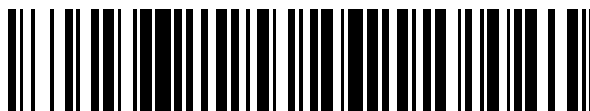


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 755 136**

51 Int. Cl.:

<b>C08F 2/48</b>	(2006.01)
<b>C08F 8/14</b>	(2006.01)
<b>C09J 4/02</b>	(2006.01)
<b>C09J 133/06</b>	(2006.01)
<b>C08L 33/08</b>	(2006.01)
<b>C09J 7/38</b>	(2008.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.03.2014 PCT/US2014/031840**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014 WO14160762**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2014 E 14773398 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2019 EP 2978777**

54 Título: **Adhesivos sensibles a la presión curables por ultravioleta**

30 Prioridad:

**29.03.2013 US 201361806573 P**

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

**21.04.2020**

73 Titular/es:

**ASHLAND LICENSING AND INTELLECTUAL  
PROPERTY LLC (100.0%)  
5200 Blazer Parkway  
Dublin, OH 43017, US**

72 Inventor/es:

**HAMMOND, TERRY, EMERSON y  
SUN, ZHAOHUI**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 755 136 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Adhesivos sensibles a la presión curables por ultravioleta

### 5 Antecedentes de la invención

#### Campo de la invención

10 Composiciones de adhesivo sensible a la presión ("PSA") que comprenden polímero que tiene un fotoiniciador unido a la cadena de polímero que comprende al menos un grupo vinilo. El PSA se cura por exposición a la radiación ultravioleta ("UV"). La combinación del fotoiniciador unido y el grupo vinilo proporciona un efecto sinérgico con respecto al curado con UV. El PSA curado es útil para cintas industriales, y puede ser especialmente útil en aplicaciones de cinta para los mercados médicos, alimenticios o electrónicos.

#### 15 Técnica relacionada

El PSA que comprende grupos fotoiniciadores Tipo II unidos se ha comentado en la técnica, un ejemplo de los cuales son los productos acResin® de BASF. Los fotoiniciadores de tipo II implican la captación de hidrógeno bimolecular basada en especies tales como la benzofenona o la tioxantona. Debido al acoplamiento radical-radical, 20 son posibles las reacciones de entrecruzamiento de PSA sin la necesidad de grupos vinilo. Una limitación con tales adhesivos se refiere a la profundidad de curado debido al filtrado de la luz ultravioleta por el fotoiniciador unido de tal manera que el curado eficaz solamente se puede lograr típicamente con espesores de película adhesiva menores de aproximadamente 50,8 o 76,2 micras (2 o 3 milésimas de pulgada). Otra limitación con los fotoiniciadores de Tipo II, particularmente la benzofenona, es que se ha demostrado que tales especies solo son eficaces a aproximadamente 256 nm, y muchos aditivos también pueden absorber en esta región y comprometer el curado con UV.

Se sabe que los radicales libres generados a partir de un fotoiniciador Tipo I, es decir, fotoiniciadores de tipo escisión, son más reactivos debido a vidas más cortas. Con la presencia de dobles enlaces reactivos, estos tipos de fotoiniciadores pueden ser muy eficaces para inducir el curado con UV. Además, se pueden diseñar para tener una absorción UV más amplia que los fotoiniciadores típicos de Tipo II, tales como la benzofenona. Dependiendo de las sustituciones en el anillo aromático, algunos fotoiniciadores de Tipo I absorben muy por encima de 256 nm y algunos incluso están dentro del espectro visible (mayor de 390 nm). Por lo tanto, se puede elegir un fotoiniciador que tenga una absorción fuera de la ventana de absorción de otras especies aromáticas en una composición adhesiva, tales como monómeros aromáticos, inhibidores y taquificantes. Esto no siempre es posible cuando se utilizan 35 fotoiniciadores de Tipo II. Una desventaja con los fotoiniciadores de Tipo I se refiere al potencial de migración desde el adhesivo, lo cual es una preocupación importante si el adhesivo se utiliza en aplicaciones donde la migración del fotoiniciador no utilizado desde el adhesivo post curado es una preocupación. El documento US 5.391.406 A1 describe adhesivos sensibles a la presión que permanecerán térmicamente estables durante las operaciones de procesamiento y que tienen una cadena saturada que tiene tanto una insaturación colgante como una funcionalidad fotoiniciadora pendiente. Se ilustra una funcionalidad fotoiniciadora de Tipo I. El documento US 5.391.406 A1 describe solamente un compuesto que se emplea para introducir la insaturación pendiente en la cadena polimérica, a saber, 1-(1-isocianato-1-metiletil)-3-(1-metiletenil)benzeno.

Es deseable un PSA curable por UV que tenga buena profundidad de curado con migración limitada de especies de fotoiniciador y compatibilidad fotoiniciadora con otros componentes de la composición adhesiva. Tales PSA son particularmente buscados para aplicaciones donde la migración de los fotoiniciadores es una preocupación, tales como en aplicaciones médicas, aplicaciones electrónicas y alimentos.

Todas las partes y porcentajes expuestos en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas son en peso por peso a menos que se indique lo contrario.

#### Compendio de la invención

La composición de PSA comprende un polímero que tiene un fotoiniciador de Tipo I unido al polímero y al menos un grupo vinilo (es decir, doble enlace carbono-carbono); en donde el polímero se funcionaliza con un agente de derivatización que comprende el grupo vinilo y un diisocianato seleccionado del grupo que consiste en diisocianato de isoforona, diisocianato de tolueno y combinaciones de los mismos. La composición de PSA también puede comprender uno o más componentes adicionales típicamente, los seleccionados forman el grupo que consiste en taquificantes, estabilizadores, cargas, disolventes, plastificantes y otros componentes y similares, y combinaciones de los mismos.

El polímero que comprende el fotoiniciador unido se derivatiza con un agente de derivatización que comprende un grupo vinilo, por ejemplo un monómero o polímero que comprende al menos un grupo vinilo. Típicamente, el agente de derivatización comprende una funcionalidad que reacciona con un grupo hidroxil del polímero que comprende el

fotoiniciador unido para anclar químicamente el polímero con el grupo vinilo.

El PSA se puede utilizar en aplicaciones donde se utiliza el PSA en solución convencional, u otro PSA curable por UV. Sin embargo, debido a que el fotoiniciador está unido a la cadena principal del polímero, el PSA es útil en aplicaciones donde la migración del fotoiniciador desde el PSA es una preocupación. Estas áreas son típicamente aplicaciones médicas, alimentarias y electrónicas, aunque el PSA se puede utilizar en otras aplicaciones donde la migración del fotoiniciador es una preocupación. Sin embargo, la aplicación del PSA no se limita necesariamente a aplicaciones donde la migración del fotoiniciador es una preocupación. La combinación del fotoiniciador unido y el grupo vinilo proporciona efectos sinérgicos en el curado por UV.

### Descripción detallada de la invención

Preferiblemente, el polímero que comprende el fotoiniciador unido es un polímero acrílico. Para los fines de esta memoria descriptiva, el término "unido" significa que el fotoiniciador o un aducto que comprende el fotoiniciador están anclados al polímero, o se convierten en parte de la cadena principal del polímero, a través de una reacción química.

El polímero acrílico comprende, y se puede formular con, monómeros, tales como los seleccionados del grupo que consiste en acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo, acrilato de isooctilo, acrilato de isodecilo, acrilato de laurilo, ácido acrílico, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, acetato de vinilo y similares, y combinaciones de los mismos. Típicamente, el polímero también comprende funcionalidad hidroxilo. El polímero puede comprender, y se puede formular con monómeros de acrilato con funcionalidad hidroxilo para conferir la funcionalidad hidroxilo, incluyendo los seleccionados del grupo que consiste en acrilato de 2- hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2- hidroxipropilo y similares y combinaciones de los mismos. Se puede utilizar polímero modificado con lactida, tal como los descritos en la Patente de Estados Unidos Núm. 7.723.461 que se incorpora a la presente memoria como referencia en su totalidad, como el acrilato de 2-hidroxietilo modificado con lactida como polímero acrílico. Adicionalmente, la funcionalidad hidroxilo puede ser conferida al polímero a través de grupos ácidos mediante la inclusión de monómeros con funcionalidad ácida polimerizables, típicamente mediante la incorporación de ácido acílico al polímero. Adicionalmente, el polímero puede comprender, y se puede formular con, otros monómeros con funcionalidad ácida polimerizables tales como ácido metacrílico y acrilato de  $\beta$ -carboxietilo, así como monómeros preparados a partir de la reacción de un anhídrido y un acrilato con funcionalidad hidroxilo, tal como acrilato de 2-hidroxietilo que se ha hecho reaccionar con anhídrido succínico (por ejemplo, MAES de Dixie Chemical, Pasedena, Texas, EE.UU.). Se pueden utilizar combinaciones de monómeros con funcionalidad ácida polimerizables.

El fotoiniciador se incorpora al polímero formando primero un aducto combinando el fotoiniciador de Tipo I con uno o más monómeros de aducto de fotoiniciador, tal como un monómero de acrilato o metacrilato, como un ácido o anhídrido, por ejemplo, anhídrido metacrílico. Esto se logra típicamente haciendo reaccionar el fotoiniciador de Tipo I con el monómero de aducto de fotoiniciador en presencia de un catalizador. Estos aductos de fotoiniciador se pueden hacer reaccionar a continuación con los monómeros comentados anteriormente para obtener el polímero que tiene el fotoiniciador de Tipo I unido.

Los fotoiniciadores de Tipo I útiles en la invención incluyen aquellos que tienen sitios reactivos disponibles para la combinación con el monómero de aducto de fotoiniciador, especialmente aquellos que contienen grupos hidroxilo, tales como fotoiniciadores de benzoína o hidroxiacetofenona y similares, y combinaciones de los mismos. Un fotoiniciador útil es 2-hidroxi-1-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-metil-1-propanona que se encuentra disponible comercialmente con el nombre comercial IRGACURE® 2959 de BASF, Parsippany, Nueva Jersey, EE.UU. o R-gen 259 de Chitec Technology Corp., Ciudad de Taipei, Taiwán. En una realización, la 2-hidroxi-1-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-metil-1-propanona se hace reaccionar con anhídrido metacrílico.

El polímero que comprende el fotoiniciador de Tipo I unido se sintetiza en un procedimiento de dos etapas. En primer lugar, el fotoiniciador de Tipo I con funcionalidad hidroxilo se combina con uno o más, generalmente un tipo de monómero, el monómero de aducto de fotoiniciador, en presencia de un catalizador. En el caso de la reacción del anhídrido metacrílico con el fotoiniciador de Tipo 1 con funcionalidad hidroxilo, los componentes se mezclan durante un período de tiempo, tal como de aproximadamente 1 a aproximadamente 7 horas, preferiblemente de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 5 horas, a temperatura elevada, tal como de aproximadamente 100°C a aproximadamente 150°C, preferiblemente de aproximadamente 115°C a aproximadamente 130°C. Los catalizadores típicos utilizados en el procedimiento incluyen N-metilimidazol, 4-dimetilaminopiridina, piridina u otros catalizadores útiles para la reacción de anhídridos con grupos hidroxilo. Se podrían utilizar otros monómeros de aducto de fotoiniciador, tal como el cloruro de acrililo o el cloruro de metacrililo para anclar un grupo vinilo polimerizable al fotoiniciador, pero estos requerirían purificación para eliminar el ácido clorhídrico generado. En el caso del anhídrido metacrílico, no se requiere purificación, ya que el ácido metacrílico generado también se copolimerizará con los otros componentes del polímero.

En la segunda etapa, el producto de reacción del procedimiento descrito anteriormente que comprende el aducto de fotoiniciador o el aducto de fotoiniciador aislado del producto de reacción se combina con uno o más monómeros. Típicamente, los monómeros y el aducto de fotoiniciador/monómero se combinan en un reactor con disolvente e iniciadores. Generalmente, la mezcla de monómeros puede comprender de aproximadamente 1% a aproximadamente 2%, en peso de la mezcla de monómeros, del aducto de fotoiniciador. La reacción se lleva a cabo a temperatura elevada, tal como de aproximadamente 60°C a aproximadamente 100°C, típicamente de aproximadamente 70°C a aproximadamente 85°C. Los iniciadores típicos que se pueden utilizar incluyen azobisisbutironitrilo ("AIBN"), peróxido de dilauroilo, peróxido de benzoilo, peroxiocetanoato de t-butilo y similares, y combinaciones de los mismos. Los disolventes comunes son acetato de etilo, acetona, hexano, heptano, tolueno y similares, y combinaciones de los mismos. Para la mayoría de los propósitos, el acetato de etilo es el disolvente preferido. La polimerización se lleva a cabo típicamente mediante una carga de parte de la mezcla de monómero, disolvente e iniciador en el reactor. El contenido se calienta hasta que comienza la reacción, y después los monómeros restantes, el solvente y el iniciador se introducen en el reactor con el tiempo para dispersar el calor de la reacción debido a la naturaleza exotérmica de la polimerización de acrilato. Se requiere un período de retención suficiente, tal como de aproximadamente 4 a aproximadamente 5 horas, después de introducir los monómeros para consumir todo el iniciador, de modo que la posterior adición de grupos vinilo no se vea comprometida por una fuente de radicales libres.

El polímero resultante de la reacción de polimerización anterior que comprende el fotoiniciador de Tipo I unido se funcionaliza con un agente de derivatización que comprende un grupo vinilo. Típicamente, el agente de derivatización comprende un radical que tiene al menos un grupo vinilo, que tiene un doble enlace carbono-carbono (C=C), y al menos un radical funcional que puede reaccionar con un hidroxilo en el polímero que comprende el fotoiniciador unido para derivatizar el polímero con el grupo vinilo. Típicamente, al menos uno de los uno o más monómeros en el polímero comprende un grupo hidroxilo y la etapa de hacer reaccionar el polímero con el agente de derivatización comprende hacer reaccionar el agente de derivatización con el grupo hidroxilo.

El radical que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono puede ser un monómero o polímero siempre que tal monómero o polímero comprenda al menos un doble enlace carbono-carbono. El agente de derivatización típicamente comprende monómeros de acrilato, es decir agente monomérico de acrilato, para proporcionar el grupo vinilo y estos pueden incluir monómeros de acrilato con funcionalidad hidroxilo tales como los seleccionados del grupo que consiste en acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo y similares, y combinaciones de los mismos. También se pueden utilizar acrilatos con funcionalidad hidroxilo especiales como el acrilato de caprolactona (SARTOMER® 495, disponible de Sartomer Company, Inc., Exton, Pensilvania, EE.UU.) o monómeros de hidroxil acrilato ACE™ de Momentive Specialty Chemicals, Columbus, Ohio, EE.UU. y también los polímeros modificados con lactida descritos anteriormente.

En una realización, el radical funcional que puede reaccionar con el grupo con funcionalidad hidroxilo en el polímero que comprende el fotoiniciador unido es proporcionado al agente de derivatización por medio de un grupo isocianato. De este modo, el agente de derivatización comprende diisocianato, tal como diisocianato de isoforona, diisocianato de tolueno y combinaciones de los mismos. Tales isocianatos se pueden utilizar junto con acrilatos, incluyendo los comentados anteriormente. En esta realización, el agente monomérico de acrilato y el isocianato se pueden combinar, y típicamente se combinan en un disolvente, tal como acetato de etilo, para formar el agente de derivatización.

Cuando el agente de derivatización comprende acrilato y diisocianato, la razón de agente monomérico de acrilato con respecto a diisocianato es típicamente al menos aproximadamente 1:1, incluyendo más de aproximadamente 1:1, y preferiblemente más de aproximadamente 1,1:1. En realizaciones de la invención, la razón de agente monomérico de acrilato con respecto a diisocianato en el agente de derivatización es de aproximadamente 1,1:1 a aproximadamente 1,5:1, típicamente de aproximadamente 1,05:1 a aproximadamente 1,5:1, preferiblemente de aproximadamente 1,15:1 a aproximadamente 1,40:1. Un intervalo de razón típica de monómero de acrilato con funcionalidad hidroxilo con respecto a diisocianato es de aproximadamente 1,20:1 a aproximadamente 1,35:1. Los expertos normales en la técnica, después de leer esta descripción, apreciarán que se contemplan todos los intervalos y valores para la razón de monómero de acrilato con respecto a diisocianato dentro de los intervalos indicados anteriormente de manera explícita. A estas razones, el agente de derivatización será una mezcla de diisocianato funcionalizado predominantemente con monoacrilato y diisocianato funcionalizado con diacrilato con muy poco, si es que hay alguno, diisocianato libre. Generalmente, el diisocianato funcionalizado con monoacrilato es el agente de derivatización activo, mientras que el diisocianato funcionalizado con diacrilato se convierte en un agente de entrecruzamiento durante el procedimiento de curado por UV.

El polímero comprende de aproximadamente 0,25% a aproximadamente 2% de fotoiniciador polimerizable, preferiblemente de aproximadamente 0,5% a aproximadamente 1,5%, tal como de aproximadamente 1,0% a aproximadamente 1,4%. Los expertos normales en la técnica, después de leer esta descripción, apreciarán que se contemplan todos los intervalos y valores dentro de los intervalos expresamente mencionados anteriormente.

El polímero que comprende el fotoiniciador unido se derivatiza combinando el agente de derivatización con el polímero, implicando típicamente la reacción de un grupo hidroxilo en el polímero que comprende el fotoiniciador unido con el radical funcional del agente de derivatización que puede reaccionar con el radical con funcionalidad hidroxilo del polímero, tal como un radical con funcionalidad isocianato. Por ejemplo, el agente de derivatización se puede añadir al reactor en el que se sintetiza el polímero hacia el final de la polimerización o después de que se complete la polimerización. Alternativamente, el polímero se puede derivatizar por separado combinando el polímero y el agente de derivatización en un reactor a temperatura elevada, tal como de aproximadamente 60°C a aproximadamente 85°C. Típicamente, cuando se produce la derivatización ocurre con el grupo ácido en el polímero, la temperatura se puede mantener en el extremo superior del intervalo, tal como de aproximadamente 80°C a aproximadamente 85°C, mientras que para otras reacciones de derivación, tales como una reacción con uretano, la temperatura puede ser más baja, tal como en el intervalo de aproximadamente 70°C a aproximadamente 75°C. Generalmente, se puede utilizar de aproximadamente 1% a aproximadamente 4% de agente de derivatización, basándose en el peso total del agente de derivatización y el polímero. Se pueden añadir inhibidores, tales como los fenoles con impedimento estérico, como el hidroxitolueno butilado ("BHT"), a la reacción, particularmente en realizaciones donde el polímero se derivatiza a través de una reacción con ácido.

Cuando la funcionalidad hidroxilo del polímero es conferida por un acrilato, tal como monómeros de acrilato con funcionalidad hidroxilo, el agente de derivatización y el polímero que comprende el fotoiniciador unido experimentan una reacción con uretano. Cuando la funcionalidad hidroxilo del polímero es conferida por un grupo ácido, es decir, un grupo ácido en el polímero comprende un grupo hidroxilo, el enlace final formado entre el isocianato y el hidroxilo del grupo ácido es una amida secundaria y se elimina el dióxido de carbono, lo que evita la reversión de la reacción a isocianato, lo que da como resultado un producto térmicamente estable. Además, con la derivatización con ácido, la reacción es térmica y, por lo tanto, no es necesario un catalizador y la funcionalidad amida secundaria del agente de derivatización es más estable frente al ataque nucleófilo.

El polímero derivatizado que comprende el fotoiniciador de Tipo I unido se puede incorporar a la composición de PSA curable por UV. Típicamente, el PSA comprende disolvente, tal como acetato de etilo. La composición de PSA generalmente tiene un contenido de sólidos que varía de aproximadamente 50% a aproximadamente 80%, preferiblemente de aproximadamente 60% a aproximadamente 75%. Sin embargo, las composiciones de PSA que comprenden el polímero que tiene una composición de 100% de sólidos para aplicaciones de fusión en caliente también están dentro del alcance de la invención. Los expertos normales en la técnica, después de leer esta descripción, apreciarán que se contemplan todos los intervalos y valores dentro de los intervalos expresamente mencionados anteriormente.

La composición de PSA puede comprender uno o más inhibidores. Debido a que la composición de PSA curable por UV comprende grupos acrilato reactivos, puede estar presente un captador de radicales libres viable para evitar la gelificación prematura, ya sea en el almacenamiento o la preparación para el recubrimiento, especialmente en el caso de composiciones adhesivas de fusión en caliente. Los inhibidores que comprenden compuestos fenólicos son una clase de tales materiales que se pueden utilizar en la invención, incluyendo, por ejemplo, 4-metoxifenol ("MEHQ", éter metílico de hidroquinona), hidroquinona, 2-metilhidroquinona, 2-t-butilhidroquinona, t-butil-catecol, hidroxitolueno butilado, hidroxianisol butilado y similares. Otros inhibidores que se pueden utilizar incluyen fenotiazina e inhibidores anaerobios, tales como los inhibidores de tipo NPAL (sal de aluminio y tris-(N-nitroso-N-fenilhidroxilamina)) de Albemarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana, EE.UU. Se pueden utilizar combinaciones de inhibidores.

La composición de PSA también puede comprender uno o más componentes adicionales. Típicamente, estos componentes adicionales se seleccionan del grupo que consiste en taquificante, agente de entrecruzamiento, estabilizador, carga, plastificante y similares. Se pueden utilizar combinaciones de estos materiales. La cantidad y el tipo de estos componentes adicionales pueden ser una función de la aplicación prevista del PSA. Por ejemplo, las composiciones de PSA para sustratos de baja energía superficial generalmente comprenderán taquificantes para el comportamiento frente al desprendimiento. Para aplicaciones de alto cizallamiento, un agente de entrecruzamiento puede ser importante. Para aplicaciones donde el adhesivo puede experimentar temperaturas extremas, se pueden utilizar estabilizadores en las formulaciones.

Se prefiere el uso de taquificante si la adhesión de baja energía superficial es una propiedad deseada del PSA. Son particularmente eficaces y compatibles con el polímero de acrilato los ésteres de colofonia, preferiblemente los ésteres de colofonia hidrogenados. Para aplicaciones a temperaturas más altas, se prefieren el tris-rosinato de glicerol (FORAL® 85 disponible de Pinova Inc., Brunswick, Georgia, EE.UU. y el tetra-rosinato de pentaeritritol (FORAL® 105 disponible de Pinova Inc.), y sus mezclas. Otros taquificantes que pueden ser utilizados incluyen taquificantes hidrocarbonados C<sub>5</sub> y C<sub>9</sub> y taquificantes hidrocarbonados monoméricos puros, generalmente en cantidades de hasta aproximadamente 5% de carga para compatibilidad acrílica. La carga global de los taquificantes puede variar de aproximadamente 10% a aproximadamente 30%, y más típicamente de aproximadamente 15% a aproximadamente 25%. Los expertos normales en la técnica, después de leer esta descripción, apreciarán que se contemplan todos los intervalos y valores dentro de los intervalos expresamente mencionados anteriormente.

Los agentes de entrecruzamiento útiles en la invención, que generalmente mejoran la densidad de entrecruzamiento en el adhesivo curado por UV, incluyen especies de acrilato multifuncionales. Al aumentar la densidad de entrecruzamiento, las propiedades cohesivas del adhesivo mejorarán, y el comportamiento frente al cizallamiento debería mejorar. Sin embargo, la selección y el nivel del agente de entrecruzamiento se deben determinar cuidadosamente. Con el tipo o nivel incorrecto de acrilato multifuncional, la densidad de entrecruzamiento puede ser mucho mayor de lo deseado, y el comportamiento frente al desprendimiento se verá muy comprometido. Los acrilatos multifuncionales hechos de dioles o trioles etoxilados son agentes de entrecruzamiento preferidos, tales como diacrilato de hexanodiol etoxilado, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado y similares, y combinaciones de los mismos. Los acrilatos etoxilados son generalmente más reactivos que los acrilatos no etoxilados, ya que se ha encontrado que los átomos de hidrógeno en el carbono al lado del éter son lábiles y participan en el procedimiento de polimerización. Las composiciones de PSA curables por UV pueden comprender de aproximadamente 1% a aproximadamente 5%, preferiblemente de aproximadamente 2% a aproximadamente 3%, de agente de entrecruzamiento. Los expertos normales en la técnica, después de leer esta descripción, apreciarán que se contemplan todos los intervalos y valores dentro de los intervalos expresamente mencionados anteriormente.

Las composiciones de PSA que comprenden el polímero derivatizado que tiene un fotoiniciador de Tipo I unido y al menos un grupo vinilo se pueden utilizar en cualquier aplicación donde se utilizan adhesivos curables por UV convencionales. Por ejemplo, el PSA se puede aplicar a una superficie de un sustrato que tiene al menos dos superficies y a continuación se puede curar, por ejemplo para elaborar construcciones de cintas, tales como cintas industriales, particularmente cintas utilizadas en aplicaciones donde se desea una baja o nula migración del fotoiniciador. El PSA también se puede utilizar en otras aplicaciones, tales como aplicaciones médicas, alimentarias o electrónicas. Típicamente, se desea una baja o nula migración de fotoiniciador en tales aplicaciones.

El PSA curable por UV descrito en la presente memoria se puede utilizar para elaborar sustratos recubiertos con PSA, particularmente en aplicaciones en las que la migración del fotoiniciador es una preocupación. Tales métodos comprenden las etapas de:

- a. proporcionar al menos un sustrato que tenga una o más superficies;
- b. proporcionar el PSA descrito en la presente memoria;
- c. aplicar el PSA a una superficie del sustrato; y
- d. curar por UV el PSA.

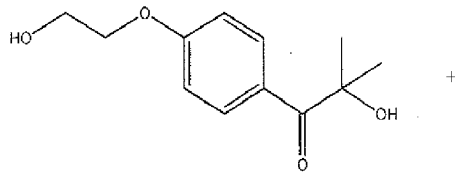
La composición de PSA también se puede aplicar para adherir sustratos, por ejemplo, en un método que comprende las siguientes etapas. Proporcionar al menos un primer sustrato y un segundo sustrato que tienen cada uno una o más superficies y proporcionar el PSA que tiene el polímero con polímero derivatizado que tiene un fotoiniciador de Tipo I unido. El PSA se aplica a al menos una superficie de al menos el primer sustrato o el segundo sustrato, o a ambos sustratos. A continuación, el PSA se cura con radiación UV. Después de la etapa de curado, la superficie del sustrato que tiene el PSA se une con una superficie del otro sustrato (que no está recubierto con el PSA) o en realizaciones donde al menos una superficie de cada sustrato está recubierta con el PSA, las superficies recubiertas se acoplan o la superficie recubierta de un sustrato se acopla con una superficie no recubierta del otro sustrato, dejando al menos una superficie recubierta de PSA de un sustrato expuesta.

El polímero derivatizado tiene una combinación sinérgica de derivatización y fotoiniciador polimerizable. El curado requiere menos dosificación de UV que otras composiciones adhesivas y permite velocidades de línea ilustrativas en la aplicación. Asimismo, tanto con la derivatización como con las especies de fotoiniciador ancladas al polímero, habrá menos especies extraíbles y migratorias.

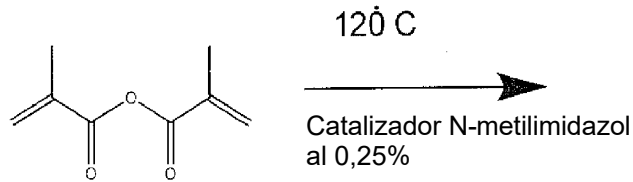
## Ejemplos

### Ejemplo 1

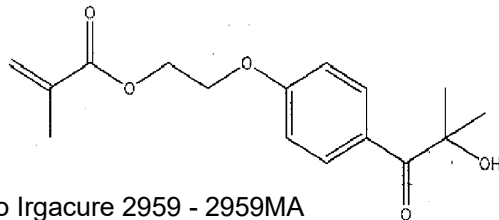
Se sintetizó un aducto de metacrilato e IRGACURE 2959 a partir de una mezcla de 112,2 gramos de IRGACURE 2959 (0,50 moles), 84,0 gramos de anhídrido metacrílico (NORSOCRYL® 500 de Arkema Inc., King of Prussia, Pennsylvania, EE.UU.) (0,54 moles), 21,8 gramos de disolvente de acetato de etilo y 0,5 gramos de catalizador de N-metilimidazol como se muestra a continuación.



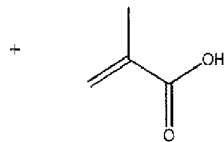
Irgacure 2959 o Equivalente



Anhídrido metacrílico



Metacrilato Irgacure 2959 - 2959MA



Ácido Metacrílico

- 5 La mezcla se calentó a 120-122°C mezclando durante 3 horas. La evaluación de la conversión por RMN  $C^{13}$  indicó una conversión mayor de 95% del anhídrido metacrílico y una conversión mayor de 98% de IRGACURE 2959. El producto de reacción se puede utilizar sin purificación para la preparación de PSA ya que tanto el aducto como el ácido metacrílico residual son capaces de copolimerizarse en polímero acrílico.

Ejemplo 2

- 10 Se preparó una mezcla de monómeros que comprendía el aducto del Ejemplo 1 con los componentes expuestos en la Tabla 1.

Tabla 1

Componente	Cantidad (gramos)
Acrilato de 2-etilhexilo	727
Acrilato de metilo	218
Acetato de vinilo	150
Ácido acrílico	28
Acrilato de 2-hidroxvpropilo	12
Aducto del Ejemplo 1	17
1-Dodecanotiol	3,7
Iniciador AIBN	2,5

Se transfirieron 523 gramos de acetato de etilo disolvente y 450 gramos de la mezcla de monómeros de la Tabla 1 a un reactor con camisa de 2 litros. Con un ligero barrido con nitrógeno<sub>2</sub>, los contenidos del reactor se calentaron a una temperatura de la camisa de 85°C. Cuando el contenido del reactor alcanzó aproximadamente 73°C, se produjo exotermia, alcanzado el contenido 79,6°C con reflujo de disolvente vigoroso. Después de que la exotermia disminuyera en aproximadamente 10 minutos, la parte restante de la mezcla de monómeros se añadió a través de un embudo de adición al reactor durante un período de tiempo de 2 horas. Una vez completada esta adición, el reactor se mantuvo a una temperatura de la camisa de 85°C durante aproximadamente 6 horas para asegurar que se consumiera todo el AIBN residual. En este momento, se añadieron 0,35 gramos de dilaurato de dibutilestano y 0,35 gramos de BHT al reactor, y se detuvo el barrido de nitrógeno activo. La temperatura se redujo a una temperatura de la camisa de 73,5°C. El reactor se agitó durante 30 minutos para asegurar un equilibrio de temperatura y una mezcla adecuada. En este momento, se añadieron al reactor 28,6 gramos de un agente de derivatización que era un aducto prefabricado preparado a partir de acrilato de 2-hidroxietilo y diisocianato de isoforona (razón molar 1,35:1,00) en acetato de etilo al 30%. El isocianato activo de este aducto reaccionará con los grupos hidroxilo en el polímero. El reactor se calentó a 73,5°C durante una hora para permitir que esta reacción se completara. Después de este tiempo, se añadieron al reactor 0,40 gramos en el iniciador MEHQ, y el reactor se enfrió a temperatura ambiente y el producto adhesivo se embotelló.

Ejemplo 3

Se prepararon revestimientos de grosor controlado ("drawdown") utilizando el producto adhesivo del Ejemplo 2 sobre un revestimiento desprendible, seguido de secado en horno a 100°C, para generar películas secas de 50,8 micras (2 mil) y 127 micras (5 mil). Estas películas fueron curadas con UV con dosis de exposición de 25 mJ/cm<sup>2</sup> UVC para las películas de 50,8 micras (2 mil) y 40 mJ/cm<sup>2</sup> UVC para las películas de 127 micras (5 mil). Después del curado, las películas adhesivas se laminaron con una capa frontal de PET de 50,8 micras (2 mil). Se midieron los desprendimientos convencionales a 180° de acero inoxidable y los tiempos de fallo por cizallamiento de 1" x 1" x 1 kg para los paneles de acero para estas películas. Se aplicaron las normas del Consejo de Cintas Sensibles a la Presión ("PSTC"), particularmente el Método de Prueba PSTC-101 para los desprendimientos y el Método de Prueba PSTC-107 para el fallo por cizallamiento, ambos los cuales se incorporan a la presente memoria como referencia en su totalidad. Los resultados se exponen en la Tabla 2. Los desprendimientos consistieron en fallos de adhesivo limpios, sin dejar residuos ni imágenes fantasma sobre el panel de acero inoxidable. El fallo por cizallamiento de la película de 127 micras (5 mil) fue una mezcla de fallo adhesivo y cohesivo.

Tabla 2

Prueba	SS 50,8 micras (2-Mil) Curado por UV	127 micras (5-Mil) Curado por UV
Resistencia al Desprendimiento 180° sobre SS (en kilo/cm) (lb/in)	0,75 kg/cm (4,22 A)	1,12 kg/cm (6,31 A)
1" x 1" x 1 kg Tiempo de fallo por cizallamiento en horas	> 310 Horas (sin fallo)	86 Horas

Ejemplo 4

Se completaron pruebas adicionales del adhesivo del Ejemplo 2 sobre una película de 508 micras (20 mil) con una dosificación de curado por UV de aproximadamente 85 mJ/cm<sup>2</sup> UVC. Esta película se preparó primero mediante separación por evaporación del disolvente y a continuación preparando un revestimiento de grosor controlado en un aparato para preparar revestimientos de grosor controlado calentado, simulando una aplicación de fusión en caliente. El desprendimiento para este adhesivo era mayor de 0,71 kg/cm (4 lb/in), y el acero inoxidable todavía estaba completamente libre de residuos después del desprendimiento. Esto demuestra la doble funcionalidad de la derivatización y el fotoiniciador polimerizable proporciona un producto único que se puede curar con un espesor de película muy alto.

Ejemplos 5 y 6

Las mezclas de monómeros que comprendían el aducto del Ejemplo 1 se prepararon con los componentes expuestos en la Tabla 3.

Tabla 3

Componente	Ejemplo 5 Cantidad (gramos)	Ejemplo 6 Cantidad (gramos)
Acrilato de 2-etilhexilo	50	50
Acrilato de butilo	30	31
Acetato de vinilo	13	15



Componente	Ejemplo 5 Cantidad (gramos)	Ejemplo 6 Cantidad (gramos)
Ácido acrílico	3,2	3
2-Acrilato de 2-hidroxipropilo	1,8	1,3
Aducto del Ejemplo 1	1,5	1,2
1 -Dodecanotiol	0,3	0,3
AIBN	0,2	0,2

Las polimerizaciones para los Ejemplos 5 y 6 se realizaron utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 2 con acetato de etilo disolvente con un contenido de sólidos de aproximadamente 65%. Cuando se completó la polimerización, las soluciones de polímero se derivatizaron con cantidades variables de un agente de derivatización (DA) que comprendía acrilato de 2-hidroxietilo y diisocianato de isoforona (razón molar de 1,35:1,00) en acetato de etilo al 30% utilizando los procedimientos descritos anteriormente en el Ejemplo 2. Los polímeros elaborados a partir de la mezcla de monómeros del Ejemplo 5 se derivatizaron con 1,50%, 1,75%, 2,00% y 3,00%, todos en peso, de agente de derivatización. Los polímeros elaborados a partir de la mezcla de monómeros del Ejemplo 6 se derivatizaron con 1,65% y 1,90%, ambos en peso, de agente de derivatización.

#### Ejemplo 7

Se prepararon los revestimientos de grosor controlado utilizando los productos adhesivos de los Ejemplos 5 y 6 sobre un revestimiento desprendible, seguido de secado en horno a 100°C, para generar películas secas de 50,8 micras (2 mil) y 127 micras (5 mil). Estas películas fueron curadas con UV con dosificaciones de exposición de 25 mJ/cm<sup>2</sup> UVC para las películas de 50,8 micras (2 mil) y 40 mJ/cm<sup>2</sup> UVC para las películas de 127 micras (5 mil). Después del curado, las películas adhesivas se laminaron con una capa frontal de PET de 50,8 micras (2 mil). Se midieron los desprendimientos convencionales de 180° de acero inoxidable y los tiempos de fallo por cizallamiento de 1" x 1" x 1 kg para los paneles de acero para estas películas. Se aplicaron las normas PSTC, en particular el Método de prueba PSTC-101 para los desprendimientos y el Método de prueba PSTC-1 07 para los fallos por cizallamiento. Los resultados del cizallamiento se exponen en la Tabla 4, aunque no desea que estén sujetos a ninguna teoría, los autores de la presente invención creen que las muestras elaboradas con el adhesivo del Ejemplo 5 pueden haber experimentado un curado excesivo. Los desprendimientos eran adecuados pero más bajos de lo deseado.

Tabla 4

MUESTRA ESTUDIADA	CIZALLAMIENTO PARA PELÍCULA DE 50,8 MICRAS (2 MIL) (UV @ 80 FPM)	CIZALLAMIENTO PARA PELÍCULA DE 127 MICRAS (5 MIL) (UV @ 60 FPM)
Ejemplo 5/3,0% en peso de DA	> 336 horas	> 336 horas
Ejemplo 5/2,0% en peso de DA	> 336 horas	> 336 horas
Ejemplo 5/1,75% en peso de DA	> 336 horas	> 336 horas
Ejemplo 5/1,5% en peso de DA	> 336 horas	39 Horas
Ejemplo 6/1,65% en peso de DA	60 Horas	11 Horas
Ejemplo 6/1,90% en peso de DA	50 Horas	34 Horas

#### Ejemplos 8A (comparativo) y 8

Se prepararon mezclas de monómeros con los componentes expuestos en la Tabla 5. La formulación del Ejemplo 8A no comprende ningún aducto que tenga fotoiniciador.

Tabla 5

Componentes	Ejemplo 8A Cantidad (gramos)	Ejemplo 8 Cantidad (gramos)
Acrilato de 2-etilhexilo	50,0	50,0
Acrilato de butilo	25,5	24,2
Acrilato de metilo	20,0	20,0
Ácido acrílico	3,0	3,0

Componentes	Ejemplo 8A Cantidad (gramos)	Ejemplo 8 Cantidad (gramos)
Acrilato de 2-hidroxipropilo	1,5	1,5
Aducto del Ejemplo 1	-	1,3
1-Dodecanotiol	0,28	0,28
AIBN	0,21	0,21

Las polimerizaciones para los Ejemplos 8A y 8 se realizaron utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 2 con acetato de etilo disolvente con aproximadamente 68% de contenido de sólidos. Cuando se completó la polimerización, las soluciones de polímero se derivatizaron con cantidades variables de un agente de derivatización (DA) que comprendía acrilato de 2-hidroxietilo y diisocianato de isoforona (razón molar de 1,35:1,00) en acetato de etilo al 30% utilizando los procedimientos descritos anteriormente en el Ejemplo 2. Los polímeros elaborados a partir de la mezcla de monómeros del Ejemplo 8A se derivatizaron con 3,50% en peso de agente de derivatización. Los polímeros elaborados a partir de la mezcla de monómeros del Ejemplo 8 se derivatizaron con 1,50%, 1,75% y 3,50%, todos en peso, de agente de derivatización. Las formulaciones adhesivas elaboradas a partir del polímero para el Ejemplo 8A comprendieron adicionalmente el fotoiniciador IRGACURE 2959 en cantidades de 1,6% en peso y 0,77% en peso. El fotoiniciador IRGACURE 2959 en una cantidad de 0,77% en peso en la formulación adhesiva del Ejemplo 8A es equivalente a la cantidad de fotoiniciador activo en un polímero elaborado con 1,30% en peso de un aducto de metacrilato e IRGACURE 2959. Para fines experimentales, se preparó una composición adhesiva que comprendía triacrilato de trimetilpropano ("TMPTA") y el polímero del Ejemplo 8 sin derivatización y se sometió a prueba como se comenta a continuación.

Se prepararon revestimientos de grosor controlado utilizando los productos adhesivos de los Ejemplos 8A y 8 sobre un revestimiento desprendible, seguido de secado en horno a 100°C, para generar películas secas de 50,8 micras (2 mil), 101,6 micras (4 mil) y 304,8 micras (12 mil). Estas películas fueron curadas con UV con dosificaciones de exposición de 25 mJ/cm<sup>2</sup> UVC para las películas de 50,8 micras (2 mil), 54 mJ/cm<sup>2</sup> UVC para las películas de 101,6 micras (4 mil) y 81 mJ/cm<sup>2</sup> UVC para las películas de 304,8 micras (12 mil). Después del curado, las películas adhesivas se laminaron con una capa frontal de PET de 50,8 micras (2 mil). Se midieron los desprendimientos convencionales de 180° de acero inoxidable y los tiempos de fallo por cizallamiento de 1" x 1" x 1 kg para los paneles de acero para estas películas. Se aplicaron las normas PSTC, en particular el Método de prueba PSTC-101 para los desprendimientos y el Método de prueba PSTC-107 para los fallos por cizallamiento. Los resultados se exponen en la Tabla 6 para las películas de 50,8 micras (2 mil), la Tabla 7 para las películas de 101,6 micras (4 mil) y la Tabla 8 para las películas de 304,8 micras (12 mil). Téngase en cuenta que en las tablas (C) representa una fallo cohesivo.

Tabla 6 (datos para 50,8 micras (2 mil))

MUESTRA ESTUDIADA	DESPRENDIMIENTO en kg/cm (lb/in)	CIZALLAMIENTO (1" x 1" x 2 kg) en Hr
Ejemplo 8 A con 3,5% DA; 1,6% Irgacure 2959	0,83 (4,64)	33,0
Ejemplo 8 con 3,5% DA	0,42 (2,37)	>400
Ejemplo 8 con 1,75% DA	0,60 (3,34)	65,7
Ejemplo 8 con 1,5% DA	0,68 (3,84)	36,7
Ejemplo 8 con 0% DA; 1,5% TMPTA	0,86 (4,83) (C)	17,7

Los datos expuestos en la Tabla 6 demuestran una diferencia en el nivel de curado para niveles equivalentes de derivatización. Por ejemplo, cuando tanto el Ejemplo 8 como el 8A se derivatizan a un 3,5% en peso de agente de derivatización (DA) que comprende acrilato de 2-hidroxietilo y diisocianato de isoforona, los resultados de los cizallamientos indican una diferencia en la densidad de entrecruzamiento (33 horas frente a ningún fallo después de 400 horas). Solamente cuando el nivel de derivación se reduce a 1,5% en peso, el cizallamiento se vuelve muy similar (33 horas frente a 36,7 horas). El polímero del Ejemplo 8 sin derivación pero con 1,5% en peso de TMPTA añadido falla cohesivamente para los desprendimientos y tiene cizallamientos mucho más bajos a las 17,7 horas, por lo tanto, el polímero no se entrecruza lo suficiente como para ser un adhesivo sensible a la presión eficaz.

Tabla 7 (datos para 101,6 micras (4 mil))

MUESTRA ESTUDIADA	DESPRENDIMIENTO en kg/cm (lb/in)	CIZALLAMIENTO (1" x 1" x 2 kg) en Hr
Ejemplo 8 A con 3,5% DA; 1,6% Irgacure 2959	0,93 (5,22)	11,2

MUESTRA ESTUDIADA	DESPRENDIMIENTO en kg/cm (lb/in)	CIZALLAMIENTO (1" x 1" x 2 kg) en Hr
Ejemplo 8 A con 3,5% DA; 0,77% Irgacure 2959	0,71 (3,96)	13,3
Ejemplo 8 con 3,5% DA	0,51 (2,88)	118,2
Ejemplo 8 con 1,75% DA	0,80 (4,51)	16,2
Ejemplo 8 con 1,5% DA	0,97 (5,44)	12,0
Ejemplo 8 con 0% DA; 1,5% TMPTA	1,93 (10,83) (C)	9,1

5 Los patrones de datos para las muestras de 101,6 micras (4 mil) como se muestra en la Tabla 7 son compatibles con los patrones de datos para las muestras de 50,8 micras (2 mil) como se muestran en la Tabla 6. El Ejemplo 8 con 3,5% de agente de derivatización tiene cizallamientos elevados y desprendimientos mucho más bajos que indican un nivel de entrecruzamiento mucho mayor que para las otras muestras preparadas con los Ejemplos 8 y 8A.

Tabla 8 (datos de 304,8 micras (12 mil))

MUESTRA ESTUDIADA	DESPRENDIMIENTO en (kg/cm lb/in)	CIZALLAMIENTO (1" x 1" x 2 kg) en Hr
Ejemplo 8 A con 3,5% DA; 1,6% Irgacure 2959	12,66 (7,09)	9,5
Ejemplo 8 con 3,5% DA	0,64 (3,59)	20,6
Ejemplo 8 con 1,75% DA	1,11 (6,24)	15,7
Ejemplo 8 con 1,5% DA	1,29 (7,22)	16,4
Ejemplo 8 con 0% DA; 1,5% TMPTA	2,23 (12,51) (C)	10,1

10 Los datos expuestos en la Tabla 8 demuestran buenas propiedades adhesivas para una película curada de 304,8 micras (12 mil). Los patrones de datos para las películas de 50,8 micras (2 mil), 101,6 micras (4 mil) y 304,8 micras (12 mil) son consistentes. Comparando los resultados de la prueba para el Ejemplo 8 A con 3,5% de agente de derivatización y 1,6% de IRGACURE 2959 con el Ejemplo 8 con 1,5% de agente de derivatización en las películas de 304,8 micras (12 mil), los desprendimientos son similares (7,09 frente a 7,22), pero los cizallamientos son mejores para el Ejemplo 8 con 1,5% de agente de derivatización (16,4 frente a 9,5 horas), lo que indica que el polímero que tiene el fotoiniciador unido proporciona un mejor curado general en el nivel de derivatización más bajo que el polímero derivatizado con fotoiniciador añadido. En general, los resultados de los Ejemplos 6, 7 y 8 demuestran que el polímero que tiene el fotoiniciador unido proporciona un medio eficaz para el curado por UV, y requiere muy poco doble enlace para lograr este curado.

20 Ejemplo 9

Las mezclas de monómeros que comprenden el aducto del Ejemplo 1 se prepararon con los componentes expuestos en la Tabla 9. En este ejemplo, la funcionalidad hidroxilo es conferida al polímero por el ácido acrílico.

25

Tabla 9

Componente	Cantidad (gramos)
Acrilato de 2-etilhexilo	798
Acrilato de metilo	360
Ácido acrílico	42
Aducto del Ejemplo 1	17,6
1-Dodecanotiol	3,8
AIBN	2,6

30 La polimerización para el Ejemplo 2 se realizó utilizando el procedimiento descrito en el Ejemplo 2 con acetato de etilo disolvente a aproximadamente 68% de contenido de sólidos. Tras esperar 5 horas después de las adiciones de monómero e iniciador a una temperatura de la camisa de 85°C, se añadieron al reactor 0,31 gramos de BHT y 25,0 g (2% del total de reactivos) de un aducto prefabricado de acrilato de hidroxietilo y diisocianato de isoforona (razón en moles 1,25/1,00). La polimerización se realizó bajo una atmósfera de nitrógeno, pero durante la derivatización, la atmósfera se cambió por aire para que el oxígeno ayudara a inhibir cualquier reacción de entrecruzamiento

prematura del doble enlace de acrilato. La mezcla de reacción se calentó durante 1 hora a una temperatura de la camisa de 85°C, y a continuación se enfrió. Durante el tiempo de enfriamiento, se añadieron 0,44 g de MEHQ para la estabilización final del polímero.

#### 5 Ejemplo 10

Se prepararon revestimientos de grosor controlado utilizando el producto adhesivo del Ejemplo 9 sobre un revestimiento desprendible, seguido de secado en horno a 100°C, para generar películas secas de 50,8 micras (2 mil) y 127 micras (5 mil). Estas películas fueron curadas por UV con dosificaciones de exposición de 25 mJ/cm<sup>2</sup> UVC para las películas de 50,8 micras (2 mil) y 40 mJ/cm<sup>2</sup> UVC para las películas de 127 micras (5 mil). Después del curado, las películas adhesivas se laminaron con una capa frontal de PET de 50,8 micras (2 mil). Se midieron los desprendimientos convencionales de 180° de acero inoxidable y los tiempos de fallo por cizallamiento de 1" x 1" x 1 kg para los paneles de acero para estas películas. Se aplicaron los patrones PSTC, en particular el Método de prueba PSTC-101 para los desprendimientos y el Método de prueba PSTC-107 para los fallos por cizallamiento. Los resultados se exponen en la Tabla 10.

Tabla 10

ESPESOR DE LA PELÍCULA	Permanencia de 24 horas, Desprendimiento 180° sobre acero inoxidable	Cizallamiento 1" x 1" x 1 kg
50,8 micras (2-mil)	4,0 A	> 402 horas
127 micras (5-mil)	4,8 A	313 Horas

Los resultados de este ejemplo indican un PSA de muy buen rendimiento, con desprendimientos relativamente altos que fallan desde el punto de vista adhesivo separándose del acero inoxidable y tiempos de fallo por cizallamiento muy altos. La reacción de derivatización fue satisfactoria al anclar el uretano acrílico al polímero mediante una reacción ácida.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición adhesiva sensible a la presión que comprende un polímero que tiene al menos un grupo vinilo y un fotoiniciador de Tipo I unido al polímero;
- 5 en donde el polímero se funcionaliza con un agente de derivatización que comprende el grupo vinilo y un diisocianato seleccionado del grupo que consiste en diisocianato de isoforona, diisocianato de tolueno y combinaciones de los mismos.
- 10 2. La composición adhesiva sensible a la presión de la Reivindicación 1, en donde el polímero comprende monómeros seleccionados del grupo que consiste en acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de etilo, acrilato de iso-octilo, acrilato de iso-decilo, acrilato de laurilo, acrilato de n-butilo, ácido acrílico, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de butilo, acetato de vinilo, ácido metacrílico, acrilato de  $\beta$ -carboxietilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo y combinaciones de los mismos.
- 15 3. La composición adhesiva sensible a la presión de la Reivindicación 1, en donde el polímero comprende un monómero preparado a partir de la reacción de un anhídrido y un acrilato con funcionalidad hidroxilo.
- 20 4. La composición adhesiva sensible a la presión de la Reivindicación 1, en donde el fotoiniciador de Tipo I se selecciona del grupo que consiste en benzoína, hidroxiacetofenona y combinaciones de las mismas; preferiblemente en donde el fotoiniciador de Tipo I es 2-hidroxi-1-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-metil-1-propanona.
- 25 5. La composición adhesiva sensible a la presión de la Reivindicación 1, en donde el agente de derivatización comprende un monómero de acrilato que comprende un monómero de acrilato con funcionalidad hidroxilo.
- 30 6. La composición adhesiva sensible a la presión de la Reivindicación 5, en donde el monómero de acrilato con funcionalidad hidroxilo se selecciona del grupo que consiste en acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de caprolactona y combinaciones de los mismos.
- 35 7. La composición adhesiva sensible a la presión de la Reivindicación 1, en donde el polímero comprende de 0,25% a 2,0% del fotoiniciador de Tipo 1.
8. La composición adhesiva sensible a la presión de la Reivindicación 1, que comprende adicionalmente
- (i) un inhibidor seleccionado del grupo que consiste en 4-metoxifenol, hidroquinona, 2-metilhidroquinona, 2-t-butilhidroquinona, t-butilcatecol, hidroxitolueno butilado, hidroxianisol butilado, fenotiazina, inhibidores anaerobios y combinaciones de los mismos; o
- 40 (ii) un agente de entrecruzamiento seleccionado del grupo que consiste en diacrilato de hexanodiol etoxilado, triacrilato de trimetilpropano etoxilado y combinaciones de los mismos; o
- (iii) un éster de colofonia; o
- (iv) un disolvente seleccionado del grupo que consiste en acetato de etilo, acetona, hexano, heptano, tolueno y combinaciones de los mismos.
- 45 9. Un procedimiento para elaborar un polímero derivatizado que tiene al menos un grupo vinilo y un fotoiniciador de Tipo I unido al polímero que comprende las etapas de
- a) hacer reaccionar uno o más monómeros de aducto de fotoiniciador y un fotoiniciador de Tipo I para obtener un aducto de fotoiniciador;
- 50 b) hacer reaccionar el aducto de fotoiniciador y uno o más monómeros para obtener un polímero; y
- c) hacer reaccionar el polímero de la etapa b) y un agente de derivatización que comprende al menos un grupo vinilo, en donde el agente de derivatización comprende un monómero de acrilato con funcionalidad hidroxilo seleccionado del grupo que consiste en acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de caprolactona y combinaciones de los mismos y un diisocianato.
- 55 10. El procedimiento de la Reivindicación 9, en donde
- (i) el fotoiniciador de Tipo I se selecciona del grupo que consiste en bencilo, éteres de benzoína, ésteres de bencilo, hidroxiacetofenonas, óxidos de fosfina y combinaciones de los mismos; o
- 60 (ii) al menos uno o uno o más monómeros comprenden un grupo hidroxilo y la etapa de hacer reaccionar el polímero y el agente de derivatización comprende hacer reaccionar el agente de derivatización y el grupo hidroxilo.

11. El procedimiento de la Reivindicación 10, en donde un grupo ácido en el polímero comprende el grupo hidroxilo.
12. Un procedimiento que comprende las etapas de:
  - 5 a) proporcionar al menos un primer sustrato que tiene una o más superficies;
  - b) proporcionar el adhesivo sensible a la presión de la Reivindicación 1;
  - c) aplicar el adhesivo sensible a la presión a al menos a una superficie del primer sustrato; y
  - d) curar el adhesivo sensible a la presión con radiación ultravioleta.
- 10 13. El procedimiento de la Reivindicación 12, que comprende las etapas adicionales de proporcionar un segundo sustrato que tiene una o más superficies y emparejar la superficie del primer sustrato que tiene el adhesivo sensible a la presión con una superficie del segundo sustrato.
14. Un sustrato recubierto elaborado mediante el procedimiento de la Reivindicación 12.