

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 759 333**

51 Int. Cl.:

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 222/32 (2006.01)

C09J 4/00 (2006.01)

C09D 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.02.2016 PCT/IB2016/051024**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.02.2017 WO17021785**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2016 E 16714530 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2019 EP 3328907**

54 Título: **Composiciones de cianoacrilato de fotocurado rápido**

30 Prioridad:

31.07.2015 EP 15382408

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

08.05.2020

73 Titular/es:

**AFINITICA TECHNOLOGIES, S. L. (100.0%)
Edifici Eureka, Campus UAB, Bellaterra
08193 Cerdanyola del Vallès (Barcelona), ES**

72 Inventor/es:

**LÓPEZ MAESO, JUAN ANDRÉS;
MCARDLE, CIARAN;
MONFORT FRAGA, CRISTINA;
DE LA FUENTE MOLINA, VERÓNICA;
PEJOAN JIMÉNEZ, ARNAU y
TCHAPLINSKI, VLADIMIR**

74 Agente/Representante:

**INGENIAS CREACIONES, SIGNOS E
INVENCIONES, SLP**

ES 2 759 333 T3

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

DESCRIPCIÓN

COMPOSICIONES DE CIANOACRILATO DE FOTOCURADO RÁPIDO

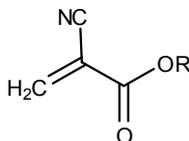
5 **Campo de la técnica**

La presente invención se refiere a composiciones adhesivas fotocurables que comprenden monómeros de cianoacrilato o metilideno, o mezclas de los mismos y fotoiniciadores específicos, que muestran capacidades de curado dual y que tienen aplicaciones en adhesivos de montaje, sellantes, resinas de curado en masa y revestimientos industriales y cosméticos.

10

Estado de la técnica anterior

El término cianoacrilatos (CAs) es la denominación genérica para una familia de adhesivos resistentes de acción rápida en base a ésteres del ácido 2-cianoacrílico. La estructura del monómero es la siguiente:



15 en donde R es por lo general un grupo alquilo tal como, por ejemplo, metilo, etilo, butilo, u octilo, o un grupo alcoxilalquilo, por ejemplo, 2-metoxietilo o 2-etoxietilo.

Dichos compuestos son bien conocidos desde hace tiempo, como se describe en, por ejemplo, S. Ebnesajjad Ed., *Adhesives Technology Handbook*, William Andrew, Norwich, 2008.

20 Los CAs son los monómeros reactivos y los principales componentes de los llamados "súper pegamentos" o "adhesivos instantáneos". Son únicos con respecto a la velocidad de curado y a la capacidad para pegar casi cualquier tipo de sustrato generalmente sin la necesidad de un estímulo adicional de energía como calor o luz. Este tipo de adhesivo es ampliamente utilizado por los consumidores, artesanos profesionales y en aplicaciones de montaje industriales.

25

Los malonatos de metilideno son otra clase relacionada de monómeros polimerizables instantáneamente, son acrilatos, pero con un segundo grupo éster en el átomo de carbono alfa como se describe en, por ejemplo, KR-A-2012/0131802 o KR-A-2012/0128004.

30 En ciertas aplicaciones, los monómeros de polimerización instantánea presentan algunas desventajas que limitan un uso incluso mayor para dichos materiales. Una desventaja que presentan los CAs se refiere a la presencia del exceso de adhesivo no curado fuera de la parte adherida. El material no curado se adherirá a cualquier otro cuerpo que entre en contacto con aquél - por ejemplo productos acabados o semi-acabados, partes de máquinas, las manos del operador, etc. Este problema ha sido abordado por los CAs

35

de curado dual y en parte ha sido resuelto con la aparición de CAs de curado por luz o fotocurado. Mientras que los CAs generalmente no necesitan ayuda para el curado en las partes que encajan estrechamente, en cambio, sí que pueden beneficiarse de medios para facilitar el curado en masa, o fuera de las partes que encajan estrechamente, por ejemplo, para sellar juntas y evitar la adhesión inadvertida a cualquier objeto que pueda ponerse en contacto con las partes a las que se aplica el pegamento. Un ejemplo típico donde

40

se recurre a un mecanismo de curado secundario es en el montaje de dispositivos médicos, por ejemplo, cuando las agujas hipodérmicas se montan en los cubos de las jeringas en un proceso de producción de

ejecución rápida. En este último caso, el CA aún debe funcionar normalmente (es decir, debe curar como un adhesivo instantáneo sin luz), pero el curado adicional con ultravioletas (UV) permite la curación completa y rápida de cualquier exceso de adhesivo y sella y fortalece las partes unidas de forma eficaz.

5 En el estado de la técnica se han descrito ciertas composiciones de CAs con una capacidad adicional de curado por luz y unos pocos tipos específicos son artículos comerciales, pero varios problemas permanecen sin resolver, por ejemplo, proporcionar una composición de curado rápido mediada indirectamente a través de un mecanismo de radicales fotoiniciados, tal como se menciona en solicitud de patente internacional WO-A-03/064483.

10

Un primer problema relacionado con los actuales CAs fotocurables se deriva del mecanismo de curado. Los CAs polimerizan fácilmente por mecanismos nucleofílicos, aniónicos o zwitteriónicos, y no responden de manera práctica a la homo- o copolimerización con radicales libres, a diferencia de los acrilatos comunes, como el metacrilato de metilo o el acrilato de butilo, entre otros. Por lo tanto, es necesario primero suprimir el curado aniónico más dominante para aplicar la homopolimerización real de los CAs por radicales, mediante la adición de materiales ácidos tal como se indica en Bevington *et al.*, *European Polymer Journal*, 1976, 12, 255-267, para el cianoacrilato de metilo, tras lo cual la homopolimerización se puede inducir térmicamente en presencia de iniciadores de radicales a 60° C.

15

20 En Cloete *et al.*, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2010, 30(4), 208-213, se describe el uso de dibenzoilferroceno como un fotoiniciador aniónico de 2-cianoacrilato de etilo (ECA). En Yamaguchi *et al.*, *Macromolecules*, 2000, 33, 1152-1156, los mono- y dibenzoilferrocenos demuestran ser fotoiniciadores para CA cuando se utilizan solos. Sin embargo, dichos compuestos son fuertemente coloreados y no presentan una deseable estabilidad a largo plazo y no son adecuados para formulaciones comerciales. En Yamaguchi *et al.*, *Coordination Chem. Rev.*, 2007, 251, 515-524 se describe el uso de rutenoceno, así como de sus derivados benzofílicos, como iniciadores únicos para la fotopolimerización de CA, los cuales son más rápidos que los equivalentes en base únicamente a hierro. Sin embargo, éstos adolecen de algunas de las mismas dificultades que sus análogos de ferroceno cuando se utilizan como componentes únicos en un sistema fotoiniciador en cuanto a la falta de estabilidad a largo plazo y, además, son muy caros.

25

30

En la solicitud de patente internacional WO-A-98/38260 se describe una composición curable por radiación que comprende un componente CA, un componente metaloceno y componentes fotoiniciadores de radicales tales como óxidos de acilfosfina, entre otros. Según A. Ciechacka, "*Analysis and Characterisation of an Acylphosphine Oxide Photoinitiator*", tesis doctoral, Dublin City University, 2011, el fotoiniciador de radicales por sí solo no desencadena directamente la polimerización efectiva del CA, sino que más bien sirve para facilitar la posterior creación de eventuales especies de iniciación adecuadas para la polimerización de CA.

35

40

Una importante desventaja de los iniciadores de radicales de óxido de acilfosfina requeridos es su susceptibilidad a la hidrólisis en condiciones ácidas tal y como se destaca en la tesis antes mencionada y que también se describe en sistemas relacionados (materiales dentales) en la solicitud de patente europea EP-A-1749513. Este proceso provoca la descomposición prematura de este componente co-iniciador incluso en la oscuridad, lo que da lugar a formulaciones que pierden fotosensibilidad con el tiempo de almacenamiento, y formulaciones que requieren un almacenamiento refrigerado para lograr una vida útil

aceptable - en resumen, formulaciones de CA inestables o impracticables. Es preciso señalar que las formulaciones de CA reactivas deben ser estabilizadas con pequeñas cantidades de ácidos fuertes, por lo que los componentes de las formulaciones de CAs deben ser estables al ácido.

Un segundo problema relacionado con el curado por luz de CAs proviene de la naturaleza del monómero CA *per se*. El monómero más ampliamente utilizado en todas las categorías de adhesivos instantáneos es el CA de etilo (ECA). En la categoría especializada de CAs fotocurables, sólo están disponibles comercialmente versiones con ECA (como Loctite® 4305, 4310, 4311, Threebond® 1771E, 1773E, TB1741), aunque se hace referencia a otros tipos de CA como se describe, por ejemplo, en la solicitud de patente europea EP-A-0769721, si bien no se ha proporcionado nunca ningún ejemplo. En muchas situaciones los adhesivos a base de ECA son los idóneos, sin embargo, en determinadas circunstancias pueden ser preferibles otros tipos. El ECA posee una presión de vapor relativamente alta, es un fuerte lacrimógeno y debe ser etiquetado como irritante. La alta presión de vapor provoca la aparición de manchas blancas (las llamadas 'floraciones') cuando los vapores polimerizados condensan en ciertas partes lo que genera marcas antiestéticas en los productos manufacturados. Las características lacrimógenas hacen difícil el trabajo con ECA de forma continuada, salvo que se use en sistemas automatizados y adecuadamente ventilados. Tanto las propiedades lacrimógenas como las irritantes hacen que las formulaciones basadas en ECA sean menos adecuadas para las aplicaciones destinadas al recubrimiento de grandes áreas donde están expuestas amplias superficies abiertas, o para la aplicación en situaciones domésticas. Todas estas cuestiones se refieren no sólo a los adhesivos instantáneos generales basados en ECA, sino también a las versiones fotocurables basadas en este monómero, por lo que si bien las aplicaciones normales de ECA no incluyen la aplicación a grandes superficies abiertas, dichos monómeros podrían aun presentar problemas si se derivaran de ellos revestimientos fotocurables. Los adhesivos instantáneos inodoros, que no manchan y no irritantes son bien conocidos, como se describe por ejemplo en la patente US 4,321,180, basados en monómeros tales como los CAs de alcoxialquilo, por ejemplo, CA de metoxietilo (MECA). Sin embargo, las versiones fotocurables de MECA no están disponibles comercialmente. A pesar de que en el estado de la técnica se ha hecho referencia a este tipo de materiales de formulaciones de ECA fotocurables, la realidad es que los CAs de alcoxialquilo son inherentemente sensibles a la autooxidación, lo que da lugar a problemas adicionales, como se describe en la patente US 4,321,180. Por lo tanto, las formulaciones estables de CAs de alcoxialquilo requieren una atención especial a la estabilización de radicales, lo que complica aún más la formulación de versiones fotocurables, en particular aquéllas que contienen mezclas ya sea con co-iniciadores de radicales, o con co-monómeros acrílicos polimerizables por radicales.

Para las formulaciones de ECA, aunque sean subóptimas con respecto a todos los atributos de producto deseables, aún sería altamente deseable optimizar adicionalmente las versiones sensibles a la luz que usan éste monómero, por ejemplo, para el curado en masa. Sin embargo, disponer de CAs de alcoxialquilo estables, inodoros, que no manchan, no irritantes y de fotocurado rápido, especialmente con buena sensibilidad a la luz visible, sería aún más deseable. Esto último sería únicamente práctico para aplicaciones de recubrimiento y tiene una ventaja significativa sobre:

- a) materiales acrílicos fotocurables convencionales, ya que la polimerización del CA no está inhibida por el aire ambiental y por lo tanto se curan "secos al tacto", o "libres de adherencia" en condiciones normales, incluso en recubrimientos ultrafinos y,
- b) formulaciones de ECA fotocurables, corrientes o mejoradas, debido a su naturaleza no irritante y no lacrimógena.

La combinación de la sensibilidad a la luz visible, la ausencia de olor y el carácter no irritante haría las formulaciones basadas en MECA particularmente importantes para el recubrimiento de grandes superficies, o para el recubrimiento en condiciones ambientales normales, por ejemplo, en aplicaciones cosméticas para esmaltes de uñas para su uso en salones de belleza o en el hogar, o para su uso como resinas en bloque para la impresión en 3 dimensiones (3DP) o la denominada Impresión Continua mediante Interfaz Líquida (CLIP), tal como se describe en la solicitud de patente internacional WO-A-2014/126834, especialmente para su uso en la oficina.

Un problema potencial adicional relacionado con los CAs fotocurables se refiere al rendimiento de los materiales curados finales. Las formulaciones de ECA fotocurables disponibles comercialmente en la actualidad no reticulan tras el curado. Los adhesivos curados no reticulados tienen una durabilidad limitada y para algunas aplicaciones esta característica es necesaria, por ejemplo, si las partes unidas tienen que ser esterilizadas en condiciones arduas para lo cual deben ser robustas, o si el bloque de material curado requiere una alta integridad mecánica, para lo cual la robustez es ventajosa. La reticulación puede ser necesaria en aplicaciones para resinas y de sellado e incluso también en cierto grado en recubrimientos temporales, como lacas cosméticas o revestimientos protectores en los que la durabilidad en forma de resistencia al rayado es deseable, al menos por un tiempo. Para resinas, adhesivos, selladores y revestimientos más robustos, la fotorreticulación de parte o la totalidad de la formulación mediante homo- o co-polimerización sería altamente ventajosa, independientemente del tipo de CA.

La patente estadounidense US 6,503,959 se refiere a una composición fotocurable que contiene un α -cianoacrilato y un compuesto de metaloceno, que comprende además un fotoiniciador del tipo escisión, tales como fotoiniciadores de acetofenona, fotoiniciadores de benzoína, u otros fotoiniciadores incluyendo ésteres α -aciloxima, óxidos de acilfosfina, o 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo).

La solicitud de patente estadounidense US-A-2003/162857 se refiere a una composición curable que contiene cianoacrilatos, que comprende un componente cianoacrilato o una formulación que contiene un cianoacrilato, un componente metaloceno, un fotoiniciador de abstracción de hidrógeno, y un componente donador de hidrógeno para aumentar la actividad del fotoiniciador de abstracción de hidrógeno.

La solicitud de patente estadounidense US-A-2015/111176 se refiere al uso de una composición de resina compuesta que comprende (a) al menos un aglutinante polireactivo (por ejemplo, (met)acrilatos), (b) un primer iniciador de fotopolimerización específico (por ejemplo, benzofenonas), (c) un segundo iniciador de fotopolimerización específico (por ejemplo, compuestos de germanio) y (d) un absorbente específico, para la producción estereolitográfica de una pieza de forma dental basada en resina compuesta.

La solicitud de patente estadounidense US-A-2015/080490 se refiere a una composición con al menos un aglutinante polimerizable, en donde la composición contiene una mezcla fotoiniciadora que contiene (a) al menos un compuesto de diacil germanio específico definido por una fórmula general, (b) en al menos una α -dicetona y (c) al menos un acelerador.

Zürcher et al., Germanium-containing ferrocenes and ferrocenophanes. Potential precursors for ring-opening polymerizations and germaferrocenes, Inorg. Chim. Acta, 1999, 291, 355-364, se refiere a la descripción general de complejos de ferroceno sustituidos con grupos de germanio, pero no se mencionan ejemplos de procesos de polimerización específicos y monómeros a utilizar.

Existe, por lo tanto, una particular necesidad en el área de la formulación de CA de un sistema iniciador sensible a la luz que sea estable en condiciones ácidas durante tiempos prolongados y que sea preferiblemente sensible tanto a la luz ultravioleta (UV) como a la luz visible (VL), y que sea adecuado para la preparación de materiales curados en bloque o en forma de película, para usos múltiples.

Objeto de la invención

El objeto de la presente invención es una composición adhesiva fotocurable.
También forma parte de la invención el uso de dicha composición adhesiva fotocurable.
También forma parte de la invención un envase que comprende dicha composición adhesiva fotocurable.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 incluye las fórmulas de los compuestos (VIII) a (XV).
La figura 2 es una representación esquemática de la carcasa exterior de un envase para una composición adhesiva fotocurable con medios para iluminar la composición integrados en el envase.

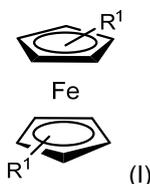
La Figura 3 es una representación esquemática del interior de media carcasa de un envase para una composición adhesiva fotocurable que muestra los medios integrados para iluminar la composición dispensada en forma de un diodo emisor de luz (LED) alimentado por una batería o baterías.

La Figura 4 es una representación esquemática que ilustra el uso del envase para una composición adhesiva fotocurable que indica (a) una primera etapa en la que se dispensa la composición, y (b) una segunda etapa donde se promueve el curado de la composición dispensada, que es sensible a la luz, mediante la activación del LED integrado en el envase.

Descripción detallada de la invención

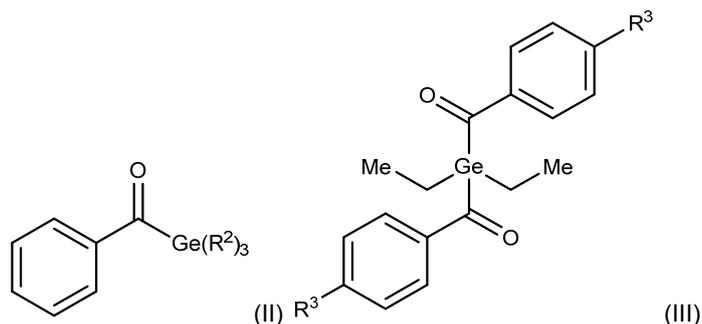
El objeto de la presente invención es una composición adhesiva fotocurable que comprende:

- 1) un sistema fotoiniciador seleccionado entre
 - a) una combinación de un compuesto de ferroceno de fórmula (I)



en donde

R¹ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄;
uno o más grupos R¹ están presentes en uno o ambos de los anillos de ciclopentadienilo,
y
compuestos de acilgermanio seleccionados entre compuestos de fórmula (II) o (III):



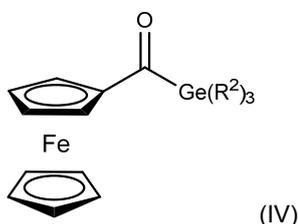
en donde

R² es metilo o fenilo, y

R³ es hidrógeno o metoxilo, y

5

b) un compuesto de acilgermano de fórmula (IV)

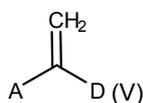


en donde

R² es como se ha definido anteriormente, opcionalmente combinado con un fotoiniciador de radicales,

10

2) al menos un compuesto de fórmula (V)



en donde

A se selecciona del grupo que consiste en CN, CO₂Me y CO₂Et, y

cuando A es CO₂Me, D es CO₂Me;

cuando A es CO₂Et, D es CO₂CH₂CO₂Et;

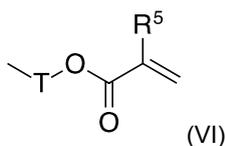
cuando A es CO₂Et, CO₂Et; y

cuando A es CN, D es un resto de éster carboxílico CO₂R⁴,

en donde

R⁴ se selecciona del grupo que consiste en: cadena alquílica C₁-C₁₈ lineal o ramificada, cadena alquílica C₁-C₃ trimetilsililada terminalmente, los parcialmente fluorados -CH₂CF₃, -CH₂CF₂CF₃, -CH₂(CF₂)₂H, -CH₂(CF₂)₄H, -CH(CF₃)CH₃, alilo, propargilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, metilciclohexilo, metilciclohexenilo, etilciclohexilo, etilciclohexenilo, furfurilo, feniletilo, fenoxietilo, un resto de éster acrílico de fórmula (VI):

20

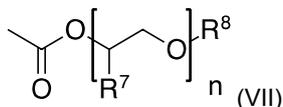


25

en donde

T es: (CH₂)_z, en donde el valor de z está comprendido entre 2 y 12 ambos incluidos, o una cadena alquílica ramificada C₃-C₁₂, preferiblemente C₃-C₈, y más preferiblemente C₃-C₆,

ciclohexilo; bisfenilo, bisfenol, y R^5 es H, Me, CN o CO_2R^6 , en donde R^6 es un grupo metilo o etilo; un grupo de fórmula (VII)



en donde

5 R^7 se selecciona del grupo que consiste en H y Me, R^8 se selecciona del grupo que consiste en $Si(Me_3)_3$, y una cadena alquílica C_1-C_6 lineal o ramificada, y el valor de n está comprendido entre 1 y 3 ambos incluidos, y

3) al menos un compuesto estabilizante ácido seleccionado del grupo de ácidos de Lewis.

10 Los autores de la presente invención han desarrollado una composición adhesiva fotocurable que incluye bajas concentraciones de especies de ferroceno y acilgermanio, combinadas o como especies unidas, que, sorprendentemente, muestra una fotopolimerización eficiente y completa tras pocos segundos de exposición a la irradiación de rayos ultravioletas o de luz visible, produciendo películas "secas al tacto", brillantes e extensiblemente incoloras. Una ventaja adicional de la composición de la invención es que los
15 fotoiniciadores de acilgermanio son estables a los ácidos y las formulaciones de CA o metiliden malonato están estabilizadas por ácidos, si bien a bajos niveles de ácido. Además, la alta compatibilidad del sistema fotoiniciador con una amplia variedad de monómeros permite el diseño de adhesivos y revestimientos con características estructurales específicas adecuadas para diferentes aplicaciones en el montaje, en el sellado, en las resinas de curado en masa y como recubrimientos industriales y cosméticos. En este sentido,
20 la eventual reticulación entre monómeros proporciona una mayor durabilidad de las composiciones curadas.

En la presente descripción, así como en las reivindicaciones, las formas singulares "el", "la", "un" y "una" también incluyen la referencia en plural, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

25 En esta descripción, los porcentajes (%) se expresan en peso/peso a menos que se indique lo contrario, y en las composiciones, la suma de los porcentajes de los diferentes componentes se ajustan para sumar 100%.

Compuestos de ferroceno

30 En la composición de la invención, el compuesto de fórmula (I) es el compuesto de ferroceno, que en combinación con los compuestos de acilgermanio de fórmula (II) o (III) forma el sistema fotoiniciador preferido.

El ferroceno es tal vez el ejemplo más conocido de un metalloceno y su estructura y sus derivados simples están representados por la estructura (I), cuando R^1 es hidrógeno.

35

Los compuestos de ferroceno en los que R^1 es alquilo C_1-C_4 , que tienen uno o más grupos R^1 presentes en uno o ambos anillos de ciclopentadienilo, se pueden preparar de acuerdo con el procedimiento descrito en la solicitud de patente europea EP-A-0769721.

40 Según la invención, el término "compuesto de ferroceno" se refiere al ferroceno o a derivados de ferroceno que pueden comprender inadvertidamente pequeñas cantidades de equivalentes oxidados. El átomo central de Fe en el ferroceno está en el estado de oxidación +2. El ferroceno se oxida fácilmente a ferrocenio en el

que el Fe está en el estado de oxidación +3. El ferroceno-ferrocenio es un conocido equilibrio redox y la coexistencia de ambas especies es inevitable en solución en condiciones ambientales normales.

5 En la presente invención el compuesto de ferroceno mejora significativamente la fotosensibilidad para la polimerización de los CAs susceptibles iónicamente (aniónicamente o zwitteriónicamente), mediante la interacción con los productos de fotólisis de los fotoiniciadores de radicales libres tales como los compuestos de acilgermanio, que están incluidos en el sistema fotoiniciador. En la oscuridad, el compuesto de ferroceno y el iniciador de radicales libres coexisten en una formulación no polimerizada estable.

10 Preferiblemente, en el compuesto de fórmula (I) R^1 se selecciona entre hidrógeno, que es el ferroceno propiamente dicho, y anillos de ciclopentilo mono- o disustituídos con cadenas de alquilo C_1 - C_4 . Los anillos de ciclopentilo pueden estar ambos sustituidos, o bien sólo uno de ellos puede estar sustituido.

El intervalo de concentración preferido para el compuesto de fórmula (I) en la composición de la invención es entre 50 y 500 ppm en peso, más preferiblemente entre 80 y 400 ppm, y aún más preferiblemente entre 15 95 y 305 ppm, siendo ppm partes por millón.

Compuestos de acilgermanio

Los compuestos de acilgermanio de fórmula (II) y (III) se pueden preparar de acuerdo con el procedimiento descrito en, por ejemplo, la solicitud de patente europea EP-A-1905415. En algunos casos, por ejemplo el 20 compuesto de fórmula (III), en el que R^3 es metoxilo, se puede obtener comercialmente bajo el nombre comercial Ivocerin™ a través de la empresa Ivoclar Vivadent AG.

En la composición de la invención, se usa preferiblemente el compuesto de acilgermanio de fórmula (III), en el que R^3 es metoxilo.

25 Los autores de la presente invención han descubierto sorprendentemente que cuando dichos compuestos de acilgermanio de fórmula (II) o (III), usados en concentraciones bajas, se combinan con el compuesto de ferroceno de fórmula (I) presente a un nivel de entre unas cincuenta ppm y doscientas ppm, la fotopolimerización es eficiente, completa, y da como resultado adhesivos y películas secos al tacto, 30 brillantes y extensiblemente incoloros tras unos pocos segundos de exposición con una alta reproducibilidad bajo intensidades de irradiación equivalentes a aquéllas que no podrían producir fotocurado con acilgermanio únicamente. Es decir, las especies ferroceno ejercen un efecto sinérgico para los fotoiniciadores de acilgermanio en fotopolimerizaciones de CA.

35 Los compuestos de acilgermanio de fórmula (II) y (III) utilizados en la presente invención en el sistema fotoiniciador son estables a los ácidos. La relevancia de los fotoiniciadores estables a los ácidos es importante, ya que los CAs *per se* deben ser estabilizados por especies ácidas y adicionalmente pueden contener o desarrollar pequeñas cantidades de ácidos a partir de los componentes de éster hidrolizados especialmente durante prolongados períodos de almacenamiento.

40 La concentración preferida del compuesto de acilgermanio de fórmula (II) o (III) en la presente invención está en el intervalo de 50 a 6000 ppm en peso en la formulación. Cuando se utiliza con CAs que contienen un segundo grupo funcional polimerizable en la molécula de CA, el intervalo de concentración preferido es de 200 a 5000 ppm. Cuando se utiliza con formulaciones que contienen solamente CAs monofuncionales o

CAs monofuncionales mezclados con monómeros acrílicos no-CA, el intervalo de concentración preferido es de 100 a 2000 ppm en peso, o más preferiblemente de 200 a 800 ppm en peso.

5 El compuesto de acilgermanio de fórmula (IV) puede ser preparado de acuerdo con el procedimiento descrito en Sharma *et al.*, J. Organometallic Chem., 1991, 409, 321- 330. Es preferido el compuesto de acilgermanio de fórmula (IV), en donde R² es fenilo. Las formulaciones que contienen este compuesto o sus mezclas con un compuesto de acilgermanio de fórmula (II) o (III), tales como IvocerinTM, son fotosensibles y producen películas de CA curadas eficientemente bajo las condiciones de irradiación que se muestran en los Ejemplos.

10

La concentración preferida del compuesto de acilgermanio de fórmula (IV) en la presente invención está en el intervalo de 50 a 1050 ppm en peso en la formulación.

En la presente invención el compuesto de acilgermanio de fórmula (IV) se combina opcionalmente con un fotoiniciador de radicales.

15

Un fotoiniciador de radicales es un compuesto que inicia el proceso de polimerización en una composición que comprende monómeros que son susceptibles a la polimerización directa por radicales en circunstancias normales. A medida que la energía de la luz UV o la luz visible es absorbida por el fotoiniciador, éste se fragmenta en especies reactivas. Dichas especies pueden ser o bien radicales libres o bien catiónicas. La gran mayoría de los sistemas se basan en radicales libres que reaccionan con los compuestos susceptibles a los radicales de la composición. Los iniciadores de la clase de los de radicales libres representan más del 90% de los iniciadores utilizados comercialmente, mientras que el curado catiónico ha tenido un alcance más limitado.

20

25 En la composición de la presente invención, el fotoiniciador es un fotoiniciador de radicales, preferiblemente un fotoiniciador de radicales del tipo escisión alfa.

Los iniciadores de escisión alfa tienen una eficiencia generalmente más alta debido a su generación de radicales libres a través de un proceso unimolecular: los iniciadores de escisión alfa necesitan solamente absorber la luz para generar radicales.

30

El fotoiniciador de radicales del tipo de escisión alfa se selecciona entre los éteres de benzoína, dialcoxi acetofenonas, benzoína, glioxilato de metilfenilo, bencildimetilcetal, 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, benzofenonas sustituidas, y un compuesto de estructura (II) o (III). Preferiblemente, el fotoiniciador se selecciona de glioxilato de metilfenilo, bencildimetilcetal, 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, y 3,3',4,4'-tetra(t-butilperoxicarbonil)benzofenona, y un compuesto de estructura (II) o (III). Los compuestos de acilgermanio de estructura (II) y (III) son también fotoiniciadores de radicales libres de escisión alfa *per se*.

35

40 Cuando se combina con un fotoiniciador de radicales, la concentración preferida del compuesto de ferrocenilacilgermanio de fórmula (IV) en la presente invención está en el intervalo de 75 a 250 ppm en peso en la formulación, más preferiblemente de 100 a 200, y la concentración preferida del fotoiniciador de radicales está en el intervalo de 900 a 5000 ppm en peso en la formulación, más preferiblemente de 1000 a 3000, y aún más preferiblemente de 1500 a 2500.

En una realización preferida de la invención, se utiliza el sistema fotoiniciador que consiste en una combinación de un compuesto de ferroceno de fórmula (I) y de un compuesto de acilgermanio de fórmula (II) o (III). Más preferiblemente, el compuesto de ferroceno de fórmula (I) cuando R¹ es hidrógeno, y anillos de ciclopentilo mono- o disustituídos con cadenas de alquilo C₁-C₄, y más preferiblemente cuando R¹ es hidrógeno. Más preferiblemente, el compuesto de acilgermanio es el compuesto de fórmula (III), y más preferiblemente el compuesto de fórmula (III), en donde R³ es metoxilo.

Una realización especialmente preferida es la combinación del compuesto de ferroceno de fórmula (I) cuando R¹ es hidrógeno y el compuesto de acilgermanio de fórmula (III) cuando R³ es metoxilo. La concentración especialmente preferida es de 100 a 250 ppm para el compuesto de fórmula (I) y de 100 a 6000 ppm para el compuesto de fórmula (III), y más aún especialmente de 180 a 230 ppm para el compuesto de fórmula (I), y de 200 a 800 ppm para el compuesto de fórmula (III).

Monómeros

En la composición de la invención al menos un compuesto de fórmula (V) está presente. La combinación de diferentes compuestos de fórmula (V) en la composición tiene la ventaja de que las propiedades de la película curada se pueden diseñar para ajustarse adecuadamente a los requisitos de su uso final.

El compuesto de fórmula (V) es:

- un cianoacrilato, cuando A es el grupo CN y D es un grupo éster carboxílico, CO₂R⁴;
- éster metílico de metiliden malonato, cuando A y D son el grupo CO₂Me;
- éster etílico de metiliden malonato, cuando A y D son el grupo CO₂Et;
- 1-etoxicarbonil-1-etoxicarbonil metileno-oxicarbonil etano, cuando A es CO₂Et y D es CO₂CH₂CO₂Et, conocido como MM 2.1.2 según Breton *et al.*, Eur. J. Pharmaceutics & Biopharmaceutics, 2008, 68, 479-495.

Cuando R⁵ es H o Me en el grupo de fórmula (VI), entonces el grupo éster D de estructura (V) comprende un acrilato o metacrilato, respectivamente, y (V) es entonces un compuesto con dos o grupos funcionales "mixtos" o "híbridos" (cianoacrilato y acrílico). Cuando R⁵ es CN en (VI), entonces (V) es un bis-cianoacrilato. Los ejemplos preferidos de ésteres de cianoacrilato con restos de éster acrílico, que muestren una naturaleza híbrida o bis, incluyen el cianoacrilato de acriloletilo, cianoacrilato de metacrilododecilo y biscianoacrilato 1,6-hexilo.

Los ésteres de fórmula general (VII) pueden ser definidos genéricamente como ésteres de alcoxilquilo o de alquilsililoxialquilo, entre los cuales se pueden mencionar preferentemente los siguientes: 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-propoxietilo, 2-butoxietilo, 2-isopropoxietilo, 2-hexiloxietilo, 2-amiloxietilo, 2-etoxibutilo, 2-metoxipropilo, y 2-(1-metoxi)propilo, trimetilsililoxietilo, hexametildisiloxanoxietilo, entre otros. Otros ejemplos de monómeros del tipo alcoxilquilo se describen en la patente estadounidense US 6,977,278. Los cianoacrilatos de alcoxilquilo son bajos en olor y no manchan y son no irritantes. En una realización preferida, en el compuesto de fórmula general (V), A es el grupo CN. En otras realizaciones preferidas R⁷ es H y R⁸ es Me o Et y n es 1, es decir, en unas formas de realización preferidas, el compuesto de fórmula general (V) es cianoacrilato de 2-metoxietilo o cianoacrilato de 2-etoxietilo. En otra realización preferida A es el grupo CN, R⁷ es Me, R⁸ es Me, y n es 1, es decir, el compuesto de fórmula general (V) es cianoacrilato de 2-(1-metoxi)propilo.

Los monómeros definidos por la estructura (V) pueden estar en forma física sólida o líquida en condiciones ambientales normales, y pueden tener funciones que permitan la co-polimerización y la reticulación. Los

monómeros sólidos pueden disolverse en monómeros líquidos para producir formulaciones líquidas. En el contexto de la invención, dentro de los monómeros sustancialmente libres de olor o de bajo olor, también se incluyen aquellos monómeros que no son lacrimógenos, y aquéllos cuyos vapores no tienden a polimerizar en condiciones ambientales para producir depósitos blancos sobre los sustratos a unir. Estas características se asocian con presiones de vapor bajas. Así, por ejemplo, cuando R⁴ en el compuesto de fórmula general (V) es 2-etilhexilo, furfurilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, C₁-C₃ alquilo con un trialkilsililmetilo terminal, o cianoacrilato de acriloletilo, cianoacrilato de metacriloldodecilo y 1,6-hexil biscianoacrilato, el monómero es sustancialmente libre de olor o bajo en olor, además de los bien conocidos del tipo alcoxialquilo. Los monómeros de estructura (V) que contienen ésteres de ácidos carboxílicos que comprenden además la estructura (VI) tienen un segundo grupo funcional polimerizable o copolimerizable y por lo tanto se considera que tienen una funcionalidad dual o "mixta" o "híbrida", lo que significa que está presente más de un grupo funcional, por ejemplo, dos grupos CA en una molécula de estructura (VI), o un grupo funcional CA combinado con un grupo funcional acrílico en una molécula. Los grupos funcionales en los monómeros pueden responder por lo tanto a un solo tipo de especies iniciadoras, como en el caso de BisCAs donde ambas funciones CA son susceptibles a la polimerización aniónica, o a dos tipos de especies iniciadoras, como en el caso de los híbridos CA-acrílicos en los que la parte CA de la molécula responde a los iniciadores aniónicos y la parte acrílica de la molécula responde a los iniciadores de radicales libres.

Cuando está presente al menos un monómero de estructura (V), entonces se pueden formular combinaciones de dos o más monómeros de estructura (V) de acuerdo con las necesidades particulares de la aplicación final. Por ejemplo, los cianoacrilatos libres de olor y de manchas pueden pertenecer a la clase de CA de alcoxialquilo o pueden pertenecer a los CAs de no-alcoxialquilo mencionados en el párrafo anterior. Los CAs de alcoxialquilo son de naturaleza más hidrófila, mientras que el CA de 2-etilhexilo, o los CAs de trialkilsililmetilo sustituidos terminalmente son de naturaleza más hidrófoba. Las mezclas de ambas clases permiten pues el ajuste de hidrofília-hidrofobia al tiempo que se sigue produciendo una formulación libre de olor. Análogamente el CA de butilo y el CA de 2-octilo son CAs de grado médico utilizados en la unión sin suturas y las mezclas de dichos monómeros permiten ajustar la flexibilidad del adhesivo curado final mediante la modulación de la temperatura de transición vítrea del copolímero formado. Además, las mezclas de CAs de alcoxialquilo, o incluso de ECA, con bis-CAs dan lugar a copolímeros reticulados, en virtud de la funcionalidad dual de los bis-CAs incluidos, y lo mismo aplicará a las mezclas de cualquier CA con CAs con grupos funcionales híbridos CA-acrílico. Las mezclas de CAs, bis-CAs y CAs híbridos también dan lugar a copolímeros con estructuras reticuladas. Las formulaciones mixtas también permiten la optimización del coste-beneficio en la formulación dependiendo de las necesidades, por ejemplo, si el uso del económico ECA es aceptable, pero se requiere una durabilidad superior respecto a la que proporciona el poliECA, entonces puede añadirse un híbrido CA-acrílico o un bis-CA más sofisticado en una concentración relativamente baja, típicamente menor del 10%, para transformar de manera beneficiosa las propiedades del poliECA mediante copolimerización y reticulación, sin añadir un coste excesivo. Se entenderá que los tipos de mezclas y las concentraciones relativas de cada monómero de CA pueden regularse para adaptarse a las necesidades de cada formulación en particular para cada aplicación en particular.

Los monómeros utilizados como resinas, adhesivos, sellantes o revestimientos de la invención se pueden obtener, por ejemplo, de acuerdo con el método descrito en la patente estadounidense US 6,245,933 y las referencias mencionadas en la misma, o con el método descrito en la solicitud de patente europea

EP14382127.0. La concentración total de cianoacrilato en la formulación es de entre el 60% y aproximadamente el 99% en peso, preferiblemente entre el 85% y el 97% en peso.

Monómeros adicionales

- 5 También pueden estar presentes monómeros polimerizables o copolimerizables del tipo adhesivo no instantáneo y se seleccionan preferiblemente del grupo al que genéricamente se refiere como acrilatos o acrílicos. En el contexto de la invención la expresión "acrilatos" incluye también "metacrilatos". Así, en una realización preferida, la composición de la invención comprende al menos un compuesto de acrilato seleccionado de un grupo que comprende un compuesto de fórmula (V), en donde A es H o metilo, y D es
- 10 un ácido carboxílico o un resto éster carboxilo de fórmula CO_2R^4 , tal como se ha definido anteriormente, y un acrilato polifuncional seleccionado entre diacrilato de butanodiol, dimetacrilato de butanodiol, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA), tetraacrilato de pentaeritritol (PETA), tetrametacrilato de pentaeritritol (PETMA), pentaacrilato de dipentaeritritol,
- 15 hexaacrilato de dipentaeritritol, y penta-/hexaacrilato de dipentaeritritol.

Además, dichas especies polimerizables pueden ser ésteres mono-funcionales, ésteres di-funcionales, ésteres poli-funcionales, o ser ésteres con funcionalidad mixta, por ejemplo, pueden incluir ésteres de fosfato.

- 20 Ejemplos de monómeros acrílicos son fácilmente accesibles a partir proveedores bien conocidos, tales como, por ejemplo, Sartomer, Arkema, y BASF.

- Los ésteres acrílicos del tipo polifuncional pueden ser de peso molecular relativamente bajo, tales como los comercialmente disponibles dimetacrilato de trietilenglicol, o dimetacrilato de butanodiol, o pueden ser de
- 25 mayor peso molecular, por ejemplo, polímeros o copolímeros terminados en éster acrílico o los materiales denominados telequérico, dendrímero o polímeros hiperramificados funcionalizados con éster acrílico. La gran variedad de sistemas acrílicos permite una gran variación en el tipo de propiedades alcanzables en los sistemas curados que los contienen. Los monómeros acrílicos preferidos son los de las series SR y CN de Sartomer Arkema incluyendo triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), diacrilato de hexanodiol, diacrilato
- 30 de tetra- y trietilen glicol, tetraacrilato de pentaeritritol y las concentraciones preferidas están entre el 40% y el 1%, más preferiblemente entre el 20% y el 2% y aún más preferiblemente entre el 15% y el 5% en peso.

- En los compuestos de estructura (V) cuando A es CN o CO_2Et y D es el grupo éster reverso OCOR^4 , los monómeros son acetoxi acrilonitrilos o acetoxi acrilatos, respectivamente, y son adecuados como
- 35 componentes de co-formulación con cualquiera de los otros monómeros de estructuras (V), (VI) o (VII) antes mencionados.

Compuesto estabilizante ácido

- El compuesto estabilizante ácido es un inhibidor de la polimerización aniónica y se selecciona del grupo de
- 40 ácidos de Lewis en la composición de la invención. Se pueden utilizar uno o más de dichos agentes estabilizantes.

Los agentes estabilizantes ácidos se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en trifluoruro de boro, complejo eterato de trifluoruro de boro, dihidrato de trifluoruro de boro, triflato de trimetilsililo, dióxido de azufre, y sus mezclas, más preferiblemente de complejo eterato de trifluoruro de boro.

5 En la composición, el contenido de estabilizador ácido está comprendido generalmente entre el 0,0015% y el 0,0050% en peso, equivalente a 15 y 50 ppm respectivamente, más preferiblemente de 20 a 40 ppm y aún más preferiblemente de 25 a 35 ppm, con respecto al ácido de Lewis puro (no como complejo) y en base a su peso de la composición. Por ejemplo $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ formulado aproximadamente a 68 ppm es equivalente aproximadamente a 30 ppm de BF_3 , que es una concentración preferida.

10

En una realización especialmente preferida, las composiciones de la invención contienen un aducto de trifluoruro de boro tal como el complejo de eterato, como único compuesto estabilizante de ácido.

Especies estabilizantes de radicales:

15 La composición de la invención puede incluir opcionalmente compuestos estabilizantes de radicales, que ayudan a prevenir la polimerización prematura debida a cualquier mecanismo radicalario tal como la auto-oxidación o la polimerización térmica, mientras que los estabilizadores ácidos, también conocidos como estabilizadores aniónicos, ayudan a prevenir la polimerización prematura del adhesivo debida a mecanismos aniónicos.

20

Los agentes estabilizantes de radicales son inhibidores de la polimerización de radicales libres, y se seleccionan preferiblemente de compuestos fenólicos o polifenólicos estéricamente impedidos tales como, hidroquinona, mono-*terc*-butil hidroquinona, 2,5-di-*terc*-butil-hidroquinona, *p*-metoxifenol, hidroxianisol butilado, 2,6-di-*terc*-butil-*p*-cresol, 2,2-metilen-bis-(4-metil-6-*terc*-butil)fenol (MBETBP), *p-terc*-butil catecol, 25 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencil)benzeno (Anox 330TM, Irganox 1330TM), butil éter de hidroxitolueno, y mezclas de los mismos; más preferiblemente de monometil éter de hidroquinona, 2,2'-metilen-bis-(6-*terc*-butil-4-metilfenol), y mezclas de los mismos.

25

En las composiciones de la invención los estabilizadores de radicales presentes son consecuencia de la producción del monómero usado como materia prima y generalmente no se añade ningún estabilizador de radicales adicional a la formulación o si se añade es como opción y el contenido del agente estabilizante de radicales estaría generalmente comprendido entre el 0,01% y el 0,7% en peso. En el caso de utilizar monometil éter de hidroquinona, éste se utiliza preferiblemente en un intervalo comprendido entre el 0,01% y el 0,07% en peso, más preferiblemente entre el 0,01% y el 0,04% en peso sobre el peso total.

30

Componentes adicionales

Las composiciones de la invención pueden incluir componentes adicionales tales como espesantes, cargas no reactivas, disolventes, agentes tixotrópicos, agentes aceleradores, controladores de la exotermia durante el curado, plastificantes, modificadores del índice de refracción, promotores de adhesión, y mezclas de los 40 mismos, para regular las propiedades de la película obtenida después de la fotopolimerización.

40

Los agentes que confieren viscosidad (también conocidos como espesantes o agentes que confieren espesor) sirven para modular la viscosidad de las formulaciones, generalmente aumentando esta propiedad. Un agente espesante adecuado para la formulación se puede seleccionar de entre aquellos que

son compatibles con los monómeros a los que se añade. Entre ellos se pueden mencionar poli(met)acrilatos, polímeros de celulosa acilada, por ejemplo acetato de celulosa, acetato propionato de celulosa, acetatos de polivinilo, acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados, polivinilpirrolidonas, polioxilatos, policaprolactonas, policianoacrilatos, copolímeros de acetato de vinilo, por ejemplo, con cloruro de vinilo, copolímeros de (met)acrilatos con butadieno y estireno, copolímeros de cloruro de vinilo y acrilonitrilo, copolímeros de etileno y acetato de vinilo, poli[butilentereftalato-co-polietilenglicoltereftalato] y copolímeros de ácido láctico y caprolactona.

Estos agentes espesantes son bien conocidos para los expertos en la materia y han sido descritos en el estado de la técnica. Así, por ejemplo, los poli(met)acrilatos se describen en la patente estadounidense US 3,282,773, los copolímeros de (met)acrilatos con butadieno y estireno, y los copolímeros de cloruro de vinilo y acrilonitrilo en la patente estadounidense US 4,102,945 o el cloruro de vinilo y el acetato de vinilo en la patente estadounidense US 4,444,933; los polioxilatos (poliésteres de ácido oxálico), las policaprolactonas y los copolímeros de ácido láctico y caprolactona en la solicitud de patente internacional WO-A-01/12243; el polímero poli[butilentereftalato-co-polietilenglicoltereftalato] en la solicitud de patente internacional WO-A-2007/049258, los policianoacrilatos en la patente estadounidense US 2,794,788; los polímeros de celulosa acilada en la patente estadounidense US 3,699,127, y los copolímeros de acetato de vinilo y cloruro de vinilo en la solicitud de patente internacional WO-A-2004/061030.

Preferiblemente, en la composición de la invención el espesante se selecciona del grupo que consiste en poli(met)acrilatos, policianoacrilatos, polivinilpirrolidonas, acetatos de polivinilo, acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados, copolímeros de acetato de vinilo, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, terpolímeros de etileno-acetato de vinilo-ácido/éster maleico, copolímeros de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, polímeros de celulosa acilada, y sus mezclas; aún más preferiblemente son el homopolímero polimetilmetacrilato, los copolímeros de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, los copolímeros de acetato de vinilo, y mezclas de los mismos, aún más preferiblemente es el copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo o una mezcla del homopolímero polimetilmetacrilato y el copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, y aún más preferiblemente es el homopolímero polimetilmetacrilato con un peso molecular medio comprendido entre 400.000 y 500.000 y copolímeros de cloruro de vinilo-acetato de vinilo. Un copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo particularmente preferido es Vinnol® H40/60 (Wacker Polímeros CAS no. 9003-22-9). Se puede utilizar más de un tipo de espesante polimérico mediante la mezcla de cualquiera de los polímeros o copolímeros mencionados anteriormente.

El espesante debe estar seco y sustancialmente libre de peróxidos para prevenir una polimerización prematura del monómero, como se describe en la solicitud de patente europea EP-A-0323720.

En la composición de la invención, el espesante, por ejemplo polimetilmetacrilato, está típicamente presente en un porcentaje comprendido entre el 2% y el 15% en peso, preferiblemente entre el 3% y el 12% en peso y más preferiblemente entre el 4% y el 10% en peso. Los copolímeros de cloruro de vinilo-acetato de vinilo están presentes preferiblemente en un porcentaje comprendido entre el 5% y el 12% en peso.

La composición también puede incluir cargas no solubles, tales como, por ejemplo, polvo de polietileno de baja densidad, fluoruro de polivinilideno (PVDF), o politetrafluoroetileno (PTFE), que también tienen el

efecto de proporcionar espesor o "cuerpo" a las formulaciones. Generalmente, el contenido de carga en la composición está comprendido entre el 2% y el 4% en peso, si está presente.

5 En algunas ocasiones pueden ser necesarias formulaciones menos viscosas, menos espesas, en cuyo caso se pueden añadir disolventes tales como cetonas, acetatos o alquil silanos para diluir las composiciones fotosensibles. Este es especialmente el caso cuando se requieren revestimientos muy finos, por ejemplo para usarlos como imprimación o agentes de encolado, o para penetrar en partes porosas, especialmente aquellos que son transparentes y/o necesitan una superficie seca para un curado rápido. Cualquier disolvente diluyente que pueda estar presente en las formulaciones no debe, obviamente, involuntariamente
10 afectar negativamente a las partes y los sustratos a los que se aplican las formulaciones. Los disolventes pueden estar presentes en el intervalo de 5-60% peso/peso de la formulación y más preferiblemente 30-50% en peso/peso.

15 La composición de la invención puede incluir un agente tixotrópico con el fin de regular el comportamiento de flujo de la misma. Éste puede ser orgánico o inorgánico y se selecciona del grupo que consiste en aceite de ricino hidrogenado, aceite de ricino hidrogenado modificado por reacción con una amina, poliamidas, y sílice.

20 La sílice es un agente tixotrópico inorgánico, y se puede seleccionar de entre el grupo que consiste en sílice pirogénica hidrófoba o precipitada.

25 El aceite de ricino modificado es preferiblemente el producto resultante de la reacción entre el aceite de ricino hidrogenado y una diamina alifática, más preferiblemente seleccionada del grupo que consiste en 1,2-etanodiamina, 1,3-propanodiamina y 1,6-hexanodiamina, y aún más preferiblemente es 1,2-etanodiamina.

El producto de la reacción entre el aceite de ricino hidrogenado y una amina es una mezcla compleja que comprende glicéridos y amidas, y está sustancialmente libre de diamina para evitar problemas de estabilidad en la composición polimerizable.

30 El aceite de ricino hidrogenado está disponible comercialmente en forma micronizada bajo el nombre comercial THIXIN[®] R (Elementis Specialties), o CRAYVALLAC[®] ANTISETTLE CVP (Arkema).

35 El aceite de ricino hidrogenado modificado está disponible comercialmente, por ejemplo, bajo el nombre comercial EFKA[®] RM 1900 o 1920 (BASF) en forma de polvo micronizado con un tamaño medio de partícula comprendido entre 5 y 9 µm; CRAYVALLAC[®] SF o MT (Arkema), o bajo el nombre comercial THIXATROL[®] ST (Elementis Specialties), cuando la amina es 1,2-etanodiamina.

40 En la composición de la invención, el agente tixotrópico se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en aceite de ricino hidrogenado, THIXATROL[®] ST, EFKA[®] RM 1900 o EFKA[®] RM 1920, CRAYVALLAC[®] SF y CRAYVALLAC[®] MT, y más preferiblemente es EFKA[®] RM 1900 o EFKA[®] RM 1920, que es bien conocido por el experto en la materia en el campo de los polímeros, tales como pinturas, barnices y adhesivos.

Las poliamidas son agentes tixotrópicos también bien conocidos por el experto en la materia. Están disponibles comercialmente bajo el nombre comercial THIXATROL[®] (Elementis Specialties) y

DISPARLON® (Kusumoto Chemicals). Las poliamidas pueden requerir ser activadas, es decir, dispersadas y solvatadas en la composición, por la acción del calor antes de proporcionar el efecto tixotrópico. Entre ellas se pueden mencionar, por ejemplo, las poliamidas THIXATROL® MAX, DISPARLON® 6100, 6200, 6500, 6600, 6650 o 6750. La temperatura de activación es proporcionada por el proveedor de la poliamida, estando generalmente comprendida entre 30° C y 100° C. En otros casos, la poliamida está pre-activada o puede ser pre-activada y puede dispersarse directamente en la composición, y no requiere la acción del calor para conferir tixotropía al sistema. Entre ellas se pueden mencionar, por ejemplo, DISPARLON® A603-20x, A650-20X, A670-20M, A671-EZ, 6900-20X, o F-9030.

En la composición, la concentración del agente tixotrópico orgánico, si está presente, está en una cantidad comprendida entre el 2% y el 6% en peso, preferiblemente entre el 2,5% y el 5% en peso.

En otra realización preferida, el agente tixotrópico es sílice pirogénica hidrófoba. La sílice pirogénica hidrófila está disponible comercialmente, por ejemplo, como AEROSIL® 90, 130, 200 o 380 (Evonik), sílice pirogénica hidrófoba como AEROSIL® R104, R202, R208, R816 o R974 (Evonik), sílice precipitada como EBROSIL® PD/GR, S-125PD/GR o SA-60.

En la composición, la concentración de sílice si está presente, es en una cantidad comprendida entre el 3,5% y el 5% en peso, más preferiblemente entre el 3,8% y el 4,5% en peso respecto al peso total de la composición. Cuando se usa sílice el estabilizador ácido debe ser cuidadosamente seleccionado.

En una realización preferida, la composición puede comprender un agente regulador de la velocidad de curado o también conocido como agente acelerador que aumenta la velocidad de curado sobre ciertos sustratos y proporciona una mejor adhesión de la composición polimerizable entre los sustratos. La presencia del agente acelerador es recomendable en el caso de sustratos porosos o desactivadores, tales como algunos tipos de madera, cuero, corcho, papel, cartón y similares.

Los agentes aceleradores son bien conocidos en el estado de la técnica y se describen, por ejemplo, en las patentes estadounidenses 4,171,416, 4,837,260, 4,980,086 y 4,906,317. Los agentes aceleradores adecuados para la composición de la presente invención se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en éteres de corona, como, por ejemplo, éter 15-corona-6, éter 18-corona-6 y éter dibenzo-18-corona-6; éteres de corona sililados; tetra-*t*-butil ésteres de calixareno; y dimetil éteres de PEG 400, PEG 500, PEG 600 y PEG 1000; más preferiblemente es un éter de corona, aún más preferiblemente se selecciona entre éter 18-corona-6 y éter dibenzo-18-corona-6; y aún más preferiblemente es dibenzo-18-corona-6.

Estos agentes aceleradores son bien conocidos para el experto en la materia y están disponibles comercialmente. Por ejemplo, los éteres de corona y los tetra-*t*-butil ésteres de calixareno están disponibles a través de la empresa Alfa Aesar, y los dimetil éteres de PEG están disponibles a través de la empresa Sigma Aldrich.

El agente acelerador, si está presente, está generalmente presente en una cantidad comprendida entre el 0,05% y el 0,2% en peso respecto al peso total de la formulación. Cuando el agente acelerador es dibenzo-18-corona-6, éste está generalmente presente en una cantidad comprendida entre el 0,08% y el 0,2% en peso, preferiblemente entre el 0,1% y el 0,15% en peso respecto al peso total de la composición; y cuando

el agente acelerador es 18-corona-6, éste está generalmente presente en una cantidad comprendida entre el 0,05% y el 0,15% en peso, preferiblemente entre el 0,07% y el 0,1% en peso respecto al peso total de la composición.

- 5 Se entenderá que la naturaleza estructural de los monómeros *per se* también permite la regulación de la velocidad de curado.

10 El control de la exotermia durante el curado (calor emitido durante la polimerización) de cianoacrilatos se ha descrito en US 6,010,714. Los materiales de cambio de fase como Acronals® (BASF) y las ceras son también adecuados. Los CAs sólidos que son también susceptibles a la co-polimerización con CAs y especialmente a la co-polimerización fotoinducida también pueden emplearse de forma ventajosa en este contexto si tienen puntos de fusión dentro del rango de exotermia prevista de curado. El CA de octadecilo (CA de estearilo) es un ejemplo particular con un punto de fusión de <40° C, por lo tanto la naturaleza estructural de los monómeros *per se* también permite la regulación de la exotermia del curado.

15 El control de la exotermia del curado puede ser deseable en aplicaciones en las que las composiciones fotocurables están en contacto con tejido vivo humano o animal como, por ejemplo, en esmaltes de uñas o recubrimientos de base para esmaltes de uñas, o en vendajes médicos para uso veterinario o humano.

20 La dureza de la formulación curada puede ser regulada mediante la adición de plastificantes a la composición de la invención.

25 En aplicaciones específicas, por lo tanto, la composición puede comprender además un agente plastificante. Los plastificantes adecuados para uso en composiciones que contienen cianoacrilatos se describen en la solicitud de patente internacional WO-A-2010/046412. Entre ellos se pueden mencionar: acetatos como triacetina; ftalatos, como ftalato de dioctilo; trimelitados como trimelitato de trioctilo; adipatos como adipato de dimetilo; y benzoatos como dibenzoato de dietilenglicol.

30 Los plastificantes para ser usados en la composición polimerizable de la invención se seleccionan del grupo que consiste en ésteres de ácidos carboxílicos C₂-C₄ con alcoholes de alquilo C₂-C₅ que tienen 2-4 grupos hidroxilo, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, o pentaeritrol, opcionalmente etoxilados, preferiblemente de acetatos de alcoholes de alquilo C₂-C₅ que tienen 2-4 grupos hidroxilo, opcionalmente etoxilados, y más preferiblemente de acetatos de alcoholes de alquilo C₂-C₃ que tienen 2-3 grupos hidroxilo, tales como, por ejemplo, triacetato de glicerina o diacetato de etilenglicol.

35 Preferiblemente, el agente plastificante se selecciona entre triacetina y acetato de etilenglicol. Estos plastificantes están disponibles comercialmente, por ejemplo, a través de la empresa Oleon Chemicals (Países Bajos).

40 En el caso de estar presente, el agente plastificante está generalmente presente en un porcentaje comprendido entre el 10% y el 20% en peso, preferiblemente entre el 15% y el 18% en peso, en relación al peso total de la composición.

La suavidad se puede considerar una propiedad de bloque, por ejemplo, una silicona curada es suave. Sin embargo suave al tacto también está dentro del alcance de la definición de "suave". Los revestimientos hápticos, por ejemplo, son suaves al tacto y confieren una sensación aterciopelada y se aplican normalmente sobre superficies con mucho contacto con la mano, por ejemplo, instrumentos de escritura, volantes de automóviles, embalajes especializados para regalos, y similares. Si están presentes, dichos aditivos se formulan preferiblemente en el intervalo 5-10% en peso.

Se entenderá que la naturaleza estructural de los monómeros *per se* permite la regulación de propiedades tales como la dureza. Así, los materiales que curan con altas transiciones vítreas en sus polímeros tienen un aspecto vítreo y duro, el polímero CA de metilo tiene una transición vítrea particularmente alta (>160° C 1Hz, DMTA). Además, la reticulación y la inclusión de sistemas aromáticos, especialmente agentes reticulantes de tipo bisfenol-A, por ejemplo, del tipo dimetacrilatos, permite la regulación de la dureza y la obtención de propiedades vítreas que puedan resistir la abrasión o el rayado y tienen aplicación en recubrimientos. Dependiendo del grado de dureza requerido dichos materiales pueden estar presentes en el intervalo de 5-10% en peso.

La composición puede incluir modificadores del índice de refracción. La inclusión de átomos de flúor en CAs, por ejemplo, reduce el índice de refracción y los materiales de esta naturaleza pueden ser utilizados como recubrimientos para fibras ópticas para favorecer el confinamiento de las de señales ópticas propagadas en núcleos de fibra de índice de refracción más alto ('ThreeBond Technical New 34, 20 de junio de 1991, Three Bond Co. Ltd, Tokio 193-8533, Japón).

La inclusión de ciertas siliconas, metales y heteroátomos en componentes de la formulación actúa para aumentar el índice de refracción por ejemplo, los metacrilatos descritos en la patente US 6,794,471. Por lo general, la formulación con materiales que contienen silicona requiere el uso de CAs hidrófobos.

Un índice de refracción alto afecta a la reflectividad y brillo de los recubrimientos. La coincidencia del índice de refracción entre revestimientos y sustratos también afecta a la reflectividad y el brillo. Dependiendo de la aplicación y del tipo de material, dichos materiales pueden estar presentes en intervalos del 50-90% en peso.

La composición puede incluir además un promotor de la adhesión para vidrio, cerámica, porcelana, plásticos y/o metal, por ejemplo, compuestos de alcoxisilano, compuestos que contienen titanio como Kenrich KR 12, o ácidos aromáticos polisustituídos, como el ácido trimelítico.

Por lo general, el contenido del promotor de la adhesión en la composición de la invención está comprendido entre el 0,05% y el 0,1% en peso, preferiblemente entre el 0,06% y el 0,08% en peso.

Se entenderá que la naturaleza estructural de los monómeros *per se* también permite la regulación de dichas propiedades.

Uso de la composición

El uso de la composición adhesiva fotocurable para la preparación de películas y revestimientos por fotocurado de la composición también forma parte del objeto de la presente invención.

Las películas y revestimientos obtenidos por el curado de la composición son adecuados como revestimientos libres de adherencia, imprimación para revestimientos, revestimientos finos libres de adherencia, recubrimientos de base o recubrimientos de acabado en diferentes superficies, tales como, por ejemplo, paneles de madera, papel, cartón, vidrio, cuarzo, silicio, plásticos, acero inoxidable, fibra óptica, piel, cabello y uñas.

En el caso concreto de las lacas para uñas, la composición generalmente incluye agentes de control de la exotermia.

La composición se puede aplicar de forma pura o diluida por un disolvente para obtener películas delgadas con espesores de entre 5 μm y 500 μm .

Las composiciones de la presente invención presentan ventajas en el caso de la preparación de revestimientos delgados. En este caso, el problema de la inhibición del curado acrílico por el oxígeno se hace mayor y, en algunos casos, las resinas acrílicas curables por UV simplemente no curarán bajo la irradiación UV en películas muy delgadas.

El uso de la composición es muy amplio y puede aplicarse como revestimiento anti-huella en los muebles de cocina de acero inoxidable, como revestimientos 'hápticos', o suaves al tacto, en lápices y empuñaduras, recubrimientos hidrófobos en dispositivos electrónicos como pantallas, recubrimientos biocidas en superficies y dispositivos médicos, revestimientos de baja fricción en catéteres, recubrimientos con índice de refracción modificado, por ejemplo, índice de refracción menor que el índice de las fibras ópticas centrales, con el fin de reducir la pérdida de luz fuera de las fibras, suturas fotocurables, recubrimientos fotocurables que contienen medicamentos - por ejemplo, para tratar enfermedades prevalentes tales como infecciones por hongos en las uñas, y recubrimientos cosméticos tales como esmaltes de uñas e incluso los cabellos recubiertos de forma individual.

Si el uso está dirigido a un área grande, entonces es preferible el uso de monómeros inodoros de fórmula (V), tales como, por ejemplo, el cianoacrilato de 2-metoxietilo.

El experto en la materia puede diseñar la composición mediante la combinación de los monómeros polimerizables y mediante la adición de los componentes adecuados para obtener, por ejemplo, recubrimientos hápticos, hidrófobos, temporales o brillantes.

Pueden imaginarse muchas aplicaciones de recubrimientos, el curado libre de adherencia por sí solo ofrece enormes ventajas respecto a los actuales recubrimientos basados en acrilatos de curado por UV que requieren atmósfera de nitrógeno en 'hornos UV' especializados para lograr recubrimientos secos en cualquier sustrato, tal como madera, papel, cartón, etc. - por ejemplo, para los recubrimientos brillantes en revistas y libros.

El curado no inhibido por oxígeno, también llamado curado libre de adherencia, no sólo es ventajoso en la producción de películas y revestimientos fotocurados, sino también cuando se producen materiales curados en masa - por ejemplo, en los "rebordes" de partes unidas cuando el adhesivo en exceso sobresale de las

líneas de pegado y puede ser solidificado rápidamente a demanda, y también en la producción de resinas curadas en masa, por etapas o en continuo, tales como las utilizadas en 3DP o CLIP como se mencionó anteriormente.

- 5 La composición adhesiva fotocurable es adecuada para el curado en masa, o como adhesivo o sellador aplicado a las partes a unir o sellar y para formar objetos en bloque o monolitos por fotocurado. Por lo tanto, el uso de la composición adhesiva fotocurable de la invención para el curado en masa para formar partes unidas por adhesivo y objetos en bloque y monolitos por fotocurado también forma parte del objeto de la presente invención.

10

Envase

El envase que comprende la composición adhesiva fotocurable de la invención forma parte del objeto de la presente invención. El envase está protegido de la luz de longitudes de onda entre 300 nm y 750 nm.

- 15 Las composiciones sensibles a la luz, especialmente las composiciones sensibles a la luz visible, obviamente requieren protección frente a las longitudes de onda de la luz que estimulan la descomposición del sistema fotoiniciador que contienen. La protección frente a longitudes de onda entre 750 nm y aproximadamente 300 nm es suficiente para proteger las formulaciones. Las composiciones de CA o metiliden malonato *per se*, requieren plásticos de alta calidad, pureza, y de baja energía superficial, tales como HDPE.
- 20

Los CAs fotocurables, por tanto, preferiblemente requieren protección frente a la luz para prolongar su estabilidad durante el almacenamiento tanto en condiciones de luz como de oscuridad. La protección frente a la luz puede obtenerse con láminas retráctiladas bloqueantes de la luz envolviendo el envase habitual del CA, independientemente de su tamaño, o mediante sistemas de co-extrusión, donde sólo el plástico que no está en contacto con el CA contiene componentes para bloquear la luz, tales como bloqueadores de UV y o pigmentos a base de carbono, por ejemplo. Estos últimos son conocidos en el estado de la técnica actual y son artículos comerciales. La protección frente a la luz también es importante para su uso, por ejemplo, en envases más pequeños, tales como botellas, se prefieren tapas y boquillas protegidas frente a la luz. En los sistemas donde se utilizan grandes envases mediante la dispensación bajo presión a través de tubos, entonces los tubos de alimentación al cabezal de dispensación deben estar protegidos frente a la luz. Las latas de aluminio también pueden ser utilizadas para almacenar los productos de la invención. Dicha lata puede requerir una capa interna de barrera.

25

30

- 35 En determinados casos, puede ser necesario utilizar envases de vidrio para los CAs sensibles a la luz, por ejemplo, para fines de marketing para promover productos con un atractivo en cosmética (por ejemplo, esmaltes de uñas). El vidrio normal es una superficie reactiva conocida por desestabilizar los CAs, sin embargo, puede utilizarse vidrio pasivado o revestido internamente. La pasivación se puede lograr mediante el tratamiento con ácido o mediante capas de barrera tales como revestimientos de parileno que actúan como una barrera entre el vidrio y el CA y se depositan fácilmente mediante técnicas de vapor bien conocidas y dicho revestimiento se ofrece como un servicio. Obviamente, las botellas de vidrio también deberán oscurecer la luz y proteger los contenidos sensibles a la luz y cualquier pincel incluido en tales botellas, por ejemplo, para los esmaltes de uñas, debe ser compatible con el contenido y éstos son bien conocidos en el estado de la técnica y están disponibles comercialmente.
- 40

En una realización preferida, el envase protegido frente a la luz comprende la composición fotocurable de la invención e integra un medio para iluminar la composición una vez dispensada para promover el fotocurado de la composición. Dicho envase puede denominarse envase o embalaje "activo" y se define a continuación.

Así, en la realización preferida el envase protegido frente a la luz comprende adicionalmente:

- a) un diodo emisor de luz (LED) que emite a una longitud de onda e intensidad adecuados para promover el fotocurado de la composición curable una vez que se enciende mediante conexiones hechas a una batería o baterías,
- b) una batería o baterías de voltaje suficiente para alimentar el LED,
- c) un interruptor para activar el LED para promover el fotocurado de la composición curable,
- d) una boquilla de protección frente a la luz para permitir la dispensación precisa de la composición curable y para perforar inicialmente el tubo comprimible,
- e) un tapón para cerrar la boquilla cuando no se dispensa el producto, y opcionalmente
- f) una carcasa con paneles laterales flexibles, y opcionalmente
- g) un envase secundario, como un envase blíster para mostrar el producto.

Más preferiblemente, el envase comprende una carcasa con paneles laterales flexibles, y aún más preferiblemente, el envase comprende un envase secundario tal como en envase blíster para mostrar el producto.

La longitud de onda adecuada de la luz es desde 350 nm hasta 490 nm, preferiblemente entre 365 nm y 465 nm, y más preferiblemente entre 400 nm y 410 nm, y la intensidad de la luz es desde 20 mW/cm² hasta 150mW/cm², preferiblemente entre 40 mW/cm² y 90 mW/cm², y más preferiblemente 70 mW/cm².

Un envase, embalaje o dispositivo activo se define aquí como uno que permite al usuario final dispensar la composición fotocurable contenida dentro del envase en una primera etapa, luego, en una segunda etapa, activar o promover el "curado bajo demanda" de la composición sensible a la luz dispensada iluminando con luz de una fuente que está integrada en el mismo envase. La fuente de luz puede estar permanentemente integrada en el envase, o de otra manera. El envase o dispositivo y su función se describen más detalladamente con referencia a las Figuras 2-4. La ventaja de asociar los medios de curado con el envase que contiene la composición curable es la conveniencia para el usuario final, ya que en cada ocasión en la que se va a utilizar la composición, una fuente de luz apropiada está fácilmente accesible.

La Figura 2 ilustra esquemáticamente la carcasa exterior de un envase activo adecuado para ser utilizado con la composición inventiva. Comprende una carcasa de plástico 1 y un tapón 2, éste último incluyendo una boquilla 3. La carcasa exterior está compuesta preferiblemente por dos medias carcasas que se presionan mutuamente a lo largo de su eje longitudinal para ensamblar la carcasa del envase 1. La junta longitudinal del envase opcionalmente puede estar soldada ultrasónicamente. Un diodo emisor de luz 4 (LED) se encuentra en la base del envase. La base de la carcasa tiene un receso definido por el borde 5 para permitir que el dispositivo se mantenga de pie sin que el LED, que puede sobresalir ligeramente de la base, toque la superficie en la que se puede colocar el envase. Opcionalmente, el envase puede

estabilizarse adicionalmente para poder mantenerse en posición vertical mediante elementos adicionales moldeados tales como las aletas 6 que se proyectan hacia afuera como se muestra en las Figuras. La carcasa exterior tiene preferiblemente unos paneles laterales incrustados flexibles 7.

5 La Figura 3 ilustra esquemáticamente una vista interna de una mitad de la carcasa del envase o dispositivo. Este último contiene un tubo comprimible interno 8 y muestra una vista posterior de uno de los paneles laterales flexibles incrustados 7 y el LED 4 con conexiones 9 dirigidas a la batería 10. También se muestra la boquilla 3 que preferiblemente está protegida frente a la luz y que se une al cuello roscado, 11 en la Figura 2, del tubo que sobresale de la carcasa en el extremo proximal. Un tapón protege la boquilla cuando la dispensación no es requerida.

10 La Figura 4 ilustra esquemáticamente cómo se usa el envase activo. En una primera etapa, Figura 4(a), un usuario puede dispensar la composición fotocurable apretando los paneles laterales que a su vez aprietan el tubo interior para motivar a la composición a salir o dispensarse. En una segunda etapa, Figura 4(b), un usuario puede curar la composición sensible a la luz activando el LED mediante un botón o interruptor comprimible incrustado, 12 Figura 2, en el exterior del mismo dispositivo utilizado para dispensar la composición. La radiación emitida por el LED es de intensidad suficiente y opera a las longitudes de onda apropiadas y durante el tiempo suficiente para promover el curado de la composición dispensada.

20 La carcasa exterior se puede preparar por moldeo por inyección, por ejemplo. Para lograr la rigidez necesaria para un envase robusto, primero se moldea por inyección un marco de polipropileno. Luego, los marcos moldeados se introducen en un segundo molde para permitir que los paneles laterales flexibles se moldeen por inyección a partir de un material elastómero termoplástico tal como poliuretanos termoplásticos (TPU). De manera similar, se puede hacer una pequeña área comprimible para el interruptor. El tapón del envase también se moldea a partir de polipropileno y preferiblemente puede tener un elastómero termoplástico sobremoldeado para proporcionar un agarre adicional.

30 Idealmente, la longitud de onda de la luz emitida por el LED debe combinarse fuertemente con la absorción de la composición fotocurable y ser lo más económica posible para proporcionar el máximo valor al usuario. Un LED preferido opera a 395-400 nm con una corriente de accionamiento de 20 mA disponible a partir de Shenzhen Chanzon Tech Co. Ltd., y se vende con cables o patas largos ya conectados, siendo el tramo del ánodo más largo que el del cátodo. Dichos LED están disponibles en varias formas, por ejemplo, los llamados de cúpula, plano, "sombbrero de paja" que permiten un grado de enfoque o una reducción en el tamaño o perfil total. Se puede usar cualquiera de estos tipos en el envase activo. Una forma preferida es de cúpula que permite enfocar. El tamaño del LED condiciona en parte, los requisitos del tamaño de la cavidad dentro del envase para contener el LED y la batería o baterías que lo accionan. El LED se inserta a presión en un orificio semicircular que lo sostiene en la parte inferior de la carcasa del envase y en una orientación que permite que un cable de contacto se ubique en un elemento moldeado (no se muestra para mayor claridad) en una mitad de la carcasa que luego dicta automáticamente que la alineación del segundo cable del LED esté en una posición coincidente con el interruptor que se encuentra en la otra mitad de la carcasa del envase. Por lo tanto, el LED tiene un contacto conectado permanentemente a un polo de la batería/baterías por medios de contacto mecánico mediante el uso de elementos moldeados en la carcasa que obligan al cable del LED a tocar siempre el polo de la batería. Los medios de contacto mecánico son preferibles para facilitar el ensamblaje de envases activos en producción en masa, ya que se evita la

5 soldadura o la conexión física. El segundo contacto del LED no está conectado al polo opuesto de la batería o las baterías, pero se mantiene cerca de él, por lo que puede hacer contacto fácilmente cuando se presiona mecánicamente sobre la batería al activar el interruptor cuando se desea activar el LED. Preferiblemente, el usuario final hace el contacto antes mencionado presionando un botón compresible incrustado apropiado, sin embargo, también es adecuado un simple interruptor deslizante en el exterior del envase que empuje el cable de contacto libre directamente sobre el polo anteriormente desconectado de la batería/baterías.

10 Baterías adecuadas para el envase activo pueden ser de cualquier tipo, por ejemplo, de tipo alcalino o de iones de litio. Se pueden combinar para lograr el voltaje adecuado para accionar los LED. Un tipo preferido es de ion de litio CR1220 debido a su pequeño tamaño (aproximadamente 12,5 mm de diámetro y 2 mm de grosor) -- dos de estas baterías suministran algo más de 6 V, lo que es preferible para proporcionar la potencia necesaria para accionar el LED mencionado anteriormente para promover el curado de la composición inventiva. La batería/baterías también se mantienen en posición permanente mediante elementos moldeados en la carcasa. Las baterías están disponibles a través de muchos proveedores, como
15 Green Electronics, China.

La composición curable está contenida dentro de un tubo comprimible dentro de la carcasa. El tubo puede estar hecho de cualquier material que sea compatible con la composición que contiene. Preferiblemente, el tubo está hecho de aluminio que puede estar especialmente recubierto en el interior o puede estar sin recubrir. Dichos tubos son ampliamente conocidos en el arte del envasado de CA y están disponibles en
20 Wys s.l., Barcelona. El extremo proximal del tubo comprimible tiene una base roscada que se cierra con un panel delgado de aluminio que puede perforarse introduciendo la pieza de la boquilla cuando se dispensa la composición por primera vez. El tubo se llena desde el extremo distal (13 en la Figura 3) que posteriormente se pliega mediante múltiples pliegues para aplanar el extremo del tubo y sellarlo. Para permitir que el tubo de aluminio interior se recupere después de apretarlo, puede contener preferiblemente un manguito de inserción cilíndrico de plástico que es ligeramente más corto en longitud que el tubo cuando está plegado y tiene un diámetro ligeramente más pequeño que el del tubo. El inserto de plástico puede estar hecho de polietileno de alta densidad (HDPE) compatible con CA y puede tener una pared sólida continua o una pared con aberturas o una estructura de malla o resorte. Tales insertos se han descrito, por
25 ejemplo, en la solicitud de patente europea EP-A-0210052 y en la patente estadounidense US 9,038,857.
30

El tubo comprimible, lleno y plegado se inserta en un orificio semicircular en una mitad de la carcasa moldeada con la base roscada del cuello en el extremo de la carcasa opuesta al LED. La carcasa se habrá preparado previamente ensamblando el LED y la batería/baterías en la mitad de la parte moldeada. La
35 carcasa del envase se completa ensamblando la segunda mitad de la carcasa de tal manera que el interruptor compresible esté alineado por encima del cable normalmente sin contacto (posición "off") del LED subyacente para permitir que el cable entre en contacto con la batería/baterías cuando se desee (posición "on").

40 La boquilla protegida frente a la luz ya está integrada en el tapón y este conjunto no está conectado al cuerpo del dispositivo, sino que se mantiene cerca del cuerpo del dispositivo en un envase de blíster. Al ensamblar el tapón enroscando el tapón-boquilla en la base roscada sobresaliente del tubo, se consigue que el extremo proximal del tubo se perfora, de manera que la composición fotocurable puede ser dispensada a continuación.

Se puede realizar un envase alternativo adecuado para la invención mediante la modificación del envase pasivo descrito del tipo descrito en la patente estadounidense US 9,038,857 a un envase activo mediante la incorporación de un LED y una batería en una carcasa extendida de dicho envase.

5

También se conoce en el estado de la técnica el dispositivo de dosificación descrito en la patente estadounidense US 9,022,256 para un material fotocurable que comprende un contenedor compresible para contener un material fotocurable y una disposición LED-batería-interruptor para efectuar el curado del material una vez dispensado. La composición curable de la presente invención se puede usar en un dispositivo de este tipo siempre que el material del contenedor sea compatible con la composición.

10

El envase activo permite al usuario dispensar y usar la composición curable simplemente como un adhesivo instantáneo, o usar la composición como un adhesivo instantáneo que puede ser curado adicionalmente por la luz cuando se usa el mismo dispositivo dispensador para promover el fotocurado por medio de la radiación de un LED iluminado dirigida hacia la composición dispensada.

15

El envase activo puede diseñarse de formas atractivas y ergonómicas para facilitar su uso y promover el atractivo del marketing.

20

El envase activo tiene la ventaja de que garantiza que la fuente de luz apropiada necesaria para promover el fotocurado de la composición curable siempre esté a mano si se requiere la opción de fotocurar el adhesivo instantáneo. La composición curable también funciona como un adhesivo instantáneo sin fotocurado y, por supuesto, también puede fotocurarse con una fuente de luz independiente con salida adecuada. El envase activo tiene ventajas en aplicaciones para consumidores, industriales, cosméticas y médicas. Por ejemplo, la composición curable dispensada puede extenderse y curarse para proporcionar un recubrimiento para uñas sin pegajosidad en aplicaciones cosméticas, de manera similar, una composición adhesiva apropiada puede fotocurarse después de aplicarse sobre una herida abierta para actuar como un hemostático o una unión sin suturas en aplicaciones médicas si la composición es un cianoacrilato de calidad médica curable que despliega el innovador sistema de fotoiniciación. Además, el consumidor que usa dicho envase activo, puede curar a demanda cualquier exceso de adhesivo instantáneo que exuda de una parte unida y que de lo contrario presentaría una molestia siempre que se use la composición curable.

25

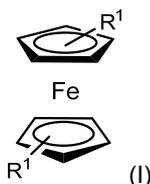
30

La invención comprende las siguientes realizaciones:

35

1.- Una composición adhesiva fotocurable que comprende:

- 1) un sistema fotoiniciador seleccionado entre
 - a) una combinación de un compuesto de ferroceno de fórmula (I)

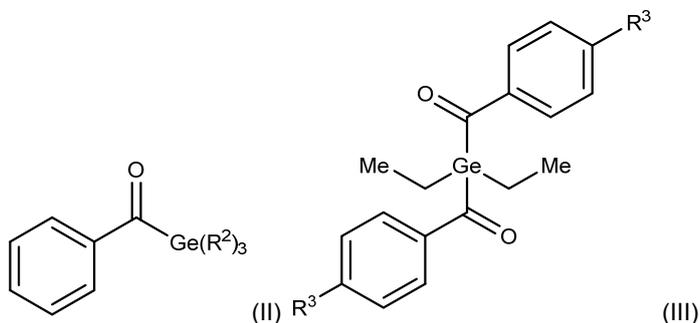


40

en donde

R¹ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄;

uno o más grupos R¹ están presentes en uno o ambos de los anillos de ciclopentadienilo, y compuestos de acilgermanio seleccionados entre compuestos de fórmula (II) o (III):



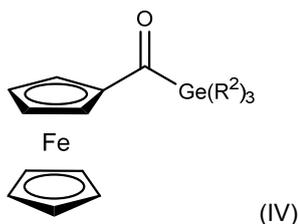
5

en donde

R² es metilo o fenilo, y

R³ es hidrógeno o metoxilo, y

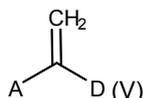
b) un compuesto de acilgermanio de fórmula (IV)



10

en donde R² es como se ha definido anteriormente, opcionalmente combinado con un fotoiniciador de radicales,

2) al menos un compuesto de fórmula (V)



15

en donde

A se selecciona del grupo que consiste en CN, CO₂Me y CO₂Et, y

cuando A es CO₂Me, D es CO₂Me;

cuando A es CO₂Et, D es CO₂CH₂CO₂Et;

cuando A es CO₂Et, D es CO₂Et; y

20

cuando A es CN, D es un resto de éster carboxílico CO₂R⁴,

en donde

R⁴ se selecciona del grupo que consiste en: cadena alquílica C₁-C₁₈ lineal o ramificada,

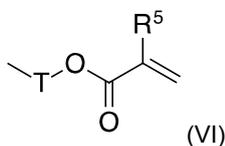
cadena alquílica C₁-C₃ trimetilsililada terminalmente, los parcialmente fluorados -CH₂CF₃,

-CH₂CF₂CF₃, -CH₂(CF₂)₂H, -CH₂(CF₂)₄H, -CH(CF₃)CH₃, alilo, propargilo, ciclohexilo,

25

ciclohexenilo, metilciclohexilo, metilciclohexenilo, etilciclohexilo, etilciclohexenilo, furfurilo,

feniletilo, fenoxietilo, un resto de éster acrílico de fórmula (VI):

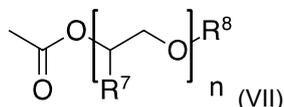


en donde

ES 2 759 333 T3

T es: $(\text{CH}_2)_z$, en donde el valor de z está comprendido entre 2 y 12 ambos incluidos, o una cadena alquílica ramificada $\text{C}_3\text{-C}_{12}$, preferiblemente $\text{C}_3\text{-C}_8$, y más preferiblemente $\text{C}_3\text{-C}_6$, ciclohexilo; bisfenilo, bisfenol, y R^5 es H, Me, CN o CO_2R^6 , en donde R^6 es un grupo metilo o etilo;

5 un grupo de fórmula (VII)



en donde

R^7 se selecciona del grupo que consiste en H y Me, R^8 se selecciona del grupo que consiste en $\text{Si}(\text{Me}_3)_3$, y una cadena alquílica $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificada, y el valor de n está comprendido entre 1 y 3 ambos incluidos, y

10

3) al menos un compuesto estabilizante ácido seleccionado del grupo de ácidos de Lewis.

2.- Una composición según la realización 1, caracterizada porque el sistema fotoiniciador consiste en una combinación de un compuesto de ferroceno de fórmula (I) y un compuesto de acilgermanio de fórmula (II) o (III).

15

3.- Una composición según la realización 2, caracterizada porque en el compuesto de ferroceno de fórmula (I) R^1 se selecciona entre hidrógeno, y anillos de ciclopentilo mono- o disustituidos con cadenas de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$.

20

4.- Una composición según la realización 3, caracterizada porque en el compuesto de ferroceno de fórmula (I) R^1 es hidrógeno.

25

5.- Una composición según cualquiera de las realizaciones 1 a 4, caracterizada porque el compuesto de acilgermanio es un compuesto de fórmula (III).

6.- Una composición según la realización 5, caracterizada porque en el compuesto de fórmula (III) R^3 es metoxilo.

30

7.- Una composición según cualquiera de las realizaciones 1 a 6, caracterizada porque el intervalo de concentración para el compuesto de fórmula (I) en la composición es de entre 50 y 500 ppm en peso.

35

8.- Una composición según cualquiera de las realizaciones 1 a 7, caracterizada porque la concentración del compuesto de acilgermanio de fórmula (II) o (III) está en el intervalo de 50 a 6000 ppm en peso en la formulación.

9.- Una composición según la realización 1, caracterizada porque el sistema fotoiniciador es un compuesto de acilgermanio de fórmula (IV).

40

10.- Una composición según la realización 9, caracterizada porque el compuesto de acilgermanio de fórmula (IV) se combina con un fotoiniciador de radicales.

- 11.- Una composición según la realización 10, caracterizada porque el fotoiniciador de radicales es un fotoiniciador del tipo escisión alfa.
- 12.- Una composición según la realización 10, caracterizada porque el fotoiniciador del tipo escisión alfa se selecciona entre los éteres de benzoína, dialcoxi acetofenonas, benzoína, glioxilato de metilfenilo, bencildimetilcetal, 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, benzofenonas sustituidas, y un compuesto de estructura (II) o (III).
- 13.- Una composición según cualquiera de las realizaciones 1 a 12, caracterizada porque en el compuesto de fórmula (V) A es el grupo CN y D es un grupo éster carboxílico CO_2R^4 .
- 14.- Una composición según la realización 13, caracterizada porque R^4 es una cadena alquílica $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ lineal o ramificada.
- 15.- Una composición según la realización 13, caracterizada porque R^4 es un grupo de fórmula (VI), en donde T es: $(\text{CH}_2)_z$, en donde el valor de z está entre 2 y 12 ambos incluidos, o una cadena alquílica ramificada $\text{C}_3\text{-C}_{12}$, preferiblemente $\text{C}_3\text{-C}_8$, y más preferiblemente $\text{C}_3\text{-C}_6$, ciclohexilo; bisfenilo, bisfenol, y R^5 es H, Me, CN o CO_2R^6 , en donde R^6 es un grupo metilo o etilo.
- 16.- Una composición según la realización 13, caracterizada porque R^4 es un grupo de fórmula (VII), en donde R^7 se selecciona del grupo que consiste en H y Me, R^8 se selecciona entre una cadena alquílica $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificada, y n está entre 1 y 3.
- 17.- Una composición según la cualquiera de las realizaciones 1 a 16, caracterizada porque la composición comprende además al menos un compuesto de acrilato seleccionado de un grupo que comprende un compuesto de fórmula (V), en donde A es H o metilo, y D es un ácido carboxílico o un resto éster carboxilo de fórmula CO_2R^4 , tal como se ha definido anteriormente, y un acrilato polifuncional seleccionado entre diacrilato de butanodiol, dimetacrilato de butanodiol, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA), tetraacrilato de pentaeritritol (PETA), tetrametacrilato de pentaeritritol (PETMA), pentaacrilato de dipentaeritritol, hexaacrilato de dipentaeritritol, y penta-/hexaacrilato de dipentaeritritol.
- 18.- Una composición según la cualquiera de las realizaciones 1 a 17, caracterizada porque el agente estabilizante ácido se selecciona del grupo que consiste en trifluoruro de boro, complejo eterato de trifluoruro de boro, dihidrato de trifluoruro de boro, triflato de trimetilsililo, dióxido de azufre, y sus mezclas.
- 19.- Una composición según la realización 18, caracterizada porque el agente estabilizante ácido es complejo eterato de trifluoruro de boro.
- 20.- Una composición según la cualquiera de las realizaciones 1 a 19, caracterizada porque adicionalmente contiene espesantes, cargas no-reactivas, disolventes, agentes tixotrópicos, agentes aceleradores, controladores de la exotermia durante el curado, plastificantes, modificadores del índice de refracción, promotores de adhesión, y mezclas de los mismos.

- 21.- Una composición según la realización 20, caracterizada porque contiene copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo o una mezcla del homopolímero polimetilmetacrilato y el copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo como espesante.
- 5
- 22.- Uso de la composición de cualquiera de las realizaciones 1 a 21 para la preparación de películas y revestimientos por fotocurado.
- 23.- Uso según la realización 22, caracterizado porque las películas y revestimientos son revestimientos libres de adherencia, imprimación para revestimientos, revestimientos finos libres de adherencia, recubrimientos de base o recubrimientos de acabado.
- 10
- 24.- Uso según la realización 22, caracterizado porque las películas o revestimientos se aplican sobre paneles de madera, papel, cartón, vidrio, cuarzo, silicio, plásticos, acero inoxidable, fibra óptica, piel, cabello y uñas.
- 15
- 25.- Uso de cualquiera de las realizaciones 1 a 21 para el curado en masa para formar partes unidas por adhesivo y objetos en bloque y monolitos por fotocurado.
- 20
- 26.- Uso según la realización 25 para el curado en masa para formar objetos en bloque o monolitos por fotocurado.
- 27.- Envase que comprende la composición de cualquiera de las realizaciones 1 a 21, que está protegido frente a la luz de longitudes de onda entre 300 nm y 750 nm.
- 25
- 28.- Envase según la realización 27, que comprende adicionalmente:
- a) un diodo emisor de luz (LED) que emite a una longitud de onda e intensidad adecuados para promover el fotocurado de la composición curable una vez que se enciende mediante conexiones hechas a una batería o baterías,
 - 30 b) una batería o baterías de voltaje suficiente para alimentar el LED,
 - c) un interruptor para activar el LED para promover el fotocurado de la composición curable,
 - d) una boquilla de protección frente a la luz para permitir la dispensación precisa de la composición curable y para perforar inicialmente el tubo comprimible,
 - e) un tapón para cerrar la boquilla cuando no se dispensa el producto,
 - 35 y opcionalmente
 - f) una carcasa con paneles laterales flexibles, y opcionalmente
 - g) un envase secundario, como un envase blíster para mostrar el producto.
- 40 A continuación, se proporcionan varios ejemplos de la invención con fines ilustrativos y que se entiende que no son limitantes.

Ejemplos

Formulaciones

Las composiciones de CA sensibles a la luz se formularon mezclando especies de metaloceno y de germanio a temperatura ambiente en botellas de polietileno de alta densidad (HDPE) opacas y protegidas frente a la luz. Se utilizaron soluciones madre y diluciones para asegurar la exactitud de la transferencia de cualquier especie utilizada en bajas concentraciones. En los Ejemplos el término "especies de ferroceno" se refiere a ferroceno (Sigma Aldrich Co.), junto con cualquier forma oxidada de ferroceno menor inadvertida. Cuando estaban presentes como componentes individuales, el ferroceno se utilizó a una concentración de 200 ppm y las especies de germanio conocidas como Ivocerin™ (Synthon Chemicals GmbH & Co. KG) a una concentración de 1000 ppm a menos que se indique lo contrario. Los monómeros de CA ECA y MECA fueron obtenidos de Henkel Ireland Ltd. Los otros monómeros se sintetizaron de acuerdo con el método descrito en la literatura, por ejemplo, en la patente US 6,245,933, y los (ferrocenilacil)germanios, en particular el compuesto de fórmula (IV), en donde R³ = fenilo, se sintetizaron de acuerdo al método descrito en *Sharma et al.*, J. Organometallic Chem., 1991, 409, 321.

Fotocurado

Se extendieron gotas de la formulación líquida sobre portaobjetos de cristal para microscopio para formar una película líquida de aproximadamente 50-100 μm de grosor que fue sometida a fotocurado. Para examinar si las muestras se habían reticulado o no, se empleó un ensayo de solubilidad. Para ensayar la solubilidad las películas se prepararon sobre sustratos de polipropileno o PTFE, para que pudieran ser retiradas fácilmente como películas independientes de varios centímetros cuadrados de superficie. En los ensayos se utilizaron varias de estas películas para aumentar la cantidad de la muestra y aumentar la precisión del pesado. El grado de reticulación se calibró midiendo la cantidad de material insoluble después de secar hasta un peso constante, y se describe más adelante.

El curado por UV se efectuó utilizando una lámpara de UV (UVALOC® Loctite Corp) con una intensidad medida de 70 mW/cm² en el plano de la muestra y con una exposición cronometrada con precisión. La longitud de onda principal era de 365 nm. La luz visible se efectuó utilizando una serie de LEDs emisores de luz azul con una intensidad de 70 mW/cm² a 465 nm en el plano de la muestra y con una exposición cronometrada con precisión.

La fotosensibilidad se comprobó después de que las formulaciones alcanzaron la temperatura ambiente usando condiciones de irradiación estándar. Las formulaciones también se ensayaron como adhesivos instantáneos (es decir la curabilidad entre sustratos sin luz) y midiendo el tiempo de fijación sobre varios sustratos. También se realizó un análisis para determinar el contenido de ácido total antes y después del envejecimiento.

35

Ensayos de solubilidad de las muestras fotocuradas

Las películas fotocuradas se sumergieron en acetona durante 24 horas y después de transcurrido dicho tiempo las muestras se filtraron. La acetona se eliminó de los filtrados y cualquier residuo fue pesado de nuevo y a continuación re-disuelto y se sometió a análisis de RMN utilizando cloroformo deuterado o acetona como disolvente. Los polímeros en el filtrado debían ser no-reticulados, por ejemplo, típicamente a partir de polímeros o copolímeros lineales. Cualquier fracción insoluble en acetona fue también pesada después del secado. Posteriormente, las películas secas insolubles en acetona fueron sometidas a dimetil sulfóxido deuterado (d₆-DMSO) caliente como disolvente en un intento de re-disolverlas usando condiciones más agresivas. En algunos casos se produjo la disolución o la disolución parcial y se registraron de nuevo

espectros de RMN. No se realizó ningún análisis más en aquellas partes de las películas fotocuradas que eran totalmente insolubles en cualquier disolvente.

Ejemplo Comparativo 1: Ensayo del comportamiento de fotocurado de diferentes monómeros CA y acrílicos en presencia de un fotoiniciador de radicales

5

Las composiciones se prepararon mezclando el 99,98% en peso de un monómero específico, 62,8 ppm de $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ como estabilizante ácido y el 0,1% o el 1% en peso de Ivocerin™, un iniciador de radicales libres de acilgermanio sensible tanto a las longitudes de onda de luz UV como visible, como se muestra en la Tabla I más abajo.

10

Los monómeros ensayados fueron: MECA, 2-cianoacrilato de metoxietilo (compuesto de estructura VIII); ECA, 2-cianoacrilato de etilo (compuesto de estructura IX); y TMPTA, triacrilato de trimetilolpropano, (compuesto de estructura X).

15

Se extendieron gotas de estas composiciones sobre portaobjetos de microscopio para formar una película líquida de aproximadamente 100 micras de grosor, la cual se expuso a luz UV de intensidad de 70 mW/cm², de longitud de onda de 365 nm. De manera similar se irradió con luz visible de 70 mW/cm² y de longitud de onda de 465 nm durante períodos de entre 3 segundos a minutos.

TABLA I

Ejemplo Comparativo	Monómero	Fotoiniciador de radicales (%)	Fotocurado Luz UV
1A	MECA	0,1	No, incluso tras 60"
1B	ECA	0,1	No, incluso tras 60"
1C	MECA	1,0	Si, amarillo tras 60" mínimo
1D	ECA	1,0	Si, amarillo tras 60" mínimo
1E	TMPTA	0,1	Si tras 3"

20

No se observó fotocurado en los Ejemplos 1A o 1B. El fotocurado se llevó a cabo en condiciones más forzadas en los Ejemplos 1C y 1D, usando luz UV a la intensidad indicada a altas concentraciones de fotoiniciador (~ 1,0% en peso) y con exposición prolongada (~ 60 segundos). Bajo tales condiciones las películas curadas retuvieron algo de color amarillo.

25

El ejemplo 1D, que incluye un monómero acrilato, TMPTA, proporcionó un curado eficaz después de 3 segundos bajo las dos condiciones de iluminación.

30

Este ejemplo muestra que Ivocerin™, cuando se utiliza solo a bajas concentraciones, no es un fotoiniciador práctico para la polimerización de CA, pero es un fotoiniciador muy eficaz para la polimerización por radicales libres de monómeros acrílicos, como se esperaba.

Los resultados para el fotocurado por la luz visible siguieron la misma tendencia que en la Tabla 1.

Ejemplo 1: Ensayo del comportamiento de fotocurado de monómeros CA y acrílicos en presencia de ferroceno y un fotoiniciador de radicales

- Se prepararon las composiciones de la 1.1 a la 1.7 mezclando el 99,87% en peso de un monómero, 62,8 ppm de BF₃.Et₂O como estabilizante ácido, 200 ppm de ferroceno y el 0,1% en peso de Ivocerin™. Las composiciones de la 1.8 a la 1.11 se prepararon mezclando los monómeros, 62,8 ppm de BF₃.Et₂O como estabilizante ácido, 200 ppm de ferroceno y el 0,5% en peso de Ivocerin™ como se muestra en la Tabla II más abajo. En las mezclas, la cantidad del monómero 2 era del 5% en peso, del monómero 3 era del 5% en peso, y la cantidad del monómero 1 era del 94,87% o del 89,47% en peso, respectivamente.
- Los monómeros ensayados fueron: MECA, 2-cianoacrilato de metoxietilo; ECA, 2-cianoacrilato de etilo; TMPTA, triacrilato de trimetilolpropano, (compuesto de estructura X); cianoacrilato de butilo (compuesto de estructura XI); cianoacrilato de trimetilsililmetilo (compuesto de estructura XII); y CAA (compuesto de estructura XIII).
- Se extendieron gotas de estas composiciones sobre portaobjetos de microscopio para formar una película líquida de aproximadamente 100 micras de grosor, la cual se expuso a luz UV de intensidad de 70 mW/cm², de longitud de onda de 365 nm durante 3 segundos o incluso a tiempos de exposición de minutos. De manera similar se ensayó la irradiación con luz visible de 70 mW/cm² y longitud de onda de 465 nm durante períodos de 3 segundos.

20

TABLA II

Ejemplo	Monómero 1	Monómero 2	Monómero 3
1.1	MECA	-	-
1.2	ECA	-	-
1.3	BCA	-	-
1.4	XII	-	-
1.5	TMPTA	-	-
1.6	ECA	TMPTA	-
1.7	MECA	TMPTA	-
1.8	ECA	CAA (XIII)	-
1.9	MECA	CAA (XIII)	-
1.10	ECA	CAA	TMPTA
1.11	MECA	CAA	TMPTA

En todos los casos el fotocurado fue completo después de 3 segundos de irradiación y resultaron unas películas de excelente forma estructural. Es de destacar que al reemplazar el monómero de CA con un acrilato polifuncional TMPTA, no se notó ninguna diferencia perceptible; es decir, la presencia o ausencia

de ferroceno no supuso ninguna diferencia en la polimerización eficaz del triacrilato como se esperaba y a diferencia del caso en que se utiliza CA.

5 En todas las composiciones mencionadas anteriormente se produjo un fotocurado eficaz en 3 segundos en las condiciones de exposición indicadas cuando se ensayaron después de uno, dos y cuatro meses de almacenamiento a temperatura ambiente.

10 Como se muestra en los experimentos de control, las especies ferroceno utilizadas por sí solas con concentraciones idénticas tampoco permiten el fotocurado de los CAs, ni de TMPTA.

Ejemplo 2: Ensayo de las propiedades de las películas fotocuradas de CA y monómeros acrílicos en presencia de ferroceno y un fotoiniciador de radicales

15 Las composiciones se prepararon mezclando el 94,47% en peso del monómero 1, el 5% en peso del monómero 2, 62,8 ppm de BF₃.Et₂O como estabilizante ácido, 200 ppm de ferroceno y el 0,5% en peso de Ivocerin™, como se muestra en la Tabla III más abajo. En el caso de mezclas ternarias, la cantidad del monómero 2 era del 5% en peso, del monómero 3 era del 5% en peso, y la cantidad del monómero 1 era del 89,47% en peso.

20 Los monómeros ensayados fueron: MECA, 2-cianoacrilato de metoxietilo; ECA, 2-cianoacrilato de etilo; TMPTA, triacrilato de trimetilolpropano, (compuesto de estructura X); CAA (compuesto de estructura XIII); CA de funcionalidad dual, BisCA (compuesto de estructura XIV); CA híbrido y metacrilato CAMA (compuesto de estructura XV).

25 Se produjeron películas fotocuradas eficientes en 3 segundos bajo condiciones tanto luz UV como visible siguiendo el procedimiento experimental y las intensidades especificadas del Ejemplo 1. La película fotocurada se sumergió en 10 ml de acetona y se agitó en un vial tapado durante 24 hrs. El material insoluble se separó por filtración y se secó hasta peso constante.

TABLA III

Ejemplo	Monómero 1	Monómero 2	Monómero 3	Película insoluble (%)
2.1	MECA	BisCA (XIV)	-	97
2.2	MECA	CAA (XIII)	-	47
2.3	ECA	BisCA (XIV)	-	95
2.4	ECA	CAA (XIII)	-	92
2.5	MECA	CAMAC (XV)	-	97
2.6	MECA	BisCA	CAA	96
2.7	ECA	BisCA	CAA	85
2.9	MECA	BisCA	TMPTA	95
2.10	ECA	BisCA	TMPTA	90

ES 2 759 333 T3

2.11	MECA	CAA	TMPTA	80
2.12	ECA	CAA	TMPTA	70

La película fotocurada obtenida con la composición de monómeros del Ejemplo 2.1 mostró que el 97% de la original era insoluble.

- 5 Cuando se utilizaron los CA de funcionalidad dual con dos grupos funcionales diferentes (por ejemplo, una función CA y una función acrílica – los llamados 'híbridos') se obtuvieron películas parcialmente insolubles. Por lo tanto, en el Ejemplo 2.2, cuando el CAA (estructura XIII) está presente, el ensayo de solubilización con acetona proporcionó un 47% de material insoluble.
- 10 La sustitución de MECA por ECA en los ejemplos 2.3 y 2.4 resultó en un fotocurado eficiente. El material insoluble se separó por filtración y se secó hasta peso constante. El 95% del original era insoluble cuando estaba presente BisCA. Este ejemplo demuestra la foto co-polimerización y la reticulación y la modificación de las propiedades, por ejemplo en relación con el caso de sólo CAs monofuncionales. El ensayo de solubilización con acetona proporcionó el 92% de material insoluble cuando CAA sustituyó a BisCA.
- 15 En el Ejemplo 2.5, el BisCA del Ejemplo 2.1 fue reemplazado por CAMAC, que es un híbrido de un CA y un metacrilato de estructura XV. El 97% del original era insoluble.
- 20 Estos ejemplos, 2.1-2.5, demuestran la foto co-polimerización y una cierta reticulación y modificación de las propiedades, por ejemplo en relación a los casos con sólo CAs monofuncionales. En este último caso, cuando se utilizaron CAs monofuncionales solos, se obtuvieron películas solubles en acetona y no se observó ningún (0%) material insoluble. El híbrido solamente está presente a concentraciones relativamente bajas (5% en peso).
- 25 En el Ejemplo 2.6 están incluidos tanto el CA de funcionalidad dual como el BisCA (estructura XIV), y un CA híbrido es CAA (Fórmula XIII). El ensayo de solubilización con acetona proporcionó un 96% de material insoluble.
- 30 En el Ejemplo 2.7, el MECA fue sustituido por ECA. El ensayo de solubilización con acetona proporcionó un 96% de material insoluble.
- 35 Estos ejemplos, 2.6 y 2.7, demuestran la foto co-polimerización y la reticulación y la modificación de las propiedades, por ejemplo en relación a las formulaciones que contienen solamente CA monofuncionales, a pesar de que se trata de una formulación de tipo "todo CA". El híbrido sólo está presente a una concentración relativamente baja.
- 40 En el Ejemplo 2.8 se utilizó una mezcla ternaria de monómeros, MECA, TMPTA y BisCA. El ensayo de solubilización con acetona proporcionó un 95% de material insoluble. Este ejemplo demuestra la fotopolimerización de dos sistemas independientes (uno polyCA y uno poliacrilato), ambos con reticulaciones para producir sistemas de reticulación e interpenetrantes.

En el Ejemplo 2.9, el MECA fue sustituido por ECA. El ensayo de solubilización con acetona proporcionó un 90% de material insoluble. Este ejemplo demuestra la fotopolimerización de dos sistemas independientes, ambos con reticulaciones.

5 En el Ejemplo 2.10, la mezcla de monómeros comprende CA, CA híbrido (CAA, Fórmula XIII), y TMPTA. El ensayo de solubilización con acetona proporcionó un 80% de material insoluble. Este ejemplo demuestra fotopolimerización de dos sistemas interactuantes para producir redes con reticulaciones en base a la insolubilidad. Las mezclas de MECA monofuncional y TMPTA sin CAA foto copolimerizan para producir películas que son parcialmente solubles.

10

En el Ejemplo 2.11, el MECA del Ejemplo 2.10 fue sustituido por ECA. Resultaron películas fotocuradas eficientes. El ensayo de solubilización con acetona proporcionó un 70% de material insoluble. Este ejemplo demuestra fotopolimerización de dos sistemas interactuantes para producir redes.

15 En todos los casos anteriores, se podía utilizar luz UV o visible para llevar a cabo la fotopolimerización bajo las intensidades y longitudes de onda mencionadas anteriormente en el Ejemplo 1. Los datos de solubilidad que se muestran en el Ejemplo 2 se refieren a muestras fotopolimerizadas únicamente por luz UV.

La fracción soluble de las películas y la fracción insoluble de las mismas, una vez solubilizadas en d_6 -DMSO caliente, fueron sometidas a análisis de H^1 -RMN y proporcionaron información sobre la constitución del polímero obtenido después del fotocurado de las composiciones de la invención utilizando ferroceno y el fotoiniciador de radicales IvocerinTM descrito en dicho ejemplo.

20

Ejemplo 3: Envejecimiento acelerado de las composiciones

Se hizo una comparación del envejecimiento acelerado de formulaciones que contenían:

- 25 a) una especie de ferroceno – acilgermanio como sistema fotoiniciador para CA según la presente invención, y
- b) una especie de ferroceno – óxido de difenil-(2,4,6-trimetilbenzoi)fosfina (TPO) como sistema fotoiniciador para CA según el estado de la técnica actual
- en condiciones equivalentes.

30

Además, se realizaron experimentos de control con formulaciones que contenían TMPTA en lugar de CA y cualquiera de los dos sistemas anteriores. Las formulaciones se prepararon con la composición mostrada en el Ejemplo 1.1 usando MECA como monómero CA e intercambiando los fotoiniciadores en los ensayos comparativos. Los controles intercambiaron MECA por TMPTA como monómero con cada fotoiniciador para los ensayos comparativos.

35

El envejecimiento de las formulaciones se llevó a cabo en todos los casos en (i) viales de vidrio con tapón protegidos de la luz que habían sido pasivados mediante lavado con ácido, seguido de aclarado con agua y secado en horno, y (ii) exactamente lo mismo sin el tratamiento de pasivación. Las condiciones de envejecimiento expusieron las formulaciones a 82° C durante un período de 7 días en la oscuridad. Las muestras se revisaron visualmente, se comprobó la fotorrespuesta bajo las condiciones de irradiación UV equivalentes utilizadas en todos los casos, y se comprobó la adherencia instantánea en el caso de las muestras de CA.

40

La siguiente Tabla IV resume las composiciones y los resultados de envejecimiento:

TABLA IV

Ejemplo	Monómero 1	Sistema fotoiniciador	Envejecimiento
3.1	MECA	Especies de ferroceno – TPO	La muestra en el vial está totalmente polimerizada en masa y el ensayo subsiguiente de fotorrespuesta y respuesta de adherencia instantánea no fue posible tanto si el vial había sido o no previamente pasivado.
3.2	MECA	Especies de ferroceno – acilgermanio de estructura (III)	La muestra en el vial sigue siendo una muestra líquida de un fluido de baja viscosidad, fotopolimeriza en 3 segundos en una película seca al tacto y brillante, y une los sustratos limpios de acero dulce de ensayos de tracción en <10 seg, con independencia de si el vial había sido pasivado o no.
3.3	TMPTA	Especies de ferroceno – TPO	La muestra en el vial (pasivado o no) sigue siendo un líquido fluido que fotocura a una película brillante.
3.4	TMPTA	Especies de ferroceno – acilgermanio de estructura (III)	La muestra en el vial (pasivado o no) sigue siendo un líquido fluido que fotocura a una película brillante.

Los experimentos de control (3.3 y 3.4) con TMPTA indicaron que la integridad de los fotoiniciadores tanto de TPO como de acilgermanio no se ve comprometida en la presencia de especies de ferroceno a 82° C durante períodos prolongados, por lo que la inestabilidad observada en el experimento (3.1) en el caso de TPO es particular en un ambiente de CA. Sin embargo, el experimento equivalente, en condiciones equivalentes e incluso en un ambiente de CA presentado en el experimento (3.2) muestra la estabilidad, sensibilidad y funcionalidad de las composiciones de la invención.

5
10

Ejemplo 4: Revestimientos con composiciones fotocurables de CA

Revestimiento de panel de madera

Las formulaciones preparadas en el Ejemplo 1.1 (MECA como CA) y 1.2 (ECA como CA) se usaron para recubrir un gran panel de fibras de madera de dimensiones 5 cm x 20 cm que se había laminado con un papel decorativo de efecto de grano de madera. No se evidenció ningún olor de la formulación en base a MECA. Se utilizó una barra aplicadora descendente para depositar la película líquida de recubrimiento de una manera uniforme. El revestimiento de CA de aproximadamente 40 µm de espesor se curó bajo luz UV de intensidad de 70 mW/cm² y longitud de onda de 365 nm durante 3 segundos para producir un revestimiento uniforme, brillante y seco al tacto. De manera similar, la luz visible de intensidad de 70 mW/cm² y longitud de onda de 465 nm se utilizó para producir recubrimientos secos al tacto en <5 segundos. Se llevaron a cabo ensayos de adhesión sobre el revestimiento de acuerdo con ASTM 3359. No se produjo

15
20

ningún fallo (ningún desprendimiento de cuadrados aislados de 1 mm x 1 mm en un ensayo de pelado con cinta Scotch™) lo que indicaba un alto nivel de adhesión entre la formulación fotocurable y el sustrato.

5 En un experimento comparativo con una formulación comercial de acrilato para recubrimientos de curado con UV, el curado seco al tacto no se produjo después de la irradiación UV, incluso después de 30 segundos y cuando se recubrieron películas más delgadas con este material, no se produjo curado en absoluto bajo irradiación UV en condiciones ambientales del aire.

10 El mismo experimento se llevó a cabo después de diluir la formulación fotosensible de CA del Ejemplo 1.1 (MECA como CA) con acetato de etilo a una concentración del 50% y produjo una película mucho más delgada que 40 µm. La muestra fue curada bajo luz UV de intensidad de 70 mW/cm², longitud de onda de 365 nm durante 3 segundos para producir un revestimiento uniforme, brillante y seco al tacto. De manera similar, se utilizó luz visible de intensidad de 70 mW/cm² y longitud de onda de 465 nm. Se llevaron a cabo ensayos de adhesión en el revestimiento de acuerdo con ASTM 3359. No se produjo ningún fallo lo que
15 indicaba un alto nivel de adhesión entre la formulación fotocurable y el sustrato.

Recubrimiento de cristal

La formulación del Ejemplo 1.4 utilizando CA de Trimetilsililmetil en lugar de MECA se utilizó para recubrir una lámina de vidrio de dimensiones de 2 cm x 8 cm. No se evidenció ningún olor. La muestra fue curada
20 bajo luz UV de intensidad de 70 mW/cm², y longitud de onda de 365 nm durante 3 segundos para producir un revestimiento uniforme, brillante y seco al tacto. De manera similar, se utilizó luz visible de intensidad de 70 mW/cm² y longitud de onda de 465 nm. Las medidas del ángulo de contacto usando una gota de agua destilada demostraron que la muestra era de carácter hidrófobo (ángulo de la gota de agua de aproximadamente 68°) en relación a un experimento equivalente utilizando MECA en el que el ángulo de
25 contacto era 45°. Las medidas del ángulo de contacto se obtuvieron con el programa 'Golden Ratio '.

Recubrimiento de uñas

La formulación del Ejemplo 1.1 (MECA como CA) se aplicó con un pincel como un recubrimiento superior sobre una laca de uñas de color ('Big Apple Red', Gelcolor OPI) en la mano derecha de 3 jóvenes voluntarias
30 individuales. Las manos izquierdas fueron tratadas de la misma forma, excepto en que la capa superior era de un acrilato comercial de curado por UV (Gelcolor Top Coat, OPI). Los recubrimientos de CA se curaron con una "lámpara de esmalte de uñas" comercial (13W D'Orleac Professional Power) con LEDs azules, en 1 segundo. Las muestras de de acrilato UV requirieron 30 segundos para curar en las mismas condiciones y todavía no estaban libres de adherencia. No se experimentó exotermia durante la irradiación o el curado
35 de ninguna de las muestras en estas condiciones. Para la muestra de CA, se obtuvieron recubrimientos duraderos, de alto brillo, y libres de adherencia y permanecieron adheridos en excelentes condiciones a lo largo de la semana que duró la prueba, durante la cual las voluntarias expusieron sus manos al lavado y las condiciones normales de desgaste. Sin embargo, para el barniz de acrilato UV, la descamación de la capa superior se hizo evidente después de cierto tiempo, dependiendo del uso, y para el CA en las mismas
40 condiciones no se percibió descamado en absoluto.

Recubrimiento de la piel

Una formulación con la misma composición que en el Ejemplo 1.1 pero utilizando BCA de grado médico (estructura XI) en lugar de MECA o ECA se aplicó como una película líquida con un pincel directamente

sobre piel humana que tenía un corte reciente de poca importancia. La película de líquido se fotocuró en 3 segundos con luz visible para evitar el sangrado del corte.

Ejemplo 5: Pegado con composiciones fotocurables

5 Una carcasa acrílica moldeada del ensamblaje de un audífono se montó sobre el ensamblaje de una placa frontal de audífono que contiene los componentes electrónicos para el dispositivo. La formulación del Ejemplo 1.1 se dispensó en la unión entre la carcasa y la placa frontal. La carcasa se ajustó para asegurar que todos los componentes contenidos en su interior sobre la placa estuvieran bien posicionados, mientras que la composición fotocurable filtraba en la unión entre la carcasa y la placa. Cuando los componentes se
10 ajustaron correctamente, fueron expuestos a la luz UV y quedaron fijados en su lugar rápidamente. El ensamblaje unido de la carcasa y la placa frontal era fuerte. La placa frontal fue recortada y luego pulida con un disco de lija hasta que tuvo la misma superficie que el extremo ancho de la carcasa. Las partes unidas con CA resistieron todas las operaciones de recorte y lijado debido a la fuerte unión.

15 Ejemplo 6: Curado en masa de las composiciones fotocurables de CA

Películas líquidas de las composiciones de cualquiera de los ejemplos 1.1 o 2.1 se fotocuraron sobre una película de alcohol polivinílico soluble en agua en 3 segundos o menos. Se aplicaron posteriores capas de películas líquidas en las películas ya fotocuradas y se curaron otra vez en 3 segundos o menos. El proceso se repitió para simular la fotopolimerización por etapas tal como la utilizada en 3DP (impresión
20 tridimensional), hasta un espesor no limitante de aproximadamente 1,5mm. La película soluble en agua se disolvió para dejar un objeto de CA curado en masa. El objeto del Ejemplo 2.1 era esencialmente insoluble en acetona.

Una tira líquida de muestra de las composiciones de cualquiera de los Ejemplos 1.1 o 2.1 se sometió a
25 fotocurado sobre una película de alcohol polivinílico soluble en agua. La tira era de aproximadamente de 5mm de ancho por 5 centímetros de largo. La mayor parte de la tira se protegió de la luz con una placa de aluminio de modo que inicialmente sólo los primeros 0,5 cm podían estar expuestos. La muestra se fotocuró al tiempo que la muestra era retraída continuamente desde debajo de la protección fija exponiendo más superficie de la tira de muestra hasta que finalmente estuvo completamente expuesta. La exposición total
30 duró aproximadamente 15-20 segundos. Después de la exposición la totalidad de la tira estaba curada y la película de alcohol polivinílico se disolvió para producir un monolito hecho de manera continua. El monolito del Ejemplo 2.1 era esencialmente insoluble en acetona.

Ejemplo 7: Composición fotocurable espesada de CA

35 Las composiciones se prepararon mezclando el 92,87% en peso de cianoacrilato de metoxietilo (MECA), el 7% en peso del copolímero Vinnol® H40/60, 62,8 ppm de BF₃.Et₂O como estabilizante ácido, 200 ppm de ferroceno y el 0,1% en peso de Ivocerin™, La formulación era estable después de ensayos de envejecimiento acelerado realizados por continua exposición a 82° C durante 3 días y se comportó como un adhesivo instantáneo, así como un adhesivo fotocurable eficiente, con un curado en 3 segundos de
40 exposición a la luz visible como se especificó anteriormente. La muestra tenía una viscosidad inicial de 254 cP a 25° C medida con el viscosímetro Brookfield con husillo de 14 a 100 rpm. Con un 3% adicional de copolímero extra, y un 3% menos de MECA, la viscosidad era de 461 cP en las mismas condiciones. La versión no espesada tiene una viscosidad de aproximadamente 10 cP a 25° C.

Ejemplo 8: Pegado con la composición fotocurable

Las composiciones se prepararon mezclando el 99,47% en peso del monómero MECA, y 62,8 ppm de BF₃.Et₂O como estabilizante ácido, 200 ppm de ferroceno y el 0,03% en peso de Ivocerin™. La composición curó en 10 segundos bajo el 13W D'Orleac Professional Power con LEDs azules y en 3 segundos bajo luz UV con la intensidad especificada anteriormente.

Ejemplo 9: Composición con un monómero de metiliden malonato

El monómero de metiliden malonato 1-etoxicarbonil-1-etoxicarbonilmetilenoeteno, también conocido como MM 2.1.2 (véase, por ejemplo, Breton, P. *et al.*, J. Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2008, 68, 470; y WO-A- 00/47242) se preparó siguiendo sustancialmente el método descrito previamente en el Ejemplo 35 del documento WO-A-2015/150882, usando 1-etoxicarbonil-1-etoxicarbonilmetilenoeteno malonato en lugar de dietiloxycarbonilo malonato. El rendimiento de monómero aislado fue aproximadamente del 70% con más del 97% de pureza después de una destilación cuidadosa. Una gota del monómero puro no formulado unió dos portaobjetos de microscopio de vidrio en menos de 3 segundos. El monómero se caracterizó por RMN de la siguiente manera: RMN H1 de MM 2.1.2 (CDCl₃): 6.69 (dd, 2H), 4.76 (s, 2H), 4.32 (q, 2H, J = 7.00), 4.26 (q, 2H, J = 7.00), 1.35 (t, 3H, J = 7.00), 1.31 (t, 3H, J = 7.00 Hz).

El monómero MM 2.1.2 se formuló como se describe en las Tablas V y VI a continuación para dar dos formulaciones mezcladas con dos tipos diferentes de cianoacrilatos (CAs):

TABLA V

Entrada	Material	Función	Porcentaje en peso
1	Metoxietil CA	Monómero	69,92%
2	MM 2.1.2	Monómero	29,96%
3	Ferroceno	Sinergizante	200 ppm
4	Ivocerin™	Fotoiniciador de radicales	0,1%
TOTAL			100,00

Esta composición es una formulación sensible a la luz que contiene 70% de Metoxietil CA y 30% de MM 2.1.2.

TABLA VI

Entrada	Material	Función	Porcentaje en peso
1	N-Butil CA	Monómero	69,92%
2	MM 2.1.2	Monómero	29,96%
3	Ferroceno	Sinergizante	200 ppm

ES 2 759 333 T3

4	Ivocerin™	Fotoiniciador de radicales	0,1%
TOTAL			100,00

Esta composición es una formulación sensible a la luz que contiene 70% de N-butil CA y 30% de MM 2.1.2.

5 Cada formulación se extendió independientemente sobre portaobjetos de microscopio para dar películas
líquidas de aproximadamente 100 µm de espesor. Cada muestra se expuso independientemente a una
intensidad de luz UV de 70 mW/cm², de longitud de onda de 365 nm durante 3-5 segundos. De manera
similar, se probó la irradiación de luz visible de intensidad 70 mW/cm² y longitud de onda 465 nm durante
un período de aproximadamente 5 segundos. En todos los casos, las películas se curaron en menos de 7
segundos de exposición. Se obtuvieron resultados similares cuando la formulación descrita en la Tabla VI
10 se aplicó a la piel humana y se fotocuró.

Ejemplo 10: Envase activo

La composición curable del Ejemplo 7 se introdujo en un tubo de aluminio revestido no revestido. El tubo
se insertó en una parte moldeada con un robusto marco de polipropileno que tenía paneles laterales de
15 TPU blando incrustados después de ensamblar un LED en la base de la parte moldeada. Se usó un LED
de Canzon púrpura con la parte superior redondeada que emitía a 395-400 nm y alimentado por dos baterías
CR1220 unidas en serie. Las baterías se ensamblaron de manera que el cátodo estuviera en contacto
permanente con el polo negativo de la pila de baterías. El ánodo más largo del LED se mantuvo por encima
del polo positivo de la pila de baterías en una posición que estaba al alcance de los paneles laterales
flexibles de la parte moldeada. El envase prototipo se ensambló para permitir accionar el LED presionando
20 los paneles laterales flexibles, para simular un interruptor comprimible, de la parte moldeada personalizada.
Se atornilló una boquilla sobre la base del tubo lleno y la composición curable se dispensó sobre un
portaobjetos de microscopio de vidrio. Las gotas dispensadas se extendieron para formar una película
húmeda de aproximadamente 100 µm de espesor. El LED se activó y se mantuvo aproximadamente 1 cm
25 por encima de la película líquida y se escaneó a través de él para que toda la película resultara expuesta.
Después de 3-5 segundos, la composición se había curado para formar un recubrimiento transparente no
adherente. En un segundo experimento, se dispensó una gota de composición curable sobre una uña y se
extendió con un pequeño cepillo limpio tomado de una botella de esmalte de uñas. Nuevamente, la
composición se fotocuró de la misma manera iluminándose con la misma fuente descrita anteriormente para
30 dar un recubrimiento brillante no adherente en unos pocos segundos.

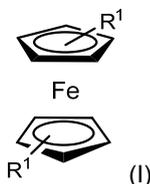
La composición curable se verificó en su función como un adhesivo instantáneo en un experimento
separado sin fotocurado. Se dispensó desde el envase activo sobre un sustrato de madera de haya y se
presionó un segundo sustrato similar sobre la gota dispensada. La composición unió las dos partes de
35 madera en aproximadamente 5 segundos sin el uso de la luz. El exceso de material exudado de entre las
partes de madera unidas se expuso a la luz LED en el envase y se fotocuró en 3 segundos de exposición
para dar un filete seco de adhesivo fuera de la línea de unión.

Todos estos experimentos se repitieron con las composiciones curables descritas en el Ejemplo 1.1 y el
40 Ejemplo 1.3 obteniéndose un resultado análogo.

REIVINDICACIONES

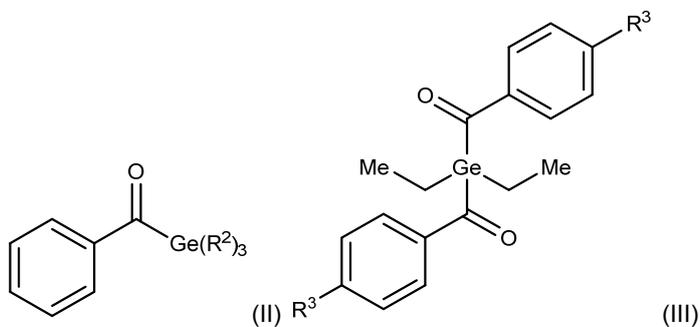
1.- Una composición adhesiva fotocurable que comprende:

- 1) un sistema fotoiniciador seleccionado entre
 5 a) una combinación de un compuesto de ferroceno de fórmula (I)



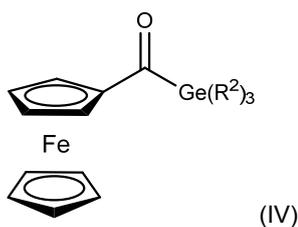
en donde

- 10 R¹ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄;
 uno o más grupos R¹ están presentes en uno o ambos de los anillos de ciclopentadienilo, y
 compuestos de acilgermanio seleccionados entre compuestos de fórmula (II) o (III):



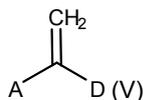
en donde

- 15 R² es metilo o fenilo, y
 R³ es hidrógeno o metoxilo, y
 b) un compuesto de acilgermanio de fórmula (IV)



- 20 en donde R² es como se ha definido anteriormente, opcionalmente combinado con un fotoiniciador de radicales,

- 2) al menos un compuesto de fórmula (V)



en donde

- 25 A se selecciona del grupo que consiste en CN, CO₂Me y CO₂Et, y
 cuando A es CO₂Me, D es CO₂Me;

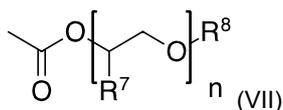
cuando A es CO₂Et, D es CO₂CH₂CO₂Et;
 cuando A es CO₂Et, D es CO₂Et; y
 cuando A es CN, D es un resto de éster carboxílico CO₂R⁴,
 en donde

5 R⁴ se selecciona del grupo que consiste en: cadena alquílica C₁-C₁₈ lineal o ramificada, cadena alquílica C₁-C₃ trimetilsililada terminalmente, los parcialmente fluorados -CH₂CF₃, -CH₂CF₂CF₃, -CH₂(CF₂)₂H, -CH₂(CF₂)₄H, -CH(CF₃)CH₃, alilo, propargilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, metilciclohexilo, metilciclohexenilo, etilciclohexilo, etilciclohexenilo, furfurilo, feniletilo, fenoxietilo, un resto de éster acrílico de fórmula (VI):



en donde

T es: (CH₂)_z, en donde el valor de z está comprendido entre 2 y 12 ambos incluidos, o una cadena alquílica ramificada C₃-C₁₂, preferiblemente C₃-C₈, y más preferiblemente C₃-C₆, ciclohexilo; bisfenilo, bisfenol, y R⁵ es H, Me, CN o CO₂R⁶, en donde R⁶ es un grupo metilo o etilo;
 15 un grupo de fórmula (VII)



en donde

R⁷ se selecciona del grupo que consiste en H y Me, R⁸ se selecciona del grupo que
 20 consiste en Si(Me₃)₃, y una cadena alquílica C₁-C₆ lineal o ramificada, y el valor de n está comprendido entre 1 y 3 ambos incluidos, y

3) al menos un compuesto estabilizante ácido seleccionado del grupo de ácidos de Lewis.

2.- Una composición según la reivindicación 1, caracterizada porque el sistema fotoiniciador consiste en
 25 una combinación de un compuesto de ferroceno de fórmula (I) y un compuesto de acilgermanio de fórmula (II) o (III).

3.- Una composición según la reivindicación 1, caracterizada porque el sistema fotoiniciador es un
 30 compuesto de acilgermanio de fórmula (IV).

4.- Una composición según la reivindicación 3, caracterizada porque el compuesto de acilgermanio de
 fórmula (IV) se combina con un fotoiniciador de radicales.

5.- Una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque en el compuesto
 35 de fórmula (V) A es el grupo CN y D es un grupo éster carboxílico CO₂R⁴.

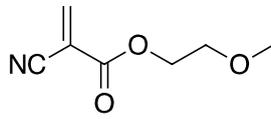
6.- Una composición según la reivindicación 5, caracterizada porque R⁴ es una cadena alquílica C₁-C₁₈
 lineal o ramificada.

- 7.- Una composición según la reivindicación 5, caracterizada porque R^4 es un grupo de fórmula (VI), en donde T es: $(CH_2)_z$, en donde el valor de z está entre 2 y 12 ambos incluidos, o una cadena alquílica ramificada C_3-C_{12} , preferiblemente C_3-C_8 , y más preferiblemente C_3-C_6 , ciclohexilo; bisfenilo, bisfenol, y R^5 es H, Me, CN o CO_2R^6 , en donde R^6 es un grupo metilo o etilo.
- 5
- 8.- Una composición según la reivindicación 5, caracterizada porque R^4 es un grupo de fórmula (VII), en donde R^7 se selecciona del grupo que consiste en H y Me, R^8 se selecciona entre una cadena alquílica C_1-C_6 lineal o ramificada, y n está entre 1 y 3.
- 10
- 9.- Una composición según la cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque la composición comprende además al menos un compuesto de acrilato seleccionado de un grupo que comprende un compuesto de fórmula (V), en donde A es H o metilo, y D es un ácido carboxílico o un resto éster carboxilo de fórmula CO_2R^4 , tal como se ha definido anteriormente, y un acrilato polifuncional seleccionado entre diacrilato de butanodiol, dimetacrilato de butanodiol, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA), tetraacrilato de pentaeritritol (PETA), tetrametacrilato de pentaeritritol (PETMA), pentaacrilato de dipentaeritritol, hexaacrilato de dipentaeritritol, y penta-/hexaacrilato de dipentaeritritol.
- 15
- 10.- Una composición según la cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque el agente estabilizante ácido se selecciona del grupo que consiste en trifluoruro de boro, complejo eterato de trifluoruro de boro, dihidrato de trifluoruro de boro, triflato de trimetilsililo, dióxido de azufre, y sus mezclas.
- 20
- 11.- Una composición según la cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque adicionalmente contiene espesantes, cargas no-reactivas, disolventes, agentes tixotrópicos, agentes aceleradores, controladores de la exotermia durante el curado, plastificantes, modificadores del índice de refracción, promotores de adhesión, y mezclas de los mismos.
- 25
- 12.- Una composición según la reivindicación 11, caracterizada porque contiene copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo o una mezcla del homopolímero polimetilmetacrilato y el copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo como espesante.
- 30
- 13.- Uso de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 para la preparación de películas y revestimientos por fotocurado.
- 35
- 14.- Uso de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 para el curado en masa para formar partes unidas por adhesivo y objetos en bloque o monolitos por fotocurado.
- 40
- 15.- Envase que comprende la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que está protegido frente a la luz de longitudes de onda entre 300 nm y 750 nm.
- 16.- Envase según la reivindicación 15, caracterizado porque comprende adicionalmente:

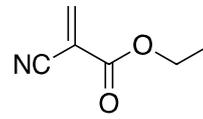
ES 2 759 333 T3

- a) un diodo emisor de luz (LED) que emite a una longitud de onda e intensidad adecuados para promover el fotocurado de la composición curable una vez que se enciende mediante conexiones hechas a una batería o baterías,
- b) una batería o baterías de voltaje suficiente para alimentar el LED,
- 5 c) un interruptor para activar el LED para promover el fotocurado de la composición curable,
- d) una boquilla de protección frente a la luz para permitir la dispensación precisa de la composición curable y para perforar inicialmente el tubo comprimible,
- e) un tapón para cerrar la boquilla cuando no se dispensa el producto, y opcionalmente
- f) una carcasa con paneles laterales flexibles, y opcionalmente
- 10 g) un envase secundario, como un envase blíster para mostrar el producto.

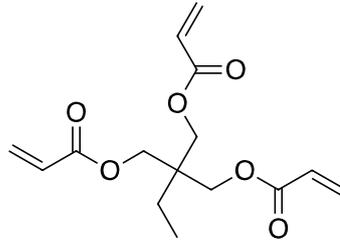
FIGURAS



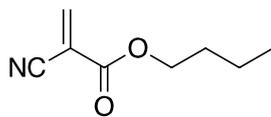
Fórmula (VIII)



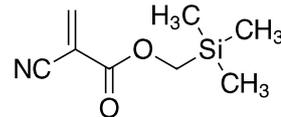
Fórmula (IX)



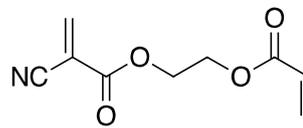
Fórmula (X)



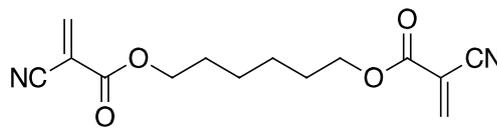
Fórmula (XI)



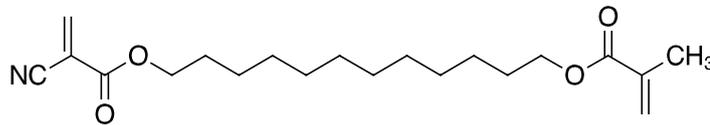
Fórmula (XII)



Fórmula (XIII)



Fórmula (XIV)



Fórmula (XV)

Figura 1

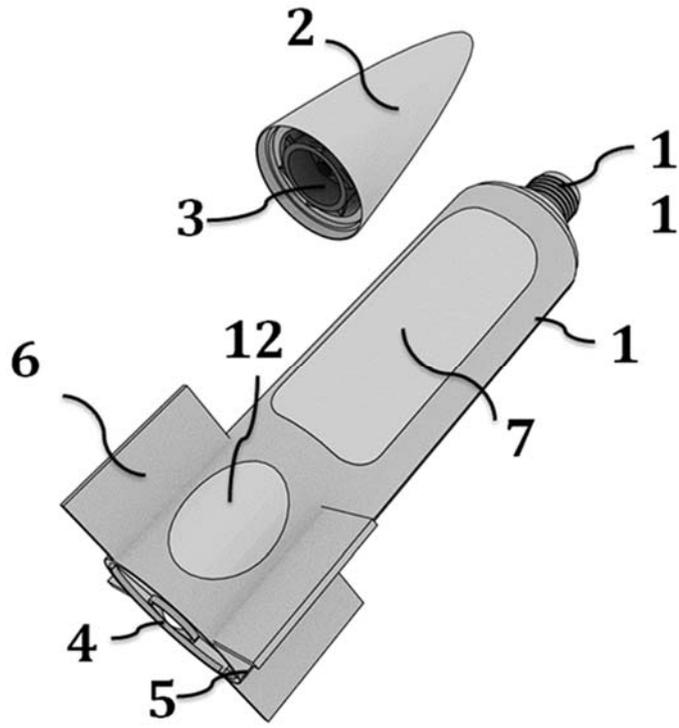


Figura 2

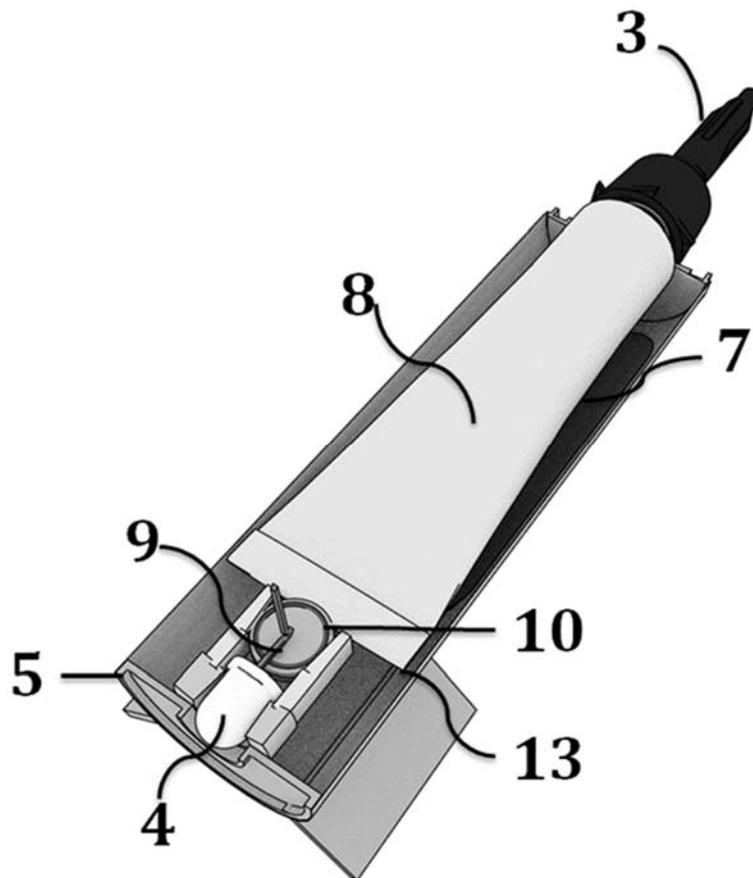


Figura 3



Figura 4a

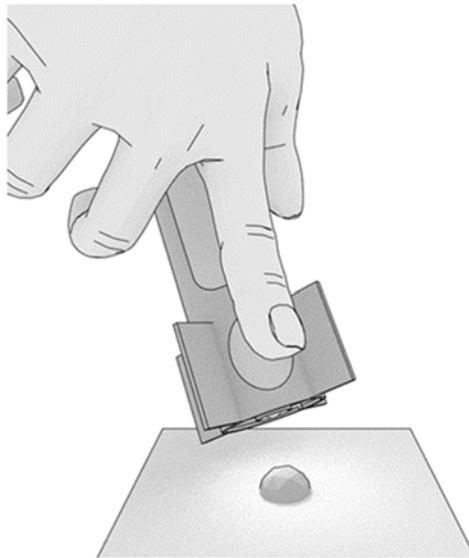


Figura 4b