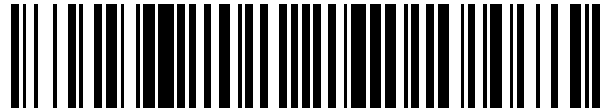


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 009**

51 Int. Cl.:

G03F 7/033 (2006.01)

C08F 297/04 (2006.01)

C09J 153/02 (2006.01)

B41N 1/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.08.2008 E 08829746 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.01.2015 EP 2195381**

54 Título: **Copolímeros de bloques con bloques intermedios diferentes de isopreno y butadieno, método de fabricación de los mismos, y uso de tales polímeros de bloques**

30 Prioridad:

04.09.2007 US 849896

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

23.03.2015

73 Titular/es:

**KRATON POLYMERS U.S. LLC (100.0%)
16400 Park Row
Houston TX 77084, US**

72 Inventor/es:

DUBOIS, DONN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 532 009 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

Copolímeros de bloques con bloques intermedios diferentes de isopreno y butadieno, método de fabricación de los mismos, y uso de tales polímeros de bloques

Campo de la técnica

- 5 La presente invención se refiere a copolímeros de bloques para su uso en composiciones fotocurables, planchas de impresión flexográfica, así como adhesivos curables.

Antecedentes de la técnica

- 10 Las planchas de impresión fotopolimerizables son conocidas por su uso en la fabricación de formas de impresión flexográficas. Generalmente, se pueden producir caracteres o imágenes sobre la superficie de impresión mediante la exposición de la plancha de impresión a radiación actínica a través de una transparencia que soporta la imagen. Las áreas que están expuestas a la radiación fotopolimerizan, y como resultado de ello son más duras y menos solubles que las áreas no expuestas. Posteriormente, las áreas no expuestas, y no polimerizadas de la plancha de impresión se pueden eliminar, por lo general mediante el uso de un disolvente adecuado. Las áreas fotopolimerizadas entonces permanecen y están en la forma de la imagen expuesta por el tratamiento de radiación. Ejemplos se encuentran en las siguientes patentes: Documento de Patente de número GB 1366769, Documentos de Patente de los EE.UU. de números US 4.266.005, US 4.320.188, US 4.126.466, US 4.430.417, US 4.460.675 y US 5.213.948.

Tales planchas de impresión fotopolimerizables comprenden normalmente un soporte, una capa adhesiva opcional u otra capa inferior, una o más capas fotopolimerizables, una capa intermedia de elastómero opcional y una capa de cubierta.

- 20 Un método generalmente preferido para la fabricación de tales planchas de impresión fotopolimerizable de múltiples capas es mediante un proceso en el que se alimenta una composición fotopolimerizable previamente extruida a la línea de contacto de una calandra y se calandra entre una capa de soporte y una capa de cubierta, formando así una capa fotopolimerizable entre ellas. El Documento de Patente de número EP 0084851 A describe un método de preparación para una plancha de impresión fotopolimerizable de múltiples capas, con una capa de elastómero añadida entre la capa de cubierta y la capa fotopolimerizable.

Las capas fotopolimerizables pueden contener ligantes poliméricos, monómeros fotopolimerizables, foto-iniciadores y auxiliares adicionales, tales como plastificantes, cargas, estabilizantes, etc.

- 30 Es deseable para los polímeros usados en las planchas de impresión flexográfica que tengan propiedades que sean beneficiosas para la preparación y el uso de tales planchas. Generalmente, se prefiere que los relieves de impresión sean flexibles, pero resilientes, así como lo suficientemente suaves para que las superficies no expuestas se eliminen por una disolución adecuada, y, además, que faciliten la fotopolimerización.

- 35 En el pasado, los ligantes poliméricos han sido copolímeros de bloques termoplásticos como los descritos por ejemplo, en el Documento de Patente de Estados Unidos de número US 6.531.263. Estos son generalmente copolímeros de bloques de la fórmula general A-B-A o (AB)_n o (AB)_nX, que comprenden bloques termoplásticos A y bloques elastómeros B, particularmente copolímeros de bloques lineales y radiales con bloques en extremo de poli(hidrocarburo de monovinil-aromático).

- 40 Se pueden usar copolímeros de bloques de estireno no hidrogenado tales como estireno-isopreno-estireno (SIS, del inglés styrene-isoprene-styrene) y estireno-butadieno-estireno (SBS, del inglés styrene-butadiene-styrene) para hacer planchas de impresión flexográfica de curado por UV. El uso de copolímeros de bloques SIS generalmente resulta en una plancha de impresión más suave. Sin embargo, las limitaciones para estos polímeros de bloques SIS son que resultan menos reactivos, más caros y también tienen una resistencia limitada a la degradación por ozono. En el otro lado los copolímeros de bloques SBS son más reactivos que los copolímeros SIS, pero tienen mayor dureza, lo que resulta en planchas de impresión flexográfica menos flexibles. Además, es conocido que los copolímeros SBS son más resistentes al ozono en comparación con los polímeros SIS.

- 45 Generalmente la mezcla de copolímeros de bloques SIS y SBS conduce a malos resultados, porque generalmente las mezclas son termodinámicamente inestables. Tal incompatibilidad conduce a turbidez o incluso se pueden separar las fases. Además, la presencia de turbidez interfiere con el curado de la plancha por la dispersión de la radiación actínica. Se prefiere para tales planchas flexográficas que las mismas sean transparentes de modo que se reduzca la capacidad de dispersión de la radiación.

- 50 Existe una necesidad de un copolímero de bloques mejorado que posea las propiedades beneficiosas de SIS y SBS, tales como flexibilidad, menor viscosidad en estado fundido y alta reactividad, mientras se minimizan o eliminan los inconvenientes de cada uno de los copolímeros de bloques por sí solo o como una mezcla.

Además, existe una necesidad para propiedades mejoradas con respecto a composiciones adhesivas curables. Sería ventajoso proporcionar un polímero de bloques que tuviera una sensibilidad a la radiación mejorada, así como

una viscosidad en estado fundido y un equilibrio superior de propiedades para su uso en composiciones adhesivas curables por radiación, y de fusión en caliente.

Descripción de la invención

5 Por consiguiente, una realización de la presente invención proporciona un copolímero de bloques elastómero, o una plancha de impresión flexográfica que comprende dicho copolímero de bloques, teniendo dicho copolímero de bloques una estructura molecular según la fórmula general:

A-I-B-I-A (1) o $(A-I-B)_n-X$ (2),

10 en donde cada A es independientemente un bloque de polímero de predominantemente un compuesto de vinil-aromático, cada I es un bloque de polímero de predominantemente isopreno, cada B es un bloque de polímero de predominantemente butadieno, n es un número entero igual a o mayor de 2, y X es el residuo de un agente de acoplamiento, y en donde:

(i) la relación en peso de I a B está en un intervalo de 30:70 a 70:30;

(ii) el contenido de compuesto de vinil- aromático del copolímero de bloques es de aproximadamente 14 a aproximadamente 45 %;

15 (iii) cada bloque B tiene un contenido en enlaces 1,2-vinilo en el intervalo de desde 20 a 90 % en moles para un polímero de fórmula (1) y en el intervalo de más de 30 a 90 % en moles para un polímero de fórmula (2);

(iv) cada bloque A tiene un peso molecular aparente en el intervalo de desde aproximadamente 5.000 a aproximadamente 20.000, y los bloques I y B juntos tienen un peso molecular en el intervalo de desde aproximadamente 50.000 a aproximadamente 200.000;

20 (v) la eficacia de acoplamiento de $(A-I-B)_n-X$ es al menos 40 %.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

Los copolímeros de bloques usados según algunas realizaciones de la presente invención tienen una estructura representada por la siguiente fórmula general:

A-I-B-I-A (1)

25 o

$(A-I-B)_n-X$ (2)

30 En las fórmulas anteriores, cada A es independientemente un bloque de polímero de predominantemente un compuesto de vinil- aromático, cada I es un bloque de polímero de predominantemente isopreno y cada B es un bloque de polímero de predominantemente butadieno. Además, n es un número entero igual o mayor de 2, preferiblemente de aproximadamente 2 a 4, y X es el residuo de un agente de acoplamiento. En una realización adicional, n es 2, 3 o 4. La relación en peso entre isopreno y butadieno está en el intervalo de desde aproximadamente 20:80 a aproximadamente 80:20, preferiblemente de aproximadamente 30:70 a aproximadamente 70:30.

35 Como un ejemplo de compuesto de vinil- aromático útil en la práctica de la presente invención, se pueden mencionar estireno, alfa-metilestireno, p-metilestireno, o-metilestireno, p-terc-butilestireno, 2,4-dimetilestireno, vinilnaftaleno, viniltolueno y vinilxileno o mezclas de los mismos. De estos, se prefiere particularmente al estireno. Como se usa en toda la presente solicitud la frase "predominantemente compuesto vinil- aromático" significa que el bloque de polímero A puede contener cantidades menores de comonomeros distintos a un compuesto vinil- aromático, por ejemplo, hasta 5 % en peso de un monómero copolimerizable tal como butadieno y/o isopreno (basado en el peso del bloque total). Los más preferidos son bloques A que comprenden estireno sustancialmente puro.

40 Los bloques A pueden tener un peso molecular aparente en el intervalo de desde aproximadamente 5.000 a aproximadamente 20.000, preferiblemente de aproximadamente 8.000 a aproximadamente 18.000. Además, el intervalo de peso molecular aparente puede ser al menos aproximadamente 5.000, 8.000, 10.000, o 12.000, y puede ser como máximo aproximadamente 18.000, 15.000, o 13.000. Téngase en cuenta que los intervalos pueden incluir también todas las combinaciones de dichos pesos moleculares que figuran en la presente invención. Debido a que el peso molecular se determina, como se discute más abajo, mediante GPC usando patrones de calibración de poliestireno, el peso molecular aparente se corresponde con el peso molecular real para los bloques A.

45 En algunas realizaciones de la presente invención, el contenido de vinil- aromático, y preferiblemente el contenido de poli(estireno) (PSC, del inglés poly(styrene) content) de los copolímeros de bloques puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 10 a aproximadamente 45 % en peso, preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 45 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente 14 a aproximadamente 25 % en peso, y

todavía incluso más preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 20 % en peso. Además, el contenido de vinil- aromático puede ser un mínimo de aproximadamente 10 % en peso, 14 % en peso, 16 % en peso, 18 % en peso o 20 % en peso, y no más de aproximadamente 45 % en peso, 40, % en peso, 35 % en peso, 30 % en peso, 25 % en peso, o 20 % en peso.

5 Como se usan en la presente invención, las frases "predominantemente isopreno" y "predominantemente butadieno" significan que los bloques I y B, respectivamente, pueden contener cantidades menores de otros comonomeros, por ejemplo hasta 5 % en peso de un monómero copolimerizable tal como estireno (basado en el peso del bloque total), u otros dienos. Por ejemplo, el bloque I puede contener una cantidad menor de butadieno, y/o el bloque B puede
10 contener una cantidad menor de isopreno. Alternativamente, pueden estar presentes otros dienos tales como, piperileno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, y 1,3-hexadieno, 1-fenil-1,3-butadieno, y otros que tienen de 4 a 8 átomos de carbono, o mezclas de los mismos. Como se usa en la presente invención "butadieno" se refiere específicamente a "1,3-butadieno". Se prefiere que los copolímeros de bloques contengan bloques de estireno sustancialmente puro, bloques de isopreno sustancialmente puro, y bloques de butadieno sustancialmente puro.

15 Cuando se consideran en conjunto, los bloques I y B pueden tener un peso molecular aparente en el intervalo de desde aproximadamente 50.000 a aproximadamente 200.000, preferiblemente de aproximadamente 75.000 a aproximadamente 150.000. Además, el intervalo de peso molecular aparente puede ser al menos aproximadamente 50.000, 75.000, 100.000, o 125.000, y puede ser como máximo aproximadamente 200.000, 175.000, o 150.000. Téngase en cuenta que los intervalos pueden incluir también todas las combinaciones de dichos pesos moleculares que figuran la presente invención.

20 Como se usa en la presente invención con respecto a los copolímeros de bloques de la presente invención, el término "pesos moleculares" se refiere al peso molecular en g/mol del polímero o del bloque del copolímero. Los pesos moleculares mencionados en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones se pueden medir con cromatografía de permeación en gel (GPC, del inglés gel permeation chromatography) usando patrones de calibración de poliestireno, tal como se hace según la norma ASTM 3536. La GPC es un método bien conocido en
25 donde los polímeros se separan según el tamaño molecular, eluyéndose primero las moléculas más grandes. El cromatógrafo se calibra usando patrones de peso molecular de poliestireno disponibles comercialmente. El peso molecular de los polímeros medido usando la GPC calibrada de este modo son equivalentes estireno o pesos moleculares aparentes. El peso molecular equivalente de estireno se puede convertir a peso molecular verdadero cuando se conocen el contenido de estireno del polímero y el contenido de vinilo de los segmentos de dieno. El detector usado es preferiblemente una combinación de un detector de ultra violeta y de índice de refracción. Los pesos moleculares expresados en la presente invención se miden en el máximo del trazado de la GPC y se conocen comúnmente como "pesos moleculares máximos".

30 En algunas realizaciones, el polímero de bloques se puede preparar mediante polimerización secuencial completa, opcionalmente en combinación con reiniciación, y mediante el método de acoplamiento, como se ilustra en por ejemplo los Documentos de Patente de los EE.UU. de números US 3.231.635; US 3.251.905; US 3.390.207; US 3.598.887; US 4.219.627; Documentos de Patente de Europa de números EP 0413294 A2, EP 0387671 B1, EP 0636654 y en el Documento de Patente de número WO 94/22931 A1.

35 La polimerización secuencial se puede llevar a cabo mediante polimerización aniónica de lotes predeterminados del monómero de hidrocarburo monovinil- aromático, isopreno y butadieno en un disolvente orgánico inerte. En este proceso, el compuesto de vinil- aromático se polimeriza en primer lugar, seguido por el isopreno. El butadieno se introduce a continuación hasta que se agota el monómero. A partir de entonces se introduce de nuevo isopreno, que es seguido por el compuesto de vinil- aromático para completar el copolímero de bloques (terpolímero en pentabloques). Usando este proceso, el monómero o monómeros a polimerizar secuencialmente se ponen en contacto con un iniciador de polimerización aniónico tal como metales del grupo IA, sus alquilos, amidas, silanolatos, naftalidas, bifenilos o derivados de antraceno. Se prefiere el uso de un compuesto órgano metal alcalino (tal como litio o sodio o potasio) en un disolvente adecuado a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente -150 °C a aproximadamente 300 °C, preferiblemente a una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 100 °C. Iniciadores de polimerización aniónicos particularmente eficaces son compuestos órgano litio con la fórmula general:

50 RLi_n

en donde R es un radical de hidrocarburo alifático, cicloalifático, aromático o aromático sustituido con alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, de los cuales se prefiere el sec-butilo, y n es un número entero de 1 a 4. Para la polimerización a altas temperaturas se prefieren los iniciadores órgano-litio debido a su mayor estabilidad a temperaturas elevadas.

55 Disolventes adecuados para la fabricación de los copolímeros de bloques de la presente invención incluyen aquellos útiles en la polimerización en disolución del polímero e incluyen hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos, cicloalifáticos sustituidos con alquilo, aromáticos y aromáticos sustituidos con alquilo, éteres y mezclas de los mismos. Ejemplos más específicos de disolventes adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos tales como butano, pentano, hexano y heptano, hidrocarburos cicloalifáticos tales como ciclopentano, ciclohexano y cicloheptano, hidrocarburos

cicloalifáticos sustituidos con alquilo tales como metilciclohexano y metilcicloheptano, hidrocarburos aromáticos tales como benceno y los hidrocarburos sustituidos con alquilo tales como tolueno y xileno, y éteres tales como tetrahydrofurano, éter dietílico y éter di-n-butílico. Disolventes preferidos son ciclopentano o ciclohexano.

5 En una realización preferida de la presente invención, el copolímero de bloques según la presente invención se puede preparar por acoplamiento de un polímero de bloques activo preparado inicialmente, obtenido por polimerización secuencial. En este caso, sin embargo, el monómero de vinil- aromático se polimeriza en primer lugar, seguido por el isopreno, y a partir de entonces el butadieno. La cadena de polímero de bloques activa se somete a continuación a una reacción de acoplamiento. La reacción de acoplamiento se produce entre el polímero activo que tiene la fórmula P-Li y un agente de acoplamiento multifuncional, en donde Li es litio y P es la cadena de polímero de bloques preparado inicialmente.

10 El agente de acoplamiento usado puede ser cualquier agente de acoplamiento di- o polifuncional conocido en la técnica. Como ejemplos de agente de acoplamiento se pueden mencionar agentes de acoplamiento de estaño, tales como dicloruro de estaño, dicloruro de monometilestaño, dicloruro de dimetilestaño, dicloruro de monoetilestaño, dicloruro de dietilestaño, tricloruro de metilestaño, dicloruro de monobutilestaño, dibromuro de dibutilestaño, dicloruro de monohexilestaño y tetracloruro de estaño; agentes de acoplamiento de silicio halogenados tales como diclorosilano, monometildiclorosilano, dimetildiclorosilano, monoetildiclorosilano, dietildiclorosilano, monobutildiclorosilano, dibutildiclorosilano, monohexildiclorosilano, dihexildiclorosilano, dibromosilano, monometildibromosilano, dimetildibromosilano, tetracloruro de silicio y tetrabromuro de silicio; alcoxisilanos tales como tetrametoxisilano, glicidoxitrimetoxi silano, y oxidipropilbis(trimetoxisilano); compuestos divinil- aromáticos tales como divinilbenceno y divinilnaftaleno; alcanos halogenados tales como dicloroetano, dibromoetano, cloruro de metileno, dibromometano, dicloropropano, dibromopropano, cloroformo, tricloroetano, tricloropropano y tribromopropano; compuestos aromáticos halogenados tales como dibromobenceno; compuestos epoxi tales como el éter diglicidílico del bisfenol-A y similares (por ejemplo, éter diglicidílico EPONTM 825 o EPONTM 826) y otros agentes de acoplamiento tales como ésteres benzoicos, CO₂ y 1-cloro-1,3-butadieno, adipato de dietilo o adipato de dimetilo. Agentes de acoplamiento adicionales pueden ser, poliisocianatos, poliiminas, polialdehídos, policetonas, polianhídridos, poliésteres, y tricloruro del ácido 1,3,5-bencentricarboxílico. De éstos, se prefieren éter diglicidílico EPONTM 826, metiltrimetoxisilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, u otros alcoxisilanos.

20 En ambos métodos de preparación de polimerización secuencial y de acoplamiento, el polímero de bloques activo restante se puede agotar por la adición de un agente donante de protones, tal como un alcohol, por ejemplo etanol o agua.

25 La eficacia de la reacción de acoplamiento se conoce como eficiencia de acoplamiento. La eficiencia de acoplamiento se expresa normalmente y en la presente invención como el porcentaje de brazos poliméricos aniónicos activos que se incorporan en una estructura acoplada que tiene al menos dos brazos dividido por el número total de moléculas de polímero acoplado más el número de moléculas del polímero no acoplado. El polímero no acoplado en este caso será un copolímero en tri-bloques. Se prefiere que la eficiencia de acoplamiento sea al menos aproximadamente 40 %, preferiblemente al menos aproximadamente 85 %, más preferiblemente al menos aproximadamente 90 %, y más preferiblemente al menos aproximadamente 98 %. La eficiencia de acoplamiento también puede tener un intervalo de desde aproximadamente 40 % a aproximadamente 98 %.

30 Se apreciará que los copolímeros de bloques, preparados por medio del acoplamiento de copolímeros en tri-bloques activos por medio de un agente de acoplamiento y agotamiento de los copolímeros de bloques activos restantes finalmente contendrá un copolímero en tri-bloques. El contenido en tri-bloques, si lo hay, es preferiblemente menos de aproximadamente 60 % en peso, menos de aproximadamente 35 % en peso, menos de aproximadamente 30 % en peso, menos de aproximadamente 25 % en peso, menos de aproximadamente 20 % en peso, menos de aproximadamente 15 % en peso, menos de aproximadamente 10 % en peso sobre la base de los copolímeros de bloques usados como componente (a).

35 Además, se pueden controlar la microestructura o el contenido de vinilo de los bloques I y B de la presente invención. El término "contenido de vinilo" con respecto a los bloques de dieno describe el producto de polímero que se realiza cuando el 1,3-butadieno se polimeriza a través de un mecanismo de adición 1,2. El resultado es un grupo colgante de olefina monosustituido a la cadena principal del polímero, conocido por lo tanto como un grupo vinilo. En el caso de la polimerización aniónica de isopreno, la inserción del isopreno a través de un mecanismo de adición 3,4 proporciona un resto colgante dialquil C=C geminal a la cadena principal del polímero.

40 En algunas realizaciones de la presente invención, el bloque B del polímero de bloques de la presente invención tendrá un contenido de vinilo de desde 20 a 90 % en moles para un polímero de fórmula (1) y en el intervalo de más de 30 a 90 % en moles para un polímero de fórmula (2).

45 En otras realizaciones, la adición 3,4 del bloque I será como máximo aproximadamente 20 %, preferiblemente como máximo aproximadamente 15 % en moles, más preferiblemente como máximo aproximadamente 10 % en moles.

En las realizaciones preferidas, el polímero de bloques de la presente invención se puede preparar mediante los siguientes pasos. En primer lugar, se polimeriza un monómero vinil- aromático tal como estireno. Después de esto, a

continuación se introduce isopreno y se polimeriza hasta que se agota todo el monómero. Posteriormente, se puede añadir un agente de modificación de microestructura, seguido por la introducción de un monómero de butadieno. El agente de modificación de microestructura controla la adición 1,2 del monómero de butadieno. Después se polimeriza el butadieno, a continuación se añade un agente de acoplamiento, formando así una cadena de polímero en tri-bloques con un agente de acoplamiento unido al bloque extremo de butadieno. Las reacciones de acoplamiento dan como resultado la formación del polímero en penta-bloques deseado, junto con una cierta cantidad de polímero en tri-bloques sin acoplar.

Los copolímeros de bloques de la fórmula (1) y (2) según la presente invención se pueden usar como un componente en una composición fotocurable (también conocida como composición fotopolimerizable). Las planchas de impresión flexográfica se pueden derivar de tales composiciones fotocurables, y posteriormente, se pueden preparar las formas en relieve de impresión flexográfica. En la presente invención, la composición fotocurable comprende:

(a) un copolímero de bloques elastómero de fórmula (1) o (2) como se define anteriormente en esta memoria;

(b) de aproximadamente 1 a aproximadamente 60 % en peso, basado en el peso total de los componentes (a) y (b), de uno o más compuestos etilénicamente insaturados;

(c) de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 % en peso, basado en el peso total de la composición fotocurable, de uno o más fotoiniciadores o sistemas de fotoiniciadores; y

(d) de 0 a aproximadamente 40 % en peso, basado en la composición fotocurable total, de uno o más auxiliares.

La proporción de copolímero de bloques de la fórmula (1) o (2) (en lo sucesivo "componente (a)") usado en la composición fotocurable puede ser de aproximadamente 40 a aproximadamente 98,9 % en peso, basado en el peso de los componentes (a) y (b). La proporción del componente (a) en la composición fotocurable puede ser al menos aproximadamente 40, o 50 %, o como máximo aproximadamente 98,9, 95, 90, 80, 70, o 60 % en peso basado en el peso de los componentes (a) y (b).

Las composiciones fotocurables que se usan según la presente invención comprenden además, como componente (b) compuestos etilénicamente insaturados polimerizables seleccionados a partir de monómeros monoinsaturados o poliinsaturados, tales como por ejemplo ésteres o amidas del ácido acrílico o del ácido metacrílico con alcoholes monofuncionales o polifuncionales, aminas, aminoalcoholes e hidroxietéres o hidroxieésteres. Tales monómeros incluyen, pero no se limitan a triacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de 1,3-butilen glicol, diacrilato de dietilen glicol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de neopentil glicol, diacrilato de polietilen glicol-200, diacrilato de tetraetilen glicol, diacrilato de trietilen glicol, tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de tripropilen glicol, diacrilato de bisfenol-A etoxilado, triacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de dimetilolpropano, triacrilato de tris(hidroxietil) isocianurato, hidroxipentaacrilato de dipentaeritritol, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, dimetacrilato de trietilen glicol, dimetacrilato de etilen glicol, dimetacrilato de tetraetilen glicol, dimetacrilato de polietilen glicol-200, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de neopentil glicol, dimetacrilato de polietilen glicol-600, dimetacrilato de 1,3-butilen glicol, dimetacrilato de bisfenol-A etoxilado, trimetacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de dietilen glicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de dietilen glicol, tetrametacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de glicerina, dimetacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de pentaeritritol, diacrilato de pentaeritritol, oligómeros de uretano-metacrilato o de acrilato y similares, que se pueden añadir a la composición fotopolimerizable para modificar el producto curado.

También se pueden usar monoacrilatos tales como acrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo, acrilato de laurilo y acrilato de tetrahidrofurfurilo y los correspondientes metacrilatos.

También son adecuadas como componente (b) las mezclas de compuestos monoinsaturados y poliinsaturados, como los descritos en el Documento de Patente de los EE.UU. de número 5.472.824, que se incorpora a la presente memoria por referencia.

Ejemplos más específicos del componente (b) son acrilato de butilo; acrilato de isodecilo; dimetacrilato de 1,6-hexanodiol; diacrilato de 1,6-hexanodiol; triacrilato de trimetilolpropano y monohidroxipentaacrilato de dipentaeritritol.

Las proporciones en peso más preferidas del componente (b) están en el intervalo de desde aproximadamente 1 a aproximadamente 60 %, de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 %, más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 % en peso, con respecto al peso de los componentes (a) y (b). Adicionalmente, las proporciones en peso del componente (b) pueden ser al menos aproximadamente 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 % en peso con respecto al peso de los componentes (a) y (b) o como máximo aproximadamente 60, 55, 50, 45, 40 %, o 35 en peso con respecto al peso de los componentes (a) y (b).

Las composiciones fotocurables comprenden también uno o más fotoiniciadores o sistemas de fotoiniciadores, como componentes (c), por ejemplo metilbenzoína, acetato de benzoína, benzofenona, bencildimetil-cetal o etil antraquinona/4,4-bis(dimetilamiano)benzo-fenona.

La proporción en peso del componente (c) basado en el peso de la composición fotocurable total está en el intervalo de desde aproximadamente 0,1 a 10 %, más preferiblemente de 0,5 a 5 % en peso. Por otra parte, la proporción en peso del componente (c), basado en la composición fotocurable total puede ser al menos aproximadamente 0,1, 0,2, 0,3 o 0,5 % en peso, y menos de aproximadamente 10, 7,5, o 5 % en peso.

- 5 Ejemplos de auxiliares que se pueden usar como componente (d) incluyen plastificantes, resina aromática, caucho compatible adicional, cargas, colorantes y/o pigmentos, antioxidantes, antiozonizantes, inhibidores de la polimerización térmica y poli(isopreno) líquido, poli(butadieno) líquido y/o copolímeros en di-bloques S-I o S-B líquidos. La proporción de auxiliares puede ser de 0 a aproximadamente 40 %, o más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 % basado en la composición fotocurable total. Además, la proporción de auxiliares puede ser al menos 0, aproximadamente 5, 10, 15, o 20 % de la composición fotopolimerizable total, o no más de aproximadamente 40, 35, 30, o 25 %.

- 15 Se apreciará que las planchas de impresión flexográfica según la presente invención pueden comprender adicionalmente una capa de soporte, que puede consistir en láminas de varios polímeros sintéticos formadores de películas. Mientras que se contempla cualquier capa de soporte disponible, se prefieren láminas de poliéster y de poliéster/poliamida, opcionalmente con una capa adhesiva y/o capa antihalo, y, en particular láminas de polietileno tereftalato.

Además, dichas planchas de impresión flexográfica también pueden comprender un elemento de cubierta, que generalmente se compone de una película de cubierta flexible, opcionalmente una película polimérica flexible y/o una capa de composición de elastómero.

- 20 Téngase en cuenta que la película de cubierta flexible se tiene que eliminar antes de la irradiación. Esta eliminación se puede facilitar mediante una lámina fina de agente de liberación entre la película de cubierta flexible y la capa flexible de película polimérica y/o una capa de composición de elastómero. Si está presente, esta capa de elastómero comprende al menos un copolímero de bloques tal como se especifica anteriormente en la presente invención.

- 25 Las composiciones fotocurables que se usan según la presente invención se pueden preparar de una manera convencional mezclando homogéneamente los componentes individuales, por ejemplo en disolución o en una amasadora, un mezclador o una extrusora.

- 30 Dichas composiciones tienen buena procesabilidad y se pueden producir capas del espesor deseado a partir de la composición mediante por ejemplo colada de una disolución en un disolvente adecuado, tal como tolueno, xileno, ciclohexano, ciclopentano, tetrahidrofurano, metil isobutil cetona o tetracloro etileno, en una base apropiada. Las capas de la composición también se pueden producir por compresión, moldeo, extrusión y calandrado, y cuando se use una temperatura de proceso adecuada, combinada con un inhibidor adecuado, no se producirá la reticulación térmica incipiente.

- 35 El espesor de las capas se puede variar dentro de amplios límites y se puede elegir fácilmente para adaptarse a una aplicación particular. El espesor de las capas está por lo general en el intervalo de desde aproximadamente 0,01 a aproximadamente 6,5 mm, aunque también son posibles espesores fuera de este intervalo particular.

- 40 La plancha de impresión flexográfica se puede exponer a modo imagen través de un negativo por métodos comúnmente usados. La capa de cubierta de la plancha de impresión flexográfica se retira como de costumbre antes de la exposición a modo de imagen. Se puede usar cualquier tipo y fuente de radiación actínica para preparar las formas en relieve de impresión flexográfica. Fuentes de radiación adecuadas son, por ejemplo, lámparas de vapor de mercurio, lámparas incandescentes con fósforos especiales que emiten luz ultravioleta, lámparas incandescentes de argón y lámparas de fotos. Las más adecuadas entre estas fuentes son las lámparas de vapor de mercurio, en particular las lámparas de luz ultravioleta, y las lámparas fluorescentes de ultravioleta.

- 45 Se puede hacer una exposición general trasera antes o después de la exposición a modo de imagen. Esta exposición puede ser difusa o direccional. La fuente de exposición puede ser la totalidad de las fuentes de radiación usadas convencionalmente para la exposición a modo de imagen.

Como resultado de estar expuesta a la radiación actínica, la superficie de impresión se fotopolimeriza, mientras que las partes no expuestas de la superficie no se verán afectadas. Por lo tanto, la parte no expuesta, o porción no fotopolimerizada de la superficie de impresión es en general más suave y más fácilmente soluble.

- 50 Las áreas no fotopolimerizadas de la plancha de impresión se pueden lavar con disoluciones de revelador adecuadas, tales como, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos o aromáticos tales como n-hexano, éter de petróleo, fracciones de petróleo hidrogenadas, limoneno u otros terpenos, tolueno, isopropil benceno etc., cetonas tales como, por ejemplo, metil etil cetona, hidrocarburos halogenados tales como cloroformo, tricloroetano o tetracloroetano, ésteres, tales como, por ejemplo, ésteres acéticos, ésteres del ácido acetoacético o mezclas de estos disolventes.
- 55 Aditivos tales como tensioactivos o alcoholes son posibles constituyentes. Después de su secado, las formas de impresión resultantes se pueden exponer o tratar posteriormente químicamente en cualquier secuencia para hacer una superficie de impresión no pegajosa.

Se apreciará que una ventaja importante del polímero en penta-bloques de la presente invención es que éste es de menor viscosidad en estado fundido y de una reactividad UV mejorada para aplicaciones tales como planchas de impresión flexográfica y adhesivos de fusión en caliente, curables.

5 Los copolímeros de bloques de la presente invención también se pueden usar como un componente en una composición de adhesivo curable (por radiación). Tales composiciones pueden comprender al menos un copolímero de bloques de fórmula (1) y (2), al menos un agente de pegajosidad y, opcionalmente, al menos un plastificante.

10 En otras realizaciones, la composición adhesiva curable puede comprender además una resina de pegajosidad que sea compatible con los bloques de dieno elastómeros. Resinas de hidrocarburos aromáticos adecuadas como agentes de pegajosidad son aquellas con un porcentaje relativo de aromaticidad (basada en los protones aromáticos con relación al número total de protones en la molécula determinados por H-RMN) de menos de 3 y preferiblemente en el intervalo de desde 0 a aproximadamente 2,8.

15 Resinas de pegajosidad de relativamente bajo costo adecuadas se pueden seleccionar a partir del tipo generalmente conocido como resinas alifáticas o resinas alifáticas/aromáticas ligeramente mixtas o las denominadas resinas de hidrocarburos reactivos por calor. Estas resinas de hidrocarburos tienen una composición predominantemente alifática. Las corrientes usadas para producir estas resinas contienen componentes C-9 (indeno y estireno) y otros monómeros C-5 o dímeros C-5. Resinas de pegajosidad que se pueden usar en el adhesivo según la presente invención incluyen resinas saturadas, ésteres de resinas, politerpenos, resinas de terpeno fenol y olefinas mixtas polimerizadas o mezclas de las mismas. La proporción de resinas de pegajosidad en total varía de aproximadamente 10 a aproximadamente 300 partes por cien partes en peso del copolímero de bloques (phr, del inglés parts per hundred parts of resin), preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 200 phr.

20 En las realizaciones preferidas, las resinas de pegajosidad deben tener un bajo nivel de insaturación con el fin de conseguir una baja dosis por radiación de curado de la composición adhesiva.

25 Ejemplos de resinas de pegajosidad útiles son la serie ESCOREZ™ 5300 (ExxonMobil); REGALITE™ R91, R101, S100, S260; REGALREZ™ 1018, 3102, 6108, 5095; la serie ZONATAC™ Lite como el ZONATAC™ 105 LITE; y similares.

30 Resinas de pegajosidad adecuadas adicionales incluyen ESCOREZ™ 2203, ESCOREZ™ 1310 (ExxonMobil), WINGTACK™ EXTRA, WINGTACK™ 95 (Goodyear Chemicals); PICCOTAC™ 1094, y PICCOTAC™ 1095 (Eastman). Una resina de pegajosidad preferida se selecciona de WINGTACK™ EXTRA, ESCOREZ™ 2203 o PICCOTAC™ 1094. Las siguientes resinas tienen una mayor cantidad de componente C9, y se prefieren para adhesivos sensibles a la presión: Wingtack ET, Wingtack 86, Wingtack STS, Piccotac 7590, Piccotac 8060, Hikorez 2100 (Kolon Chemical), Quintone S100 (Zeon Chemical), Escorez 2172.

Por otra parte, una resina modificante que es compatible con los bloques de poli(vinil-aromático) se puede añadir opcionalmente con tal de que no impida notablemente el proceso de curado por radiación como resultado de la mezcla a un nivel molecular con los bloques de dieno conjugado.

35 En algunas realizaciones, la composición adhesiva curable según la invención también puede contener uno o más plastificantes, tales como caucho de extensión o aceites de compuestos. Plastificantes adecuados incluyen predominantemente aceites parafínicos o nafténicos plastificantes (distribución de carbono aromático <5 %, preferiblemente <2 %, más preferiblemente 0 %, determinada según la norma DIN 51378), así como aceites de contenido aromático.

40 Los plastificantes también pueden incluir el uso de oligómeros de olefinas y polímeros de bajo peso molecular, así como aceites vegetales y animales y sus derivados. Los oligómeros pueden ser polipropileno, polibuteno, poliisopreno hidrogenado, polibutadieno hidrogenado, copolímeros de estireno/isopreno líquidos o copolímeros de estireno hidrogenado/dieno conjugado líquidos, o similares con pesos moleculares aparentes preferiblemente entre aproximadamente 200 y aproximadamente 30.000. Además los plastificantes pueden incluir aceites vegetales y animales tales como ésteres de glicerilo de ácidos grasos habituales, así como de polimerización. Los aceites derivados del petróleo que se pueden emplear son materiales de relativamente alto punto de ebullición y, preferentemente, contienen sólo una pequeña proporción de hidrocarburos aromáticos (preferiblemente menos del 30 por ciento y, más preferiblemente, menos del 15 por ciento en peso del aceite).

50 Ejemplos de aceites plastificantes adecuados que están disponibles comercialmente son los del Grupo de Empresas de Royal Dutch Shell, tales como SHELLFLEX™, CATENEX™, ONDINA™, RISELLA™, PRIMOL™ y aceites EDELEX™. Otros aceites incluyen aceite KAYDOL™ de Witco, o aceites TUFFLO™ de Arco. Otros plastificantes incluyen resinas de pegajosidad líquidas compatibles tales como REGALREZ™ R-1018. De estos los aceites ONDINA, RISELA y PRIMOL se conocen como aceites totalmente no aromáticos.

55 La cantidad de plastificante y de aceite empleado varía de 0 a aproximadamente 500 phr para cada uno (partes en peso por cien partes en peso del copolímero de bloques), más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 50, aproximadamente 1 a aproximadamente 25, aproximadamente 1 a aproximadamente 20, o

aproximadamente 2 a aproximadamente 20 phr, y más preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 phr.

5 Como se señaló anteriormente en la presente invención, la composición adhesiva curable según la presente invención puede, pero no necesariamente, contener un plastificante. En el caso de que la composición contenga un plastificante, entonces la composición comprende hasta aproximadamente 100 partes en peso, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 phr, más preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 phr de un plastificante por 100 partes de copolímero de bloques. De hecho el copolímero de bloques se puede mezclar previamente con una pequeña cantidad de plastificante por el fabricante de dicho copolímero de bloques.

10 También pueden estar presentes varias ceras derivadas del petróleo en la composición con el fin de impartir fluidez en la condición de estado fundido del adhesivo y flexibilidad al adhesivo curado, y para servir como un agente humectante para las fibras celulósicas de unión. El término "cera derivada del petróleo" incluye tanto ceras de parafina y las microcristalinas con un punto de fusión dentro del intervalo de aproximadamente 54 °C a aproximadamente 107 °C, así como ceras sintéticas tales como polietileno de bajo peso molecular o ceras de Fisher-Tropsch. La cantidad de ceras derivadas del petróleo empleadas en la presente invención varía de 0 a aproximadamente 100 phr, preferiblemente de 0 a aproximadamente 15 phr.

15 Se apreciará que se consiguen los mejores resultados cuando, como con las resinas de pegajosidad, los plastificantes y aceites contienen bajos niveles de insaturación. Además, también es preferible minimizar el contenido de aromáticos de los mismos.

20 En algunas realizaciones, la composición adhesiva curable de la presente invención puede contener además aditivos convencionales, tales como por ejemplo, estabilizadores, pigmentos, cargas y similares, pero las composiciones deben estar libres de otros aditivos e impurezas que afecten negativamente a las propiedades del sellador adhesivo o a las del revestimiento de la composición, y en particular a las propiedades de alta temperatura de los mismos.

25 Los estabilizantes e inhibidores de la oxidación se añaden típicamente a los compuestos disponibles comercialmente para proteger los ingredientes contra la degradación durante la preparación y el uso de las composiciones adhesivas, sin embargo, sin interferir con el curado por irradiación del polímero. Las combinaciones de estabilizantes son a menudo más eficaces debido a los diferentes mecanismos de degradación a los que están sujetos los diversos polímeros. Son útiles para este propósito ciertos fenoles impedidos, compuestos órgano-metálicos, aminas aromáticas, fosfitos aromáticos y compuestos de azufre. Ejemplos de tipos eficaces de estos materiales incluyen antioxidantes fenólicos, compuestos tio, y fosfatos tris-(fenil nonilalados).

30 Se pueden usar varios tipos de antioxidantes, ya sean antioxidantes primarios como fenoles impedidos o antioxidantes secundarios como derivados de fosfito o mezclas de los mismos. Ejemplos de antioxidantes disponibles comercialmente son IRGANOX™ 565 de Ciba-Geigy (2,4-bis-(n-octiltio)-6-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butil anilino)-1,3,5-triazina), IRGANOX 1010 de Ciba-Geigy (tetraquis-etileno-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-hidrocinamato) metan-e) y POLYGARD™ HR de Uniroyal (tris-(2,4-di-terc-butil-fenil)fosfito). También se pueden usar otros antioxidantes desarrollados para proteger la gelificación de los segmentos de polibutadieno, como el SUMILIZER™ GS de Sumitomo (2[1-(2-hidroxi-3,5-di-ter-pentilfenil)etil]]4,6-di-terc-pentilfenilacrilato); SUMILIZER T-PD de Sumitomo (pentaeritritiltetraquis (3-dodeciltiopropionato)); o sus mezclas.

35 No se impone ninguna limitación particular sobre el proceso de preparación de la composición adhesiva. Por lo tanto, se puede usar cualquier proceso, tal como un proceso de mezcla mecánica que haga uso de rodillos, un mezclador Banbury o una amasadora Dalton, un proceso de fusión en caliente caracterizado porque el calentamiento y la mezcla se llevan a cabo mediante el uso de una caldera de fusión equipada con un agitador, como con un mezclador de alto cizallamiento de cuchillas-Z o en una extrusora de tornillo simple o doble, o mediante un proceso en disolvente en el que los componentes de la composición se vierten en un disolvente adecuado y se agitan, obteniendo así una disolución íntima de la composición adhesiva sensible a la presión.

40 Los adhesivos de la presente invención son especialmente adecuados para la preparación de adhesivos de fusión en caliente 100 % de sólidos, ya que dan viscosidades de procesamiento relativamente bajas, de menos de cientos de miles de centipoises, y una adecuada vida de mezcla, de hasta varias horas, a temperaturas de procesamiento de desde 150 °C a 180 °C. Un método preferido para el procesamiento es el uso de una extrusora para mezclar el adhesivo y alimentar el revestimiento a la boquilla tal como se describe en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 3.984.509.

45 Las composiciones de la presente invención se pueden curar por exposición a radiación ionizante de alta energía tal como radiación de haz de electrones o por radiación UV. La radiación de haz de electrones o la radiación ionizante de alta energía que se empleó para efectuar la reacción de reticulación se puede obtener de cualquier fuente adecuada tal como una pila atómica, un cañón de electrones, un acelerador transformador resonante, un acelerador de electrones Van de Graaf, un acelerador de electrones Lineac, un betatrón, un sincrotrón, un ciclotrón, o similares. La radiación de estas fuentes producirá una radiación ionizante tal como electrones, protones, neutrones, deuterones, rayos gamma, rayos X, partículas alfa y partículas beta.

La reacción de reticulación se efectúa convenientemente a temperatura ambiente, pero si se desea puede llevarse a cabo a temperaturas elevadas o reducidas. Está también dentro del espíritu y del alcance de la invención efectuar la reacción de reticulación dentro de los confines de una atmósfera inerte para evitar la interferencia en la reticulación del copolímero de bloques, en particular sobre una superficie expuesta.

- 5 Además, la reticulación se puede efectuar cuando la irradiación de la composición que se intercala entre los sustratos tales como cuando la composición se usa como una capa de unión entre estos sustratos. Del mismo modo, cuando la reacción de reticulación no se lleva a cabo dentro de los confines de una atmósfera inerte, el papel de liberación se puede colocar sobre la superficie de la composición expuesta que se pone en contacto y cubre la misma. Así, la composición se puede reticular por la irradiación a través del papel de liberación o del sustrato.
- 10 La cantidad de irradiación requerida para producir un curado satisfactorio depende principalmente del tipo y de la concentración del copolímero de bloques empleado y del nivel de insaturación presente en la composición. Las dosis adecuadas de irradiación por haz de electrones están en el intervalo de 0,5 a 8 Mrad, preferiblemente aproximadamente de 4 Mrad a aproximadamente 8 Mrad, y más preferiblemente de aproximadamente 6 Mrad a aproximadamente 8 Mrad.
- 15 Además, cuando se contempla el uso de luz ultravioleta, se pueden emplear fotoiniciadores tales como por ejemplo metilbenzoína, acetato de benzoína, benzofenona, bencil dimetil-cetal o etil antraquinona/4,4-bis(dimetil amiano) benzofenona. Se pueden emplear fotoiniciadores para el uso con las composiciones adhesivas.

Las composiciones adhesivas sensibles a la presión (composiciones PSA, del inglés pressure sensitive adhesive) según la presente invención se pueden aplicar con o sin usar disolvente alguno (por ejemplo, en estado fundido en caliente) o en la forma de sus disoluciones a un material base tal como papel o película de plástico por medio de un dispositivo de revestimiento adecuado, produciendo de este modo diversos tipos de cintas o láminas adhesivas sensibles a la presión. También se puede usar como un adhesivo o sellador sin aplicar a un material base.

25 Durante la fabricación de etiquetas, se hacen pasar un laminado de una pila de capas de cara, una capa de adhesivo sensible a la presión y una capa de liberación a través de un aparato que convierte el laminado en etiquetas comercialmente útiles y en una pila de etiquetas. El proceso implica, entre otros, troquelado y separación de la matriz para dejar las etiquetas sobre una capa de liberación.

Se apreciará que otro aspecto de la presente invención lo constituye el uso de cintas, etiquetas o vendas en los artículos congelados y envasados, tales como alimentos, medicinas y similares. Un aspecto más particular está formado por el uso de cintas o etiquetas repositionables o removibles sobre artículos congelados.

30 La presente invención se ilustrará en lo sucesivo más específicamente mediante los siguientes ejemplos, sin embargo no se restringe el alcance a estas realizaciones específicas.

Ejemplos

Se fabricó una película usando el Polímero #1 según la invención, así como con el polímero comparativo A (conocido como Kraton Polymers D-1161) y con el polímero comparativo B. El Polímero #1 es un terpolímero de bloques SIBIS con un contenido de estireno del 19 %, un peso molecular total de 180.000, un contenido en di-bloques del 18 %, y un contenido de vinilo del 33 %. Además, la relación de isopreno a butadieno es 70:30, y el peso molecular de los bloques de estireno juntos es 10.600. El polímero comparativo A es un copolímero de bloques SIS con un contenido de estireno del 15 %, un peso molecular total de 220.000, un peso molecular de bloques de isopreno de 210.000, un contenido de di-bloques del 20 %, y un contenido de vinilo del 9 %. Además, el polímero comparativo B es un copolímero de bloques SIBS con un contenido de estireno del 19 %, un peso molecular total de 195.000, un contenido de di-bloques del 15 %, y un contenido de vinilo del 9 %. Además, la relación de isopreno a butadieno es 50:50, y el peso molecular de los bloques de estireno juntos es 10.600.

Las películas se prepararon usando las composiciones formuladas según la siguiente tabla:

TABLA 1

Composición	phr
Polímero	100
Diacrilato de hexanodiol	10
Drakeol 34 (aceite)	10
Irgacure 651 (antioxidante)	4

45

A continuación las películas anteriores se curaron bajo las siguientes condiciones: Fuente de UV/energía 1.000 mj/cm^2 durante 15 minutos. El horno usado empleaba una longitud de onda de 254 nm. Después del curado, se midieron el contenido de gel y el hinchamiento en tolueno.

TABLA 2: Contenido de gel

Película	Peso _{inicial}	Peso _{Seco}	Contenido de gel %
Polímero #1	1,5295	0,7719	50,5
Comparativo #A	1,4249	0,7098	49,8
Comparativo #B	1,4142	0,6211	43,9

5

TABLA 3. Hinchamiento en Tolueno

Película	Peso _{inicial}	Peso _{Seco}	% de Hinchamiento en Tolueno
Polímero #1	0,7669	0,7117	106
Comparativo #A	0,9561	0,9026	106
Comparativo #B	0,6554	0,6197	106

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de bloques elastómero que comprende una estructura molecular según la fórmula general:



en donde cada A es independientemente un bloque de polímero de predominantemente un compuesto de vinil aromático, cada I es un bloque de polímero de predominantemente isopreno, cada B es predominantemente un bloque de polímero de butadieno, n es un número entero igual o mayor de 2, y X es el residuo de un agente de acoplamiento, y en donde la frase "predominantemente" significa que el bloque de polímero puede contener hasta un 5 % en peso de un monómero copolimerizable, y en donde:

- (i) la relación en peso de I a B está en el intervalo de 30:70 a 70:30;
- (ii) el contenido de compuesto de vinil aromático del copolímero de bloques es de 14 a 45 % en peso;
- (iii) cada bloque B tiene un contenido de enlaces 1,2-vinilo en el intervalo de desde 20 a 90 % en moles para un polímero de fórmula (1) y en el intervalo de más de 30 a 90 % en moles para un polímero de fórmula (2);
- (iv) cada bloque A tiene un peso molecular aparente en el intervalo de desde 5.000 a 20.000, y los bloques I y B juntos tienen un peso molecular aparente en el intervalo de desde 50.000 a 200.000; y
- (v) la eficiencia de acoplamiento de $(A-I-B)_n-X$ es al menos 40 %.

2. El copolímero de bloques elastómero de la reivindicación 1, en donde el compuesto de vinil aromático es predominantemente poliestireno.

3. El copolímero de bloques elastómero de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde los bloques I y B juntos tienen un peso molecular aparente en el intervalo de desde 75.000 a 200.000.

4. El copolímero de bloques elastómero de una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 3, en donde el contenido de poliestireno es del 14 al 25 %.

5. Un método para fabricar un copolímero de bloques elastómero como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el copolímero de bloques se prepara mediante polimerización secuencial completa, opcionalmente en combinación con reiniciación, en donde el compuesto vinil aromático se polimeriza primero, seguido por el isopreno y después por el butadieno, produciendo así un polímero activo

- con lo que se introduce isopreno, seguido por el compuesto vinil aromático, o
- con lo que se somete al polímero activo a una reacción de acoplamiento.

6. Una composición fotocurable que comprende:

- (a) un copolímero de bloques elastómero como el reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4;
- (b) de 1 a 60 % en peso, basado en el peso de los componentes (a) y (b), de uno o más compuestos insaturados etilénicamente;
- (c) de 0,1 a 10 % en peso, basado en el peso de la composición fotocurable total, de uno o más fotoiniciadores o sistemas de fotoiniciadores; y
- (d) de 0 a 40 % en peso, basado en el compuesto fotocurable total, de los uno o más auxiliares.

7. Una plancha de impresión flexográfica derivada de la composición fotocurable según la reivindicación 6.

8. Una plancha de impresión flexográfica según la reivindicación 7, comprendiendo dicha plancha de impresión flexográfica una capa de soporte, una o más capas fotocurables que comprenden la composición fotocurable según la reivindicación 6.

9. Una composición adhesiva curable por radiación, que comprende al menos un copolímero de bloques elastómero como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, al menos de agente de pegajosidad y opcionalmente, al menos un plastificante.

10. La composición adhesiva de la reivindicación 9, en donde la composición adhesiva es un adhesivo de fusión en caliente.
11. La composición adhesiva de la reivindicación 10, en donde la composición adhesiva es un adhesivo sensible a la presión.
- 5 12. Una lámina o cinta adhesiva sensible a la presión, preparada por aplicación de la composición adhesiva sensible a la presión según la reivindicación 11 a un material base.
13. Un sellador que comprende la composición adhesiva sensible a la presión según la reivindicación 11.
14. Una etiqueta preparada a partir de un laminado de una pila de capas de cara, una capa de composición adhesiva sensible a la presión según la reivindicación 11 y la capa de liberación que se hace pasar a través de un aparato que convierte el laminado en etiquetas y en pilas de etiquetas.
- 10