

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 501**

51 Int. Cl.:

C09J 7/00 (2008.01)

C09J 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.08.2009 PCT/EP2009/061015**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.03.2010 WO10023229**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2009 E 09782231 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.02.2018 EP 2328987**

54 Título: **Película transferible, curable no líquida, sobre un sustrato de liberación**

30 Prioridad:

01.09.2008 GB 0815871

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

19.04.2018

73 Titular/es:

HENKEL IP & HOLDING GMBH (100.0%)

Henkelstrasse 67

40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

MCARDLE, CIARAN B.;

ZHAO, LIGANG y

DIAZ, ALVARO NOCETE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 664 501 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

Película transferible, curable no líquida, sobre un sustrato de liberación

5 Campo de la invención

La presente invención se relaciona con una película transferible curable no líquida sobre un sustrato de liberación, el proceso para hacerla, procesos de unión que la utilizan, montajes que comprenden sustratos unidos juntos que la usan y el producto de cura de dichas películas. La invención incluye también materiales aplicados previamente, tales como una película aplicada previamente, sola o sobre un sustrato portador.

Base de la invención

Es deseable suministrar películas curables transferibles, para diferentes propósitos. Tales películas curables transferibles son suministradas en muchas formas de acuerdo con la técnica previa y se basan en muchas químicas diferentes.

El documento internacional No. WO 86/01816 describe un miembro soporte que contiene filamentos, cuyos filamentos están mojados con un alpha cianoacrilato. El documento discute el problema de la baja viscosidad, asociada con cianoacrilatos y los problemas de manipulación asociados con ella. El cianoacrilato es formulado como un gel y entonces aplicado al miembro soporte, donde es absorbido por los filamentos.

El WPIX Abstract para JP 04008781 de Taoka Chemical Co. Ltd describe la transferencia de una capa de adhesivo llevada sobre un material base de soporte, para propósitos de unión. Se describe que el adhesivo es un alpha cianoacrilato. Se describe que el adhesivo está en forma líquida.

El documento europeo EP 0 566 093 describe un adhesivo sensible a la presión, con aislamiento eléctrico, conductor del calor. Un polímero sobre la cinta comprende cianoalquil acrilato. Se mencionan también cintas de transferencia.

El documento WO98/38260 describe una composición que comprende: (a) un componente de cianoacrilato, (b) un componente de metaloceno, y (c) un componente fotoiniciador.

A pesar del estado de la técnica de arriba, es deseable suministrar alternativas.

Resumen de la invención

La presente invención se relaciona con un artículo de manufactura, como se expone en las reivindicaciones y abajo. Más en particular, la presente invención se relaciona con una película curable transferible no líquida, sobre un sustrato de liberación, proceso para hacer la misma, procesos de unión que utilizan la misma, montajes que comprenden sustratos unidos juntos usándola y el producto curado de dichas películas.

La película transferible curable no líquida es suministrada sobre un sustrato de liberación, donde la película está formada por una composición que comprende por lo menos un componente curable que es un componente de olefina deficiente en electrones, que comprende un cianoacrilato.

Como se aplica a la presente invención, el término no líquida, no incluye geles. Así, se pretende que no líquida se refiera a no fluida y que se soporta a sí misma, a temperatura ambiente. En particular, las composiciones para formar películas no líquidas de la presente invención son aquellas capaces de formar películas delgadas coherentes.

Se notará que un componente de olefina deficiente en electrones es el componente primario de curado de la película. También se notará que la película de la invención tiene suficiente área para ser útil para unir (área relativamente grande). En particular, una formación de película localizada en la película, por ejemplo como puede ocurrir alrededor de una fibra de un sustrato fibroso, no es una película dentro del significado de la invención.

Así, el artículo de manufactura de la presente invención suministra una composición de película alternativa, transferible, curable, no líquida, que es suministrada sobre un sustrato de liberación. Una película particular puede basarse en la química de adhesivos de cianoacrilato.

El artículo de la invención puede ser usado de manera adecuada en aplicaciones de adhesivos instantáneos, reactivos de fusión en tibio o de fusión en caliente. El uso de películas transferibles curables no líquidas a base de cianoacrilato es particularmente deseable, dado que por ejemplo, la composición curable en la forma de una película transferible puede ser manipulada con mayor facilidad que las composiciones existentes de cianoacrilato, que son suministradas generalmente en una botella o un tubo, como líquidos o geles de baja viscosidad. Por ello, los artículos de la invención pueden evitar problemas con el derrame inadvertido del adhesivo y la unión de la piel. Las ventajas de la invención incluyen también la reducción de la liberación de vapores. La presente invención permite

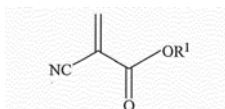
también la aplicación uniforme de la película curable a superficies de gran área. La película de la presente invención puede ser utilizada para formar líneas de unión relativamente gruesas, comparadas con, por ejemplo, cianoacrilatos en gel o líquido convencionales.

- 5 En particular, la película no líquida de la invención comprende por lo menos un componente de olefina deficiente en electrones seleccionado de:
un componente de olefina deficiente en electrones que es por lo menos uno de propargil, neopentil, o adamantil éster; o
un componente de olefina deficiente en electrones que comprende un diéster; y combinaciones de ellos.

10 Los componentes deficientes en electrones pueden ser seleccionados de entre el grupo que consiste en cianoacrilato ésteres, metiliden malonato ésteres o cianopentadionato ésteres y combinaciones de ellos.

15 De manera adecuada, el componente de olefina deficiente en electrones comprende un cianoacrilato, en particular un 2-cianoacrilato.

20 De manera adecuada, los componentes curables de la presente invención son cianoacrilatos y pueden ser seleccionados de entre alquil éster 2-cianoacrilatos (α -cianoacrilatos), alcoxialquil éster 2-cianoacrilatos, di-cianoacrilatos o adamantil alcohol cianoacrilatos. Los cianoacrilatos incluyen 2- cianoacrilatos dentro de la estructura donde R^1 puede ser seleccionado de grupos alquilo C_1 - C_{16} ,



25 alcoxialquilo, cicloalquilo, alqueno, alquino, arilalquilo, arilo, alilo, adamantilo y haloalquilo. De manera adecuada, pueden usarse como el componente curable de las composiciones de la presente invención, compuestos de alquil éster 2-cianoacrilato, tales como metil 2-cianoacrilato, etil 2-cianoacrilato, n-butil 2-cianoacrilato, iso-butil 2-cianoacrilato, propil cianoacrilato, propargil cianoacrilato y β -metoxietil cianoacrilato, octil cianoacrilatos, alil cianoacrilato, propargil cianoacrilato, β -metoxietil cianoacrilato y combinaciones de ellos.

30 De manera adecuada, el componente de olefina deficiente en electrones comprende un propargil, neopentil, o adamantil cianoacrilato o un di-cianoacrilato y combinaciones de ellos.

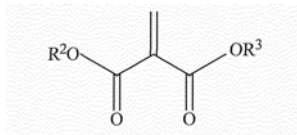
35 Otros cianoacrilatos (CAs) curables deseables que pueden ser usados en la composición de la invención incluyen compuestos de alcoxialquil 2-cianoacrilato, por ejemplo compuestos de alcoxialquil 2-cianoacrilato que tienen enlaces múltiples en la cadena de alcoxialquilo, tales como 3-etoxilpropeno 2-cianoacrilato, propoxiprop-1-eno 2-cianoacrilato, 3-isopropoxiprop-1-eno, 3-butoxiprop-1-eno 2-cianoacrilato, 3-(2-etoxietoxi)prop-1-eno, vinil acetato 2-cianoacrilato, prop-1-il 2-cianoacrilato, 3-etoxiprop-1-ino 2-cianoacrilato, 1,1,2 triclórobut-1-eno 2-cianoacrilato y 1-(viniloxi)acetona 2-cianoacrilato, que son divulgados en el documento "Organic Chemistry, Synthesis of functionally substituted 2-cyanoacrylates", Russian Chem. Bull. (43) 4, 1994, 595 - 598.

40 De manera adecuada, como el componente curable pueden emplearse compuestos adhesivos de di-cianoacrilatos. Por ejemplo, compuestos de di-cianoacrilato tales como etilén glicol 2,2'-dicianoacrilato, neopentil glicol 2,2'-dicianoacrilato y varios otros polietilén glicol 2,2'-dicianoacrilatos han sido divulgados en el documento del Reino Unido GB 1,048,906. Di-cianoacrilatos adicionales que pueden ser usados en la presente invención han sido divulgados por Gololobov et al, en los documentos "Unequivocal Synthesis of Bis(2-Cyanoacrylate) Monomers. I. Via Anthracene Adducts", Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, vol. 16, 2475 - 2507, "A novel approach to the synthesis of bis(2-cyanoacrylates)" (Russian Chemical Bulletin, vol. 4, No. 4, 1995, 760 - 761) y "Synthesis of bis(2-cyanoacrylates) from 2-cyanoacryloyl chloride and 2-butene- and 2-butyne-1,4-diols" (Russian Chemical Bulletin, vol. 45, No. 9, 1996, 2172 - 2176). Los ejemplos de di-cianoacrilatos deseables incluyen 2-butenol-1,4-diol bis(2-cianoacrilato), 2-butino-1,4-diol bis(2-cianoacrilato), 1,6-hexanodiolbis(2-cianoacrilato), 1,8-octanodiolbis(2-cianoacrilato) y etilén glicol bis(9,10-dihidro-9,10-endoetanoantraceno-11-ciano-11-carboxilato) que pueden representarse por "Bis-A/EGBCA" como una abreviatura.

55 De manera adecuada, pueden emplearse como el componente curable en las composiciones de la invención, α -cianoacrilatos tales como aquellos descritos en el documento europeo EP 0 470 722B1. Los ejemplos específicos incluyen, pero no están limitados a, metil α -cianoacrilato, etil α -cianoacrilato, propil α -cianoacrilato, alil α -cianoacrilato, propargil α -cianoacrilato, 2,2,2-trifluoroetil α -cianoacrilato, 2,2,3,3-tetrafluoropropil α -cianoacrilato, 2-metoxietil α -cianoacrilato y 2-etoxietil α -cianoacrilato. Son particularmente adecuados los neopentil α -cianoacrilatos que tienen excelentes propiedades adhesivas, incluso a elevadas temperaturas, en adición a propiedades de prevención del blanqueamiento.

60 Ejemplos de cianoacrilatos alternativos incluyen pero no están limitados a 1-adamantilmetanol 2-cianoacrilato y 1,10-decanodiol bis-2-cianoacrilato (Russian Chemical Bulletin, vol. 45, No. 9, 1996, 2172 - 2176), de los cuales pueden usarse ambos aquí.

Metiliden malonatos útiles incluyen aquellos dentro de la estructura de abajo:



- 5 donde en esa conexión R^2 y R^3 son seleccionados cada uno independientemente de grupos alquilo C_{1-16} , alcóxialquilo, cicloalquilo, alquenoilo, aralquilo, arilo, alilo o haloalquilo.

Las composiciones que contienen monómero convencional de cianoacrilato son generalmente líquidos o geles que exhiben viscosidades medias o bajas y rápida polimerización, y así no son adecuadas para la unión de áreas grandes. Por sí solas, tales composiciones no son adecuadas para el uso como composiciones curables transferibles para sustratos flexibles tales como películas, dado que ellas tenderán a fluir desde el sustrato debido a su baja o media viscosidad. En general no serán capaces de formar películas delgadas coherentes. Para afrontar este problema es deseable usar monómeros del componente curable en forma sólida. Esto conferirá la coherencia deseada a la película. Pueden añadirse componentes adicionales al cianoacrilato, tales como un componente formador de película y/o componentes líquidos curables tales como cianoacrilatos líquidos, para ayudar a la formación de la película. El componente de formación de película ayuda esencialmente a solidificar cualquier componente líquido de la composición. Esto aumenta la viscosidad total de los materiales combinados, lo cual permite que los materiales combinados sean retenidos sobre el sustrato de transferencia. El componente de formación de película puede comprender un agente de formación de película, el cual puede ser por lo menos un componente aditivo elastomérico. Cuando se usan cianoacrilatos sólidos, tales como neo-pentil cianoacrilatos, existe usualmente menor necesidad de añadir un agente de formación de película, puesto que el componente curable se asentará sobre el sustrato después de ser aplicado. Cuando se usan composiciones que comprenden mezclas de cianoacrilatos líquidos y sólidos, puede añadirse a la composición una cantidad adecuada de un componente formador de película, para compensar el nivel de componente líquido curable presente.

En particular, para materiales monoméricos sólidos que pueden formar películas no coherentes, por ejemplo debido a naturaleza cristalina en aplicación, los componentes de formación de película proveen una estructura o andamio adecuados para suministrar una película coherente. La película coherente puede ser lograda mediante una combinación de componentes que forman película y agentes cocurativos.

Los componentes de formación de película incluyen agentes de formación de película, por ejemplo los componentes aditivos elastoméricos que pueden ser usados en las composiciones de la invención incluyen pero no están limitados a, por ejemplo, elastómeros copoliméricos acrílicos de etileno, cauchos naturales o sintéticos tales como polietilenos sustituidos, resinas tales como resinas de polivinil butiral y cauchos sintéticos de polietileno clorosulfonado (CSM). Otros cauchos sintéticos que pueden ser usados de manera adecuada como aditivos para la presente invención incluyen compuestos de butil caucho parcialmente entrecruzados, tales como aquellos productos de butil caucho que están disponibles comercialmente de Royal Elastómeros de Nueva Jersey, EEUU bajo los nombres de marca KALAR®, DPR®, ISOLENE® y KALENE®.

Pueden usarse también de manera deseable elastómeros acrílicos de etileno, dado que estos tipos de elastómeros tienen propiedades de resistencia al calor y al flujo. En general, estos tipos de elastómeros son usados frecuentemente en aplicaciones flexibles tales como sellos para mangueras y empaquetaduras y similares. Un ejemplo de un material elastomérico acrílico de etileno que puede ser usado de manera ventajosa en la composición de película transferible curable no líquida de la presente invención, son elastómeros acrílicos de etileno. Un producto disponible en el comercio así es Vamac® disponible de DuPont Corporation. El uso de tales aditivos de elastómero impartirá a las películas transferibles curables no líquidas de la invención, grados variables de flexibilidad, dependiendo de las cantidades de aditivo presente en la composición de película curable, mientras confiere una forma no líquida suficiente. De manera adecuada, las composiciones de película en la presente invención que comprende tales elastómeros son deseables, dado que las películas transferibles curables no líquidas que son flexibles pueden ser suministradas más fácilmente sobre el sustrato de liberación y pueden ser transferidas más fácilmente desde el sustrato de liberación, cuando se requieren para el uso, que películas más quebradizas.

De manera deseable, pueden añadirse resinas de polivinil butiral a las composiciones de película transferibles curables no líquidas de la presente invención. Este tipo de resina es útil puesto que puede aumentar la eficiencia de unión del adhesivo, aportar a la claridad óptica del material adhesivo, incrementar la adhesión a un número mayor de superficies, mientras confiere a la película transferible curable no líquida un aumento en la tenacidad pero manteniendo un grado deseado de flexibilidad. Un ejemplo de tal resina de butiral es Butvar® disponible de Kreglinger Europe N.V. Amberes, Bélgica.

Los cauchos sintéticos de polietileno clorosulfonado (CSM) pueden ser usados de manera adecuada en las composiciones de película curable de la presente invención. Los ejemplos de composiciones adecuadas de CSM incluyen, pero no están limitados a cauchos sintéticos clorosulfonados que corresponden a aquellos vendidos bajo

los nombres comerciales Hypalon® de DuPont Corporation o Toso-CSM® disponible de Tosoh Europe B.V. Amsterdam, Países Bajos. De manera deseable, estos materiales prestan a la composición de película propiedades mejoradas tales como resistencia química, resistencia a temperaturas extremas y dan alguna protección contra el envejecimiento y deterioro por la luz UV.

5 De manera deseable, la película no líquida comprende por lo menos un componente de olefina deficiente en electrones que en sí mismo es no líquido. Un componente de olefina deficiente en electrones tal que es un no líquido es neopentil 2-cianoacrilato.

10 De manera adecuada, la película no líquida comprende por lo menos un componente de olefina deficiente en electrones que es en sí mismo líquido, en combinación con por lo menos otro componente formador de película, en la que la combinación es no líquida. Los componentes líquidos adecuados de olefina deficientes en electrones incluyen los productos comerciales Loctite® 401 y Loctite® 480 disponibles de Henkel Ireland Limited, Dublín 24, Irlanda. Un componente de olefina deficiente en electrones así que es un no líquido, es neopentil 2-cianoacrilato.

15 De manera adecuada, la película no líquida comprende por lo menos un componente de olefina deficiente en electrones que en sí mismo es no líquido, y /o por lo menos un componente de olefina deficiente en electrones que en sí mismo es líquido y por lo menos un componente de formación de película, en la que la combinación es un no líquido. Los componentes líquidos adecuados de olefina deficientes en electrones incluyen cianoacrilatos, tales como Loctite® 401 disponible comercialmente por Henkel Ireland Limited, Dublín 24, Irlanda. Un componente de olefina deficiente en electrones así que es un no líquido es neopentil 2-cianoacrilato. Los cocomponentes adecuados tales como componentes de formación de película son discutidos en otra parte aquí. La película curable puede ser formulada para unión mediante contacto con otro sustrato al cual pueda ser liberable. De modo alternativo, la película liberada puede ser suministrada en una forma aplicada previamente (transferida a otro sustrato pero lista para unión subsiguiente). El curado posterior puede ser iniciado según sea apropiado. Por ejemplo, puede aplicarse un estímulo externo tal como calor o luz, para inducir el curado cuando se desee hacerlo.

20 Porciones de película de la película de la invención son liberables para (curado subsiguiente) como una masa coherente. El material puede ser así transferido desde el sustrato, opcionalmente a otro sustrato, mientras mantiene una forma de película.

35 Se notará que la película de la invención tiene propiedades de unión y puede ser formulada para aplicaciones de unión deseadas de uso final. La composición de película transferible curable no líquida y sistema de entrega de la invención pueden ser usados de manera deseable en aplicaciones finales tales como laminación, encuadernación, montaje de zapatos, empaque, uniones de papel y uniones de moldes. Se notará que el artículo de la invención puede ser usado también en la producción de materiales estructurales, por ejemplo, la cinta de cianoacrilato puede ser usada para llenar o abarcar espacios vacíos en estructuras tales como una estructura de panal, para suministrar estructuras materiales con propiedades deseables tales como propiedades de aislamiento, incluyendo aislamiento acústico y térmico. El artículo de la invención es útil también en aplicaciones médicas, incluyendo cierre de heridas, cierres quirúrgicos y aplicación quirúrgica y aplicaciones en dispositivos médicos, etc.

40 Los sustratos que pueden ser unidos mediante liberación de la película desde un artículo de la invención incluyen: metales o aleaciones, vidrios y esmaltes, madera, telas naturales y sintéticas, cuero, piedra, cerámica, plásticos, papel o cartón, papeles o plásticos, materiales compuestos o tejidos vivos.

45 El artículo de la invención comprende un sustrato de liberación que es flexible. Son particularmente deseables sustratos de liberación donde son vehículos flexibles. Ejemplos adecuados son láminas flexibles y cintas flexibles.

50 Puede tener lugar un grado de curado en la película, pero se notará que la película permanece suficientemente no curada, de modo que pueda efectuarse la unión posterior. En general esto significa que la composición permanecerá sustancialmente no curada.

55 El sustrato de liberación puede ser de cualquier tipo deseado y será compatible con el componente curable para asegurar que no hay curado prematuro significativo. Se notará que por esta razón el sustrato puede ser tratado superficialmente.

60 El sustrato de liberación puede ser de cualquier tipo deseado, por ejemplo un sustrato de plástico o un sustrato o lámina de papel. Según sea apropiado, pueden utilizarse otros sustratos tejidos o no tejidos. Puede suministrarse el sistema de liberación en un rango de tamaños de sustrato, en particular aquellos adecuados para áreas de unión más grandes.

Son benéficos los cianoacrilatos en la forma de una composición de película transferible curable no líquida suministrada sobre un sustrato, debido a que se suprimen la producción de lágrimas y olor del cianoacrilato.

El artículo de la invención puede ser suministrado en la forma de una red, tal como por ejemplo en la forma de un rollo tal como se suministra en un carrete. Se notará que el artículo de la invención puede ser relativamente amplio, por ejemplo adecuado para formar arreglos laminados o relativamente estrecho por ejemplo para formar cintas.

5 El artículo de la invención puede ser empleado en un proceso de suministro continuo, donde el sustrato de liberación (por ejemplo en un carrete) es alimentado de manera continua dentro de un aparato que transferirá la película según se desee, por ejemplo a partes de componente que están para unión subsiguiente usando la película curable transferida.

10 El artículo de la invención puede comprender dos lados opuestos y cada lado está provisto con producto curable y sobre por lo menos un lado el producto curable comprende una película no líquida curable, donde la película está formada por una composición que comprende por lo menos un componente curable el cual es un componente de olefina deficiente en electrones.

15 De manera adecuada, el artículo de la invención es un sustrato de liberación en el que cada lado está provisto de producto curable y en ambos lados el producto curable comprende una película curable no líquida, donde la película está formada por una composición que comprende por lo menos un componente curable el cual es un componente de olefina deficiente en electrones. Una alternativa es suministrar un sustrato de doble lado, que es de no liberación o de liberación diferencial. En tal caso, el sustrato puede ser una capa de espuma. En tal caso una película puede estar formada sobre el sustrato de espuma de manera deseable, de un material no líquido tal como un cianoacrilato. Puede formarse una película en ambos lados. En tal caso, es deseable proteger ambos lados del sustrato, por ejemplo usando una cobertura de liberación tal como una película de poliéster con silicona.

20 La película formada por la composición de la invención puede comprender por lo menos un componente curable, el cual es un componente de olefina deficiente en electrones y el sustrato es un material de espuma.

25 De manera deseable, el sustrato de liberación es un sustrato de liberación diferencial, de modo que una porción del sustrato, tal como una superficie de él, retendrá de manera preferencial la película. Esto puede ser logrado suministrando un artículo donde una porción del sustrato tiene un umbral de liberación diferente al de la otra porción. Eso significa que la película será retenida sobre una porción deseada, incluso si la película está en contacto con ambas porciones. Esto es particularmente útil cuando el artículo está doblado o curvado sobre sí mismo. En tal caso, es deseable que diferentes superficies tales como superficies dorso a dorso puedan entrar en contacto al ser dobladas o enrolladas y la película permanezca sobre la superficie sobre la cual es retenida preferencialmente. De acuerdo con ello, el doblado o enrollamiento no causa deterioro indeseado, o unión indeseada entre pliegues o rollos sucesivos. La película permanece sobre la superficie pretendida. Ejemplos de sustratos de liberación incluyen papel de liberación cubierto y películas de liberación cubiertas, tales como papel cubierto de liberación diferencial y películas cubiertas de liberación diferencial.

30 Si se desea, la película curable puede ser protegida de las condiciones ambientales, tales como luz, calor o humedad, y protegida del contacto físico indeseado. Esto mitigará contra el curado indeseable la película. La protección puede ser lograda usando un miembro protector. El miembro protector puede ser en sí mismo un miembro protector flexible que está sobre la película. Generalmente el miembro protector será un miembro de liberación que permite que la película sea retenida de manera preferencial sobre el sustrato de liberación. El miembro protector puede tomar la forma de una lámina o cinta. Puede estar formado de un material de plástico o cualquier otro material adecuado, incluyendo papel. Si se desea, el miembro protector puede ser cubierto para liberación, para asegurar que la película es liberada preferencialmente desde el miembro protector (y no es retirada desde el sustrato de liberación). Los ejemplos incluyen películas de papel y plástico cubiertas para liberación. Los materiales de liberación pueden ser transparentes u opacos frente a UV, según se desee, como será seleccionado por la persona experta en la técnica para permitir o prevenir el curado por UV.

35 50 Las composiciones de la presente invención pueden comprender adicionalmente uno o más de otros componentes.

La siguiente es una lista no exhaustiva, ejemplar de componentes adicionales que pueden ser utilizados en la formación de composiciones de la invención. Se notará que cualquier componente adicional que es compatible con la película en particular. En particular cualquier componente adicional no debería inducir curado indeseado. Los componentes adicionales sugeridos que pueden ser usados en cualquier combinación deseada incluyen:

- (a) un componente de relleno tal como aquellos que comprenden uno o más de sílice, arcillas, talco, etc.,
- (b) un componente agente humectante,
- 60 (c) componentes reactivos adicionales tales como aquellos que comprenden monómeros o resinas funcionales acrílicos, de estireno, de acrilonitrilo, de epoxi, de oxetano o de vinil éter,
- (d) sistemas de curado (por ejemplo para (c) arriba) tales como aquellos que comprenden sistemas de curado térmico, fotoquímico y redox, y
- (e) un componente estabilizante, por ejemplo para el componente curable y/o para (c) arriba, tales como aquellos que comprenden dióxido de azufre, fluoruro de hidrógeno, óxidos de nitrógeno, ácido fosfórico, ácido fosforoso, trifluoruro de boro, cloruro estánico, cloruro férrico, sulfonas, ácidos sulfónicos aromáticos.

Componentes adicionales (generalmente no reactivos) pueden incluir:

- (f) colorantes incluyendo tintes y pigmentos que pueden tener funcionalidad adicional, tal como propiedades magnéticas, fluorescentes, opacas al radio o detectables de otro modo,
 5 (g) otros aditivos tales como aquellos usados en formulaciones farmacéuticas, incluyendo componentes activos y otros componentes de coformulación;
 (h) partículas que conducen la electricidad y/o el calor, que pueden actuar adicionalmente como relleno.

Las composiciones de película transferible curable no líquida de la presente invención pueden comprender además un rango de componentes aditivos que suministran al adhesivo rangos de propiedades físicas variables (tales como aquellas descritas anteriormente), dependiendo de los requerimientos de la aplicación particular. Se notará que pueden seleccionarse diferentes aditivos o combinaciones de diferentes aditivos, para uso en las composiciones de película adhesiva de la invención, dependiendo de la aplicación adhesiva deseada.

15 Ejemplos de componentes de relleno descritos en (a) incluyen, pero no están limitados a, por ejemplo, sílices, cuarzo, alúmina, calcio, arcillas, talcos y otros materiales inorgánicos de relleno tales como policarbonatos y otros polímeros en polvo, junto con ciertos componentes de acrilato.

20 Ejemplos de componentes reactivos adicionales descritos en (c) incluyen, pero no están limitados a, por ejemplo, monómeros de ácido acrílico y derivados de ésteres de ácido acrílico, monómeros de estirilo, de acrilonitrilo, de epoxi, de oxetano y de vinil éter o componentes de resina y combinaciones de ellos.

Ejemplos de componentes acrílicos adecuados (acrilatos, metacrilatos etc) y derivados incluyen pero no están limitados a 3,3,5 trimetilciclohexil metacrilato, acrilato ésteres, monómeros acrílicos, lauril acrilato alcoxilado, fenol acrilato alcoxilado, tetrahidrofurfuril acrilato alcoxilado, dicitlopentadienil metacrilato, dietileno glicol metil eter metacrilato, hidroxietil metacrilato etoxilado, hidroxietil metacrilato etoxilado, nonil fenol metacrilato etoxilado, nonil fenol acrilato etoxilado, isodecil metacrilato, isoocetil acrilato, lauril metacrilato, monometacrilato metálico, metoxi polietileno glicol monometacrilato, metoxi polietileno glicol monometacrilato, alil metacrilato propoxilado, estearil metacrilato, tridecil metacrilato, trietilen glicol eter metacrilato, 1,12 dodecanodiol dimetacrilato, 1,3-butileno glicol diacrilato, 1,4-butanodiol dimetacrilato, 1,6 hexandiol diacrilato, ciclohexano dimetanol diacrilato alcoxilado, hexanodiol diacrilato alcoxilado, neopentil glicol diacrilato alcoxilado, ciclohexano dimetanol diacrilato, ciclohexano dimetanol dimetacrilato, dietileno glicol diacrilato, neopentil glicol diacrilato, neopentil glicol dimetacrilato, 2(2-etoxietoxi)etil acrilato, 2-fenoxietil acrilato, 2-fenoxietil metacrilato, alquil C₁₂ - C₁₄ metacrilato, alquil C₁₆ - C₁₈ acrilato, alquil C₁₆ - C₁₈ metacrilato, caprolactona acrilato, trimetilolpropano formal acrilato cíclico, isobornil acrilato, isobornil metacrilato, isodecil acrilato, lauril acrilato, octildecil acrilato, polipropileno glicol monometacrilato, estearil acrilato, tetrahidrofurfuril acrilato, tetrahidrofurfuril metacrilato, tridecil acrilato, 1,3-butileno glicol dimetacrilato, 1,6 hexanodiol dimetacrilato, alifático diacrilato alcoxilado, dietileno glicol dimetacrilato, dipropileno glicol diacrilato, bisfenol A diacrilato etoxilado, bisfenol A dimetacrilato etoxilado, etileno glicol dimetacrilato, etileno glicol diacrilato, polietileno glicol diacrilato, polietileno glicol dimetacrilato, neopentil glicol diacrilato propoxilado, tetraetileno glicol diacrilato, tetraetileno glicol dimetacrilato, triciclodecano dimetanol diacrilato, triciclodecanodimetanol dimetacrilato, trietileno glicol diacrilato, trietileno glicol dimetacrilato, tripropileno glicol diacrilato, di-trimetilolpropano tetraacrilato, dipentaeritritol pentaacrilato, pentaeritritol tetraacrilato etoxilado, pentaacrilato éster, pentaeritritol tetraacrilato, trimetilolpropano triacrilato etoxilado, pentaeritritol triacrilato etoxilado, gliceril triacrilato propoxilado, trimetilolpropano triacrilato, pentaeritritol triacrilato, trimetilolpropano triacrilato propoxilado, trimetilolpropano trimetacrilato, ésteres acrílicos, nonilfenol acrilato alcoxilado, diacrilato metálico, diacrilato metálico modificado, ésteres de ácidos monofuncionales, ésteres de ácidos trifuncionales, ésteres de metacrilato trifuncionales, gliceril triacetato propoxilado, ciclohexil metacrilato, ácido metacrílico, metil metacrilato, isobutil metacrilato, tert-butil metacrilato, 2 hidroxietil acrilato, 2-hidroxipropil acrilato, 4-hidroxibutilacrilato, laurel acrilato, dimetilaminoetil acrilato, metil acrilato, etil acrilato, butil acrilato, 2-etil acrilato, t-butil acrilato, iso-butil acrilato, 2-hidroxietil acrilato, etilglicol metacrilato, 3,3,5-trimetilciclohexilmetacrilato, bencil metacrilato, alil metacrilato, N,N-dimetilaminoetil acrilato, N,N-dimetilaminoetil metacrilato, cloruro de metilo N,N-dimetilaminoetil metacrilato cuaternario, N,N-dietilaminoetil acrilato, N,N-dietilaminoetil metacrilato, tert-butilaminoetil metacrilato, N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, alil glicidil éter, nbutil glicidil éter, diepóxidos alicíclicos, monóxido de vinilciclohexeno, n-hexil metacrilato, glicidil metacrilatos, acrilatos diacel cicloalifáticos, siloxano metacrilatos, 2-(N-etilperfluorooctano sulfamido)etil acrilato, 2-(N-etilperfluorooctano sulfamido)etil metacrilato, alcoxisilanos con funcionalidad metacriloloxialquilo, metilglicidilmetacrilato. Estos compuestos pueden ser añadidos a las composiciones adhesivas de la presente invención, para aumentar la reactividad, tiempo de curado, etc. y adicionalmente ellos pueden aumentar la transparencia de las composiciones y aumentar la resistencia a la ruptura.

60 Ejemplos de epóxidos, componentes de oxetano incluyen pero no están limitados a glicidol, óxido de estireno, β-metilepiclorhidrina, óxido de α-pineno, monoepóxidos con grupos alquilo C₁₂ - C₁₄ de cadena larga, mono epóxidos con grupos alquilo C₁₆ - C₁₈ de cadena larga, aceite de soja epoxidado, aceite de linaza epoxidado, epóxidos cicloalifáticos, 3-etil-3-fenoximetil-oxetano, bis([1-etil-(3-oxetanil)]metil) éter, 3-etil-3-[(2-etil xiloxi)metil]oxetano, 3-etil-3-[(tri-etoxisili 1 propoxi)metil]oxetano, oxetanil-silsesquioxano, epifluorohidrina, 2-isocianatoetil metacrilato, bis(2,2,2-fluoroetil) maleato, 2-(N-butilperfluorooctanosulfamido) etil acrilato, 1H,1H,7H-dodecafluoroheptil acrilato, 1H,1H,7H-dodecafluoroheptil metacrilato, 1H,1H,11H-icosafuoroundecil acrilato, 1H,1H,11H-icosafuoroundecil metacrilato. También pueden incluirse bencil alcoxamines en las composiciones de película.

Ejemplos de sistemas de curado descritos en (d) incluyen pero no están limitados a, por ejemplo, sistemas de curado térmico, fotoquímico y redox.

5 Pueden añadirse a las composiciones de la presente invención materiales aditivos adicionales, tales como materiales de contraste radiológico tales como sulfato de bario o yodo, de modo que pueda identificarse el material de unión, por ejemplo durante procedimientos médicos tales como rayos X, barrido CT, etc.

10 Los ejemplos de componentes estabilizantes descritos en (e) que pueden ser usados de manera adecuada en las composiciones de la presente invención, incluyen hidroquinona, pirocatecol, resorcinol o derivados de ellos, tales como hidroquinona monoetil éter, o fenoles, tales como di-t-butilfenol o 2,6-di-t-butil-p-cresol, 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-t-butilfenol), bisfenol A, dihidroxidifenilmetano, y fenoles estirenizados. Por ejemplo, los estabilizantes ácidos incluyen ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácidos sulfónicos, tales como ácido metano, etano sulfónico o superiores, ácido p-tolueno sulfónico, ácido fosfórico y ácidos polifosfóricos, silil ésteres de ácidos fuertes, tales como trialquil clorosilanos, dialquil diclorosilanos, alquil triclorosilanos, tetraclorosilano, ácidos trialquil sililsulfónicos, trialquil silil-p-tolueno sulfonatos, bis-trialquil sililsulfato y ésteres de ácido trialquil sililfosfórico. La cantidad de cualquier estabilizante usado para estabilizar la olefina deficiente en electrones preparada mediante el proceso de la invención, es bien conocida por aquellos de destreza ordinaria en la técnica, y puede variar dependiendo de las propiedades de la composición resultante hecha de la olefina deficiente en electrones así formada.

20 Ejemplos de componentes adicionales incluyen, por ejemplo, colorantes, activos y/o partículas que conducen la electricidad y/o el calor.

25 Es deseable que el sustrato de liberación tenga una naturaleza ácida por lo menos en aquellas partes a las cuales se aplica la película. Esto puede ser importante para materiales que son más estables en la presencia de ácido, por ejemplo olefinas deficientes en electrones, como materiales de cianoacrilato. La naturaleza ácida puede ser impartida mediante deposición. Por ejemplo la naturaleza ácida puede ser impartida mediante residuos ácidos catiónicos desde iniciadores fotocatiónicos, por ejemplo en una capa de cobertura de liberación pueden estar presentes ciertos grupos ácido sulfónico.

30 Generalmente tales coberturas de liberación comprenden modificadores de superficie o agentes de tratamiento de superficie que pueden promover la liberación de la película curable desde el sustrato de transferencia, por interferencia con la unión entre la película curable y el sustrato de transferencia. Tales agentes de liberación permiten que las películas curables de la invención sean fácilmente transferidas desde el sustrato de transferencia al artículo de interés. Tales agentes de cobertura de liberación comprenden típicamente sustancias a base de silicona o mezclas de ellas, por ejemplo, polisiloxanos funcionalizados o siliconas catiónicas curables por radiación, donde 35 un ejemplo son polidimetilsiloxanos funcionalizados con epoxi, que tienen una distribución aleatoria de funciones epoxi en la cadena. Puede considerarse que los materiales son agentes de liberación con valores muy bajos de liberación inicial. Tales polímeros están comercialmente disponibles de Rhodia, Paris, Francia bajo los nombres comerciales SILCOLEASE® y en particular SILCOLEASE® UV POLY205 y SILCOLEASE® POLY206.

40 Donde la película no líquida comprende por lo menos un componente de olefina deficiente en electrones que es en sí mismo no líquido, es deseable que el componente tenga un punto de fusión superior a aproximadamente 39°C. Aquel componente puede ser mezclado con uno o más otros componentes líquidos junto con un agente de formación de película, de modo que la combinación total forma una película coherente.

45 Se notará que cualquier artículo de la invención puede comprender una capa de liberación entre capas.

50 Se notará que el artículo de la invención puede ser empleado tantas veces como se requiera, para construir un material en capas tal como un laminado.

El curado después de la transferencia puede ser iniciado por contacto con el sustrato al cual es aplicado. La presión de aplicación puede contribuir también al curado. Pueden usarse también otros estímulos donde sea apropiado, tales como luz (por ejemplo UV) y curado por calor.

55 Cuando se emplea el curado por luz, también es posible el enmascaramiento para inducir el curado de manera selectiva.

60 El artículo de la invención puede ser suministrado en un paquete, el cual suministra protección de la influencia ambiental, tal como humedad. Adicionalmente o alternativamente, cuando la película está protegida por la capa de liberación o una capa protectora adicional, tal como cuando está en un rollo, puede suministrarse protección al borde.

65 En otro aspecto, se suministra un proceso para formar un artículo que comprende una película transferible curable no líquida sobre un sustrato de liberación, que comprende los pasos de:

deposición sobre el sustrato de liberación, de una forma líquida de una composición que comprende por lo menos un componente curable, el cual es un componente de olefina deficiente en electrones; y formación de una película no líquida a partir del material depositado.

5 Si se requiere, para efectuar el curado puede emplearse un paso adicional de curado mediante calentamiento o irradiación. La deposición de la forma líquida puede ser llevada a cabo mediante cualquier método de fundición adecuado tales como deposición en solvente o deposición en fundido, o atomización o extrusión. Los métodos adecuados de fundición incluyen fundición por molde con rendija, cuchillo sobre rollo, huecograbado y cubrimiento por cortina.

10 De manera adecuada, el método puede comprender un paso adicional de protección de la película no líquida, usando opcionalmente un material de liberación.

15 En un aspecto adicional se suministra un proceso para unión de un primer sustrato con un segundo sustrato, que comprende los pasos de transferencia de la película desde el sustrato de liberación y unión de los sustratos juntos.

De manera adecuada, el primer y segundo sustratos pueden formar capas en una estructura laminada.

20 Breve descripción de los dibujos

La invención será entendida más claramente a partir de los siguientes ejemplos, con referencia a los dibujos acompañantes, en los cuales:

25 La figura 1 muestra artículos formados en los ejemplos.

Descripción detallada de la invención

30 Los cianoacrilatos sólidos de la presente invención son cianoacrilatos, que están típicamente en forma sólida a 39°C y por debajo. Tales cianoacrilatos sólidos incluyen pero no están limitados a, por ejemplo, neopentil cianoacrilato y propargil cianoacrilato. Estos cianoacrilatos sólidos pueden ser preparados mediante métodos tales como los descritos en el documento internacional No. PCT/IE07/000104, que describe la síntesis y uso de varias sales de iminio (que pueden estar en la forma de líquidos iónicos), y un proceso para producir 2-cianoacrilatos, que usa la sal de iminio.

35 Las composiciones de la invención pueden comprender adicionalmente cianoacrilato líquido. Los cianoacrilatos líquidos adecuados incluyen pero no están limitados a composiciones de cianoacrilato Loctite 401 y Loctite 480. Todos esos productos comerciales Loctite de cianoacrilato están disponibles de Henkel Ireland Limited, Dublín 24, Irlanda.

40 La invención usa agentes formadores de película que incluyen aquellos a base de materiales de caucho, tales como composiciones de elastómero de etileno/ácido acrílico, por ejemplo aquellos a base de copolímero de etileno/metil acrilato. Tales cauchos incluyen aquellos comercialmente disponibles de DuPont Corporation, comercializados bajo el nombre comercial VAMAC®. Un caucho particularmente adecuado es Vamac® MD el cual comprende 99% de copolímero de etileno/metil acrilato con 0.5% de aditivo metil acrilato y 0.5% de aditivo metil alcohol respectivamente. El caucho puede estar disuelto en un solvente adecuado, para formar una solución de caucho. La solución de caucho ejemplo de la presente invención es Vamac® MR disuelto en cloroformo a temperatura ambiente, a una concentración de 14 % en peso.

50 El sustrato de transferencia puede ser un sustrato de papel o plástico. En el presente ejemplo, se ha usado una película de poliéster. El sustrato de película de poliéster tiene silicona en ambos lados.

Puede usarse cualquier dispositivo de cobertura de lámina adecuado, para cubrir la película sobre el sustrato. En el ejemplo presentado aquí se ha usado un aparato de cobertura EC 200 de arrastre hacia abajo.

55 Ejemplo 1: ejemplo de comparación

Se suministró neopentil cianoacrilato en forma sólida y se fundió a aproximadamente 70-80°C en un baño de aceite. El compuesto fundido fue entonces simplemente esparcido sobre un sustrato adecuado en el aparato de cobertura de arrastre hacia abajo. Se formó una película uniforme coherente de material curable.

60 Ejemplo 2:

65 Se hizo inicialmente una solución de cobertura mezclando Vamac® MR (3.90 g, 48 % en peso), neopentil cianoacrilato (3.61 g, 41 % en peso) y Loctite 401 (0.92 g, 11 % en peso) en cloroformo. Se esparció entonces la solución de cobertura sobre una película de liberación de poliéster con silicona cubierta, mediante el aparato de

cobertura de arrastre hacia abajo. Se retiró el solvente en un horno al vacío. Se dejó sobre la película de poliéster una película uniforme coherente de material curable. La película puede ser vista en la figura 1.

Ejemplo 3:

5 Una solución de cobertura que fue hecha mediante mezcla de solución de caucho Vamac (2.50 g, 40 % en peso), neopentil cianoacrilato (3.50 g, 50 % en peso) y Loctite 480 (70 mg, 10 % en peso) en cloroformo. Se esparció entonces la solución de cobertura sobre una película de liberación de poliéster con silicona cubierta, mediante el aparato automático de cobertura de arrastre hacia abajo. Se retiró el solvente en un horno al vacío. Sobre la película de poliéster se dejó una película uniforme coherente de material curable. La película era uniforme y negra.

Ejemplo 4

15 Se comprimió la película seca del ejemplo 2 contra un sustrato de vidrio (portaobjetos de microscopio). Se despegó la película de poliéster con silicona, dejando una película uniforme coherente unida al (primer) sustrato de vidrio. Se comprimió un segundo sustrato de vidrio (portaobjetos de microscopio) contra la película sobre el primer sustrato. La gran fuerza mantuvo intacto el montaje. Se aplicó entonces calor al montaje (para realizar el curado). Debido al enfriamiento, el montaje de vidrio formó una unión fuerte entre los sustratos. Por aplicación de presión para separar los sustratos, estos fallaron mientras la unión permanecía intacta. Véase la figura 1.

20 La película preparada mostró buena estabilidad después de unos pocos días almacenada en posición enrollada, usando papel de cera como un separador de láminas y los bordes del rollo cubiertos con un fundido en caliente o policaprolactona.

25 Cuando se usan aquí haciendo referencia a la presente invención, las palabras "comprende/comprendiendo" y las palabras "teniendo/incluyendo", son utilizadas para especificar la presencia de rasgos, enteros, pasos o componentes fijados pero no excluye la presencia o adición de uno o más otros rasgos, enteros, pasos, componentes o grupos de ellos.

30 Se nota que ciertos rasgos de la invención, que son descritos, por claridad, en el contexto de realizaciones separadas, pueden ser suministrados también en combinación en una realización individual. A la inversa, diferentes rasgos de la invención que son descritas, por brevedad, en el contexto de una realización individual, pueden ser suministrados también separadamente o en cualquier subcombinación adecuada.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo que comprende una película transferible curable no líquida, sobre un sustrato de liberación en la que:
- 5 a) la película es formada por una composición que comprende:
- i) un componente elastomérico que forma película, seleccionado de entre el grupo consistente en elastómeros copoliméricos acrílicos de etileno, cauchos naturales o sintéticos, resinas de polivinil butiral y cauchos sintéticos de polietileno clorosulfonado; y,
- 10 ii) por lo menos un componente curable el cual es un componente de olefina deficiente en electrones que comprende un cianoacrilato y que es seleccionado de entre el grupo que consiste en
- 15 - ésteres cianoacrílicos, metiliden malonato ésteres o cianopentadionato ésteres y combinaciones de ellos; o
- un componente de olefina deficiente en electrones que comprende un componente de éster seleccionado de entre el grupo que consiste en propargilo, neopentilo, y adamantilo; o
- 20 - un componente de olefina deficiente en electrones que comprende un diéster; y combinaciones de ellos, y
- b) dicho sustrato de liberación es un vehículo flexible, una lámina flexible o una cinta flexible y es seleccionado de entre el grupo que consiste en papel, plástico, sustratos tejidos y no tejidos, que no promueven un curado prematuro significativo del componente curable.
- 25 2. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el componente de olefina deficiente en electrones comprende un 2-cianoacrilato.
3. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el componente de olefina deficiente en electrones comprende propargil, neopentil, o adamantil cianoacrilato o un dicianoacrilato y combinaciones de ellos.
- 30 4. Un artículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la película no líquida comprende por lo menos un componente de olefina deficiente en electrones, que es en sí mismo no líquido.
- 35 5. Un artículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la película no líquida comprende por lo menos un componente de olefina deficiente en electrones que es en sí mismo no líquido, por lo menos un componente de olefina deficiente en electrones que es en sí mismo líquido y por lo menos un componente formador de película, en el que la combinación es un no líquido.
- 40 6. Un artículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el artículo tiene dos lados opuestos y cada lado está provisto de producto curable y sobre por lo menos un lado del producto curable comprende dicha película curable no líquida.
- 45 7. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 6, en el que ambos lados opuestos están provistos de producto curable que comprende dicha película curable no líquida.
8. Un artículo que comprende una película curable no líquida sobre un sustrato, donde la película está formada por una composición que comprende
- 50 i) un componente elastomérico que forma película, seleccionado de entre el grupo consistente en elastómeros copoliméricos acrílicos de etileno, cauchos naturales o sintéticos, resinas de polivinil butiral y cauchos sintéticos de polietileno clorosulfonado; y,
- ii) por lo menos un componente curable el cual es un componente de olefina deficiente en electrones que comprende un cianoacrilato y que es seleccionado de entre el grupo que consiste en
- 55 - ésteres cianoacrílicos, metiliden malonato ésteres o cianopentadionato ésteres y combinaciones de ellos; o
- un componente de olefina deficiente en electrones que comprende un componente de éster seleccionado de entre el grupo que consiste en propargilo, neopentilo, y adamantilo; o
- 60 - un componente de olefina deficiente en electrones que comprende un diéster; y combinaciones de ellos, y
- donde el sustrato es un material de espuma.
- 65

9. Un proceso para unir un primer sustrato a un segundo sustrato usando un artículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende los pasos de transferencia de la película desde el sustrato de liberación y unión de los sustratos juntos utilizando la película transferida.
- 5 10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el primer y segundo sustratos forman capas en una estructura laminada.

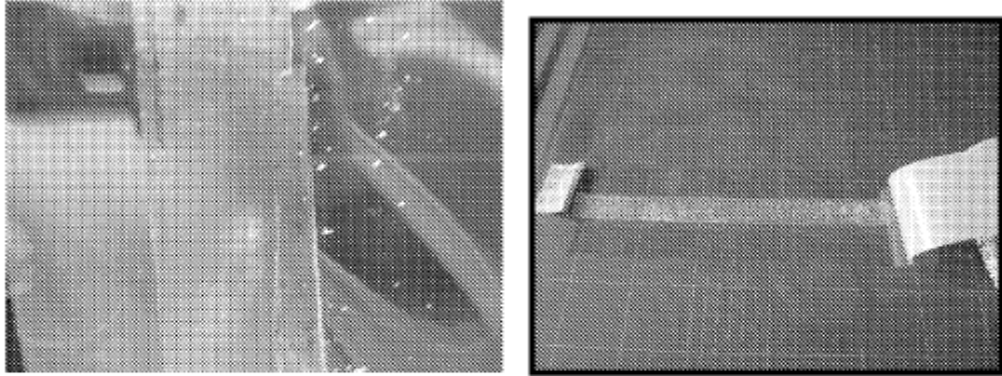


Figura 1: