilol <sup>1</sup>	65,5

sílice calcinado sililado	11,7
acrilato de etoxietoxietilo	4
acrilato de isobornilo	15
tetrakis[(3,5-di-tert-butil-4-hidroxihidrocinnamato) de metileno]metano <sup>2</sup>	0,8
ácido acrílico	1,0
2,2-dietoxiacetofenona	2,0
<sup>1</sup> Kaneka RC200C (producto comercial de Kaneka Corp.)	
<sup>2</sup> IRGANOX 1010 (producto comercial de Ciba Specialty Chemicals)	

- 5 Los componentes recogidos en la anterior tabla 14 se mezclan para fabricar una composición CIPG reticulable por UV. La composición es similar a las de los ejemplos 5-7, tanto en componentes como en cantidades empleadas, pero ahora se incluyen solamente reactivos monofuncionales. La composición se reticula seguidamente por exposición a la luz UV. Se ensaya la composición para determinar una serie de propiedades, los resultados obtenidos se recogen en la siguiente tabla 15.

Tabla 15

ensayo	resultado
dureza (Shore A)	50
resistencia a la tracción	484 psi
alargamiento a la rotura	203 %
deformación residual (150°C durante 70 h)	22 %
compresibilidad máxima	45 %

10 Ejemplo 9

Se fabrica una composición de la presente invención, que contiene un polímero acrilato, reactivos monofuncionales y un iniciador UV, con arreglo a lo siguiente.

15 Tabla 16

componente	% en peso
poliacrilato terminado con grupos acrilol <sup>1</sup>	37,5
sílice calcinado sililado	23
acrilato de 2-etilhexilo	28
acrilato de isobornilo	8
tetrakis[(3,5-di-tert-butil-4-hidroxihidrocinnamato) de metileno]metano <sup>2</sup>	2,0
ácido acrílico	0,5
iniciador UV <sup>3</sup>	1,0
<sup>1</sup> Kaneka RC220C (producto comercial de Kaneka Corp.)	
<sup>2</sup> IRGANOX 1010 (producto comercial de Ciba Specialty Chemicals)	
<sup>3</sup> DAROCUR 4265 (producto comercial de Ciba Specialty Chemicals)	

- 20 Los componentes recogidos en la anterior tabla 16 se mezclan para fabricar una composición CIPG reticulable por UV. La composición se reticula seguidamente por exposición a la luz UV. Se ensaya la composición para determinar una serie de propiedades, los resultados obtenidos se recogen en la siguiente tabla 17.

Tabla 17

ensayo	resultado
dureza (Shore A)	57
resistencia a la tracción	620 psi
alargamiento a la rotura	295 %
deformación residual (177°C durante 22 h)	33 %
compresibilidad máxima	50 %

Ejemplo 10

- 25 Se fabrica una composición de la presente invención, que contiene un polímero acrilato, reactivo monofuncional e iniciador de luz visible, con arreglo a lo siguiente.

Tabla 18

componente	% en peso
poliacrilato terminado con grupos acrilol <sup>1</sup>	88,05
colorante de fluorona <sup>2</sup>	0,07
triazina	0,28
N,N-dimetilaminobenzoato de 4-etilo	2,38
N,N-dimetilacrilamida	9,22
<sup>1</sup> Kaneka RC200C (producto comercial de Kaneka Corp.)	
<sup>2</sup> 5,7-diyodo-3-butoxi-6-fluorona (producto comercial H-Nu 470 de Spectra Group Ltd.)	

5 Los componentes recogidos en la anterior tabla 18 se mezclan para fabricar una composición CIPG reticulable por luz visible en una escala de 7,7 g. La composición se reticula seguidamente por exposición a la luz azul (visible). Se observa que la composición reticulada fija dos portaobjetos de vidrio separados por 1,0 mm cuando se irradia con un foco de luz visible de baja intensidad durante 30 segundos.

#### Ejemplo 11

10 Se fabrica una composición de la presente invención, que contiene un polímero acrilato, reactivo monofuncional e iniciador de luz visible, con arreglo a lo siguiente.

Tabla 19

componente	% en peso
poliacrilato terminado con grupos acrilol <sup>1</sup>	88,91
colorante de fluorona <sup>2</sup>	0,11
sal de yodonio	0,30
metildietanolamina (MDEA)	0,47
N,N-dimetilacrilamida	10,21
<sup>1</sup> Kaneka RC200C (producto comercial de Kaneka Corp.)	
<sup>2</sup> 5,7-diyodo-3-butoxi-6-fluorona (producto comercial H-Nu 470 de Spectra Group Ltd.)	

15 Los componentes recogidos en la anterior tabla 19 se mezclan para fabricar una composición CIPG reticulable por luz visible en una escala de 5,1 g. La composición se reticula seguidamente por exposición a la luz azul (visible). Se observa que la composición reticulada fija dos portaobjetos de vidrio separados por 1,0 mm cuando se irradia con un foco de luz visible de baja intensidad durante 30 segundos.

#### Ejemplo 12

20 Se fabrica una composición de la presente invención, que contiene un polímero acrilato, reactivo monofuncional e iniciador de luz visible, con arreglo a lo siguiente.

Tabla 20

componente	% en peso
poliacrilato terminado con grupos acrilol <sup>1</sup>	72,37
colorante de fluorona <sup>2</sup>	0,06
triazina	0,25
MDEA	2,08
N,N-dimetilacrilamida	8,33
sílice calcinado	16,91
<sup>1</sup> Kaneka RC200C (producto comercial de Kaneka Corp.)	
<sup>2</sup> 5,7-diyodo-3-butoxi-6-fluorona (producto comercial H-Nu 470 de Spectra Group Ltd.)	

25 Los componentes recogidos en la anterior tabla 20 se mezclan en una mezcladora rápida del tipo DAC 400 FVZ para fabricar una composición CIPG reticulable por luz visible. Después se reticula la composición con la luz visible de amplio espectro (blanca) en un aparato "ZETA 7420". La composición reticulada tiene las propiedades siguientes:  
 30 aspecto físico de un sólido flexible, transparente de color rojo-anaranjado; dureza 38 Shore A; deformación residual (177°C/22 horas) del 58 %; deformación residual (150°C/1 semana) del 78 %; resistencia a la tracción de 284 ± 12 psi; alargamiento a la rotura de 161 ± 9 %; y transición vítrea (definida como punto de inicio en la DSC) de -30°C.

#### Ejemplo 13

35 Se fabrica una composición de la presente invención, que contiene un polímero acrilato, reactivo monofuncional e iniciador de luz visible, con arreglo a lo siguiente.

Tabla 21

componente	% en peso
poliacrilato terminado con grupos acrilol <sup>1</sup>	69,13
colorante de fluorona <sup>2</sup>	0,07
triazina	0,3
MDEA	2,5
N,N-dimetilacrilamida	10
sílice calcinado	17
tetrakis[(3,5-di-tert-butil-4-hidroxihidrocinnamato) de metileno]metano <sup>3</sup>	1
<sup>1</sup> Kaneka RC200C (producto comercial de Kaneka Corp.)	
<sup>2</sup> 5,7-diyodo-3-butoxi-6-fluorona (producto comercial H-Nu 470 de Spectra Group Ltd.)	
<sup>3</sup> IRGANOX 1010 (producto comercial de Ciba Specialty Chemicals)	

5 Los componentes recogidos en la anterior tabla 21 se mezclan para fabricar una composición CIPG reticulable por luz visible. Después se reticula la composición con la luz visible de amplio espectro (blanca) en un aparato "ZETA 7420". La composición reticulada tiene las propiedades siguientes: dureza 51 Shore A; deformación residual (177°C/22 horas) del 66 %; deformación residual (150°C/1 semana) del 88 %; resistencia a la tracción de 525 ± 35 psi; alargamiento a la rotura de 202 ± 17 %.

## Ejemplo 14

10 Se fabrica una composición de la presente invención, que contiene un polímero acrilato, reactivo monofuncional e iniciador de luz visible, con arreglo a lo siguiente.

Tabla 22

componente	% en peso
poliacrilato terminado con grupos acrilol <sup>1</sup>	46,11
colorante de fluorona <sup>2</sup>	0,07
triazina	0,3
MDEA	2,5
acrilato de isobornilo	17,66
acrilato de etoxietoxietilo	12,75
ácido acrílico	1,96
sílice calcinado	17,66
tetrakis[(3,5-di-tert-butil-4-hidroxihidrocinnamato) de metileno]metano <sup>3</sup>	0,98
<sup>1</sup> Kaneka RC200C (producto comercial de Kaneka Corp.)	
<sup>2</sup> 5,7-diyodo-3-butoxi-6-fluorona (producto comercial H-Nu 470 de Spectra Group Ltd.)	
<sup>3</sup> IRGANOX 1010 (producto comercial de Ciba Specialty Chemicals)	

15 Los componentes recogidos en la anterior tabla 22 se mezclan para fabricar una composición CIPG reticulable por luz visible. Después se reticula una porción de la composición por exposición a la luz azul (visible) (470 nm). La composición se convierte en un sólido pegajoso, blando, después de la irradiación con una intensidad de 28 mW/cm<sup>2</sup> durante 60 segundos.

20 Una segunda porción de la composición se reticula con la luz visible de amplio espectro (blanca) en un aparato "ZETA 7420". La composición reticulada tiene las propiedades siguientes: dureza 38 Shore A; deformación residual (177°C/22 horas) del 90 %; resistencia a la tracción de 296 ± 43 psi; alargamiento a la rotura de 219 ± 18 %; y transición vítrea de -35°C.

## Ejemplo 15

25 Se fabrica una composición de la presente invención, que contiene un polímero acrilato, reactivo monofuncional e iniciador de luz visible, con arreglo a lo siguiente.

30

Tabla 23

componente	% en peso
poliacrilato terminado con grupos acrilol <sup>1</sup>	47,03
colorante de fluorona <sup>2</sup>	0,07
triazina	0,31
MDEA	2,55
acrilato de isobornilo	18,06

acrilato de etoxietoxietilo	13
sílice calcinado	18,01
tetrakis[(3,5-di-tert-butil-4-hidroxihidrocinnato) de metileno]metano <sup>3</sup>	1
<sup>1</sup> Kaneka RC200C (producto comercial de Kaneka Corp.)	
<sup>2</sup> 5,7-diiodo-3-butoxi-6-fluorona (producto comercial H-Nu 470 de Spectra Group Ltd.)	
<sup>3</sup> IRGANOX 1010 (producto comercial de Ciba Specialty Chemicals)	

5 Los componentes recogidos en la anterior tabla 23 se mezclan para fabricar una composición CIPG reticuable por luz visible. Después se reticula una porción de la composición por exposición a la luz azul (visible) (470 nm). La composición se convierte en un sólido pegajoso, blando, después de la irradiación con una intensidad de 28 mW/cm<sup>2</sup> durante 60 segundos.

10 Una segunda porción de la composición se reticula con la luz visible de amplio espectro (blanca) en un aparato "ZETA 7420". La composición reticulada tiene las propiedades siguientes: dureza 29 Shore A; deformación residual (177°C/22 horas) del 79 %; resistencia a la tracción de 314 ± 12 psi; alargamiento a la rotura de 262 ± 2 %; y transición vítrea de -34°C.

#### Ejemplo 16

15 Se fabrica una composición de la presente invención, que contiene un polímero acrilato, reactivo monofuncional e iniciador de luz visible, con arreglo a lo siguiente.

#### Tabla 24

componente	% en peso
poliacrilato terminado con grupos acrilol <sup>1</sup>	76,19
colorante de fluorona <sup>2</sup>	0,06
triazina	0,25
MDEA	2,08
N,N-dimetilacrilamida	8,33
sílice calcinado	16,91
<sup>1</sup> Kaneka RC200C (producto comercial de Kaneka Corp.)	
<sup>2</sup> 2,4,5,7-tetraiodo-3-hidroxi-6-fluorona (producto en desarrollo H-Nu 535 de Spectra Group Ltd.)	

20 Los componentes recogidos en la anterior tabla 24 se mezclan para fabricar una composición CIPG reticuable por luz visible. Después se reticula una porción de la composición por exposición a la luz verde (visible) (LED de 535 nm). La composición se convierte en un sólido seco, blando, después de la irradiación con una intensidad de 26 mW/cm<sup>2</sup> durante 18 minutos.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición que contiene:

- 5 a) del 35 al 95 por ciento en peso de un elastómero formado por polímeros de (met)acrilato de alquilo elegidos entre el grupo formado por homopolímeros de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> y copolímeros de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>;  
 b) del 1,0 al 25 por ciento en peso de un reactivo monofuncional; y  
 c) del 0,1 al 10,0 por ciento en peso de un fotoiniciador.

10

2. La composición de la reivindicación 1, que contiene:

- 15 a) del 35 al 65 por ciento en peso de un elastómero formado por polímeros de (met)acrilato de alquilo elegidos entre el grupo formado por homopolímeros de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> y copolímeros de (met)acrilato de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>;  
 b) del 1,0 al 25 por ciento en peso de un reactivo monofuncional; y  
 c) del 0,1 al 10,0 por ciento en peso de un fotoiniciador.

20 3. La composición de una de las reivindicaciones 1 y 2, en la que dicho reactivo monofuncional se elige entre el grupo formado por: monómeros de (met)acrilato; monómeros de acrilato cíclico; y monómeros estirénicos.

4. Una composición que contiene:

- 25 a) del 35 al 95 por ciento en peso de un elastómero que comprende por lo menos una porción (met)acrilato polifuncional y por lo menos una porción (met)acrilato monofuncional;  
 b) del 1,0 al 25 por ciento en peso por lo menos de un (met)acrilato multifuncional; y  
 c) del 0,1 al 10,0 por ciento en peso de un fotoiniciador.

30

5. La composición de la reivindicación 4, que contiene:

- a) del 35 al 95 por ciento en peso de un elastómero que contiene por lo menos una porción (met)acrilato polifuncional y por lo menos una porción (met)acrilato monofuncional;  
 b) del 1,0 al 25 por ciento en peso de un reactivo que contiene por lo menos un (met)acrilato multifuncional en combinación con por lo menos un (met)acrilato monofuncional; y  
 35 c) del 0,1 al 10,0 por ciento en peso de un fotoiniciador.

6. La composición de una de las reivindicaciones 1, 2 y 5, en la que dicho fotoiniciador es un fotoiniciador de luz visible.

40 7. Una composición de la reivindicación 4, en la que dicho (met)acrilato multifuncional contiene un agente de reticulación (met)acrílico.

45 8. La composición de la reivindicación 7, en la que dicho agente de reticulación (met)acrílico se elige entre el grupo formado por: el diacrilato del etilenglicol; dimetacrilato del etilenglicol; diacrilato del 1,6-hexanodiol; dimetacrilato del 1,6-hexanodiol; diacrilato del 1,4-butanodiol; triacrilato de pentaeritrita; tetraacrilato de pentaeritrita; pentaacrilato de dipentaeritrita; triacrilato de metoxi-1,6-hexanodiolpentaeritrita; triacrilato del trimetilolpropano; diacrilato del tetraetilenglicol; polimetacrilato-uretanos; epoxi-acrilatos; monómeros y oligómeros de poliéster-acrilato; triacrilato de trimetilolpropano propoxilado; diacrilatos de poli(óxido de n-butilenglicol); diacrilatos de aducto de óxido de alquileo y bisfenol A; y mezclas de los mismos.

50

9. La composición de una de las reivindicaciones 1, 2 ó 4, en la que dicho fotoiniciador se elige entre el grupo formado por: la benzofenona; las benzofenonas sustituidas; la acetofenona; las acetofenonas sustituidas; la benzoína; los ésteres de alquilo de la benzoína; la xantona; las xantonas sustituidas; los óxidos de fosfina; la dietoxiacetofenona; el éter metílico de la benzoína; el éter etílico de la benzoína; el éter isopropílico de la benzoína; la dietoxixantona; la cloro-tio-xantona; la N-metildietanol-amina-benzofenona; la 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona; la 2-bencil-2-(dimetilamino)-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona; y mezclas de los mismos.

55

10. La composición de la reivindicación 4, en la que dicha por lo menos una porción (met)acrilato monofuncional de dicho elastómero contiene por lo menos un grupo terminal (met)acriloilo.

60

11. Un proceso para aplicar un sello a un artículo que consta de los pasos siguientes:

a) formar una mezcla de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 10,

65 b) depositar dicha mezcla sobre dicho artículo en la forma geométrica y grosor deseados para formar un sello sin reticular; y



c) irradiar dicho sello sin reticular con una radiación apropiada durante un tiempo suficiente para formar un sello reticulado.