

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 688**

51 Int. Cl.:

C08F 293/00 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)
C08F 6/02 (2006.01)
C08F 8/26 (2006.01)
C08F 8/34 (2006.01)
C09J 153/00 (2006.01)
C09D 153/00 (2006.01)
C08L 53/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2009 E 09736884 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2013 EP 2350151**

54 Título: **Método para la fabricación de polímeros telequímicos con una distribución amplia del peso molecular**

30 Prioridad:

12.11.2008 DE 102008043662

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

23.04.2013

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**BALK, SVEN;
KAUTZ, HOLGER;
LÖHDEN, GERD;
ZANDER, LARS;
LÜCKERT, JENS;
KLEIN, JOHANN;
MÖLLER, THOMAS y
ERB, VOLKER**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 401 688 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

Método para la fabricación de polímeros telequéricos con una distribución amplia del peso molecular

La invención se refiere a un método controlado de polimerización para la fabricación de polímeros telequéricos a base de (met) acrilatos, que presentan una amplia distribución monomodal del peso molecular, así como a su utilización como aglutinante en materiales adhesivos o masilla para juntas.

5 Los copolímeros fabricados a medida y con una composición definida, una longitud de cadena, una distribución de la masa molar etc., constituyen un campo de investigación muy amplio. Se distinguen entre otros, los polímeros de bloques y los de gradientes. El campo de aplicación para dichos materiales es amplio. A continuación se deben presentar brevemente algunos de ellos.

10 Por ejemplo, los polímeros se pueden fabricar mediante procedimientos de polimerización iónicos o bien por policondensación o poliadición. En estos métodos la representación de productos con grupos terminales funcionalizados no es un problema. Sin embargo, la estructura definitiva del peso molecular si es problemática.

15 Los polímeros que se obtienen a través de un proceso de polimerización de radicales libres presentan índices de molecularidad claramente superiores a 1,8. En el caso de dicha distribución del peso molecular existen obligatoriamente polímeros de cadena larga así como polímeros de cadena corta en la totalidad del producto. Las cadenas poliméricas de cadena corta presentan en la masa fundida o en la solución una viscosidad reducida y en una matriz polimérica una movilidad elevada frente a los componentes de cadena larga. Esto conduce por un lado a un mejor manejo de dichos polímeros y por otro lado a una disponibilidad ascendente de los grupos funcionales enlazados a los polímeros en una masa polimérica o revestimiento.

20 Los productos secundarios de cadena larga conducen por el contrario a un incremento desproporcionado de la viscosidad de la masa o de la solución polimérica. Se reduce también claramente la migración de dichos polímeros en una matriz.

25 El inconveniente de los aglutinantes de este tipo fabricados a base de radicales libres es, no obstante, una distribución estadística de los grupos funcionales en la cadena polimérica. Además a través de un método de polimerización con radicales libres no es posible ni una arquitectura de tres bloques dura-blanda-dura ni la síntesis prevista de unos bloques poliméricos con distribuciones estrechas del peso molecular.

30 Como métodos de polimerización vivos o controlados son adecuados además de la polimerización aniónica o de transferencia de grupos también los métodos modernos de polimerización radical controlada como, por ejemplo, la polimerización RAFT.

35 El método ATRP (atom transfer radical polymerization) fue desarrollado en los años 1990 por el Prof. Matyjaszewski (Matyjaszewski y cols., J.Am.Chem.Soc., 1995, 117, pág. 5614; WO 97/18247; Science, 1996 272, pág 866). El método ATRP proporciona unos (mono) polímeros en un intervalo de masa molar de $M_n = 10.000-120.000$ g/mol. Una ventaja de ello es que el peso molecular es regulable. Como polimerización viva se tolera además el montaje definido de arquitecturas poliméricas como, por ejemplo, los copolímeros estadísticos o también las estructuras de copolímeros de bloque. Los métodos de radicales controlados son especialmente adecuados para una funcionalización definida de los polímeros de vinilo. En particular tienen interés las funcionalizaciones en los extremos de las cadenas (las conocidas como telequelos) o bien cerca de los extremos de las cadenas. Contrariamente a ello es prácticamente imposible la funcionalización definida en el extremo de la cadena en la polimerización por radicales.

45 Los aglutinantes con un diseño polimérico definido pueden estar disponibles, por ejemplo, en forma de una polimerización por radicales con transferencia de un átomo a través de un método de polimerización controlado. Así se describen los copolímeros de tres bloques ABA que disponen de un bloque B no funcionalizado y de bloques externos A funcionalizados. En la EP 1 475 397 dichos polímeros se han descrito con grupos OH, en la WO 2007/033887 con grupos olefinicos, en la WO 2008/012116 con grupos amina y en la DE 102008002016 todavía no publicada con grupos sililo. Sin embargo, todos los polímeros descritos en estas patentes presentan una distribución del peso molecular explícitamente reducida.

50 Sobre los procedimientos de polimerización controlados mencionados no se han descrito procedimientos con los cuales haya sido posible fabricar polímeros, que presenten unos o varios bloques con una distribución amplia definida del peso molecular.

55 Un método ya establecido es la funcionalización de los grupos terminales de un poli(met)acrilato con grupos olefinicos y la posterior hidrosililación de estos grupos. Dichos procedimientos se encuentran descritos en EP 1 024 153, EP 1 085 027 y EP 1 153 942. Sin embargo, no se trata de polímeros de bloque y se hace referencia explícitamente a una distribución del peso molecular del producto inferior a 1,6. Otro inconveniente de estos productos frente a los polímeros con bloques externos funcionalizados varias veces es la elevada probabilidad de obtener productos parcialmente

funcionalizados. Debido al grado de funcionalización inferior resultante frente a los polímeros conforme a la invención se obtiene para posteriores reacciones, como por ejemplo, en un proceso de endurecimiento de fórmulas de masilla para juntas, un grado de reticulación inferior, que contrarresta la estabilidad mecánica y la resistencia química.

5 Además de los polímeros telequéricos y las estructuras en bloque, los copolímeros de (met) acrilato, que contienen sililo, por ejemplo, los sintetizados por la ATRP, con una distribución estadística y una distribución reducida del peso molecular representan una alternativa. El inconveniente de dichos aglutinantes es una reticulación de malla fina. Dichos sistemas de aglutinantes tienen también la ventaja de unas cadenas poliméricas en el sistema que no son ni especialmente largas ni especialmente cortas, debido a una distribución estrecha del peso molecular.

10 Además de la ATRP también se emplean otros métodos para la síntesis de arquitecturas de polímeros funcionalizadas. Otro método relevante se describe brevemente a continuación. En el mismo se realiza una limitación de la presente invención en lo referente a los productos y la metódica. En particular las ventajas de la ATRP frente a otros métodos se explican a continuación:

15 En el caso de la polimerización aniónica pueden aparecer bimodalidades. Estos procedimientos de polimerización pueden dar lugar únicamente a determinadas funcionalizaciones. Para la ATP se describen distribuciones bimodales para el sistema. La bimodalidad de estos polímeros se obtiene, sin embargo, respectivamente, de la presencia de copolímeros de bloque por un lado y macroiniciadores que no han reaccionado por otro lado. El inconveniente de este procedimiento es que el producto consta de una mezcla de dos composiciones poliméricas distintas.

20 En la EP 1 637 550 se expone la síntesis de los copolímeros de tres bloques MMA-nBA-MMA para su uso en los elastómeros termoplásticos. El experto sabe que dichos materiales en el mejor de los casos presentan en todos los bloques distribuciones muy reducidas del peso molecular.

30 En Paris y cols. (European Polymer Journal, 44, 5, pág. 1403-13, 2008) se presentan copolímeros de tres bloques ABA con bloques A de metacrilato de alilo. Aquí los bloques B tienen una distribución estrecha monomodal del peso molecular, mientras que los bloques A son bimodales, amplios y ramificados.

En la WO 99/20659 se exponen por un lado polímeros con una distribución de conjunto inferior a 2,5 y por otro lado polímeros de tres bloques, sin que se haya puesto en práctica una ideología para la síntesis más amplia de copolímeros de tres bloques o bien de dichos polímeros.

35 Cometido

Una nueva etapa del desarrollo son los polímeros telequéricos descritos a continuación. Por polímeros telequéricos se entiende polímeros, que transportan exactamente en ambos extremos de la cadena un grupo funcional idéntico. En el sentido de esta invención se trata de copolímeros de tres bloques ABA, que presentan en los extremos de las cadenas al menos un 75%, preferiblemente al menos un 85% de estos grupos funcionales.

El cometido de la invención consistía en disponer de un procedimiento para la síntesis de polímeros telequéricos, que en total presentaran un índice de polidispersidad de al menos 1,8.

45 En un aspecto de esta invención el cometido consistía en llegar a disponer de un procedimiento para la síntesis de polímeros telequéricos de tres bloques, de estructura ABA a base de poli (met) acrilatos. Para ello, éstos deben estar compuestos de bloques A con una distribución del peso molecular reducida inferior a 1,6, y de bloques B, que presenten una distribución amplia del peso molecular monomodal, con cadenas poliméricas largas por un lado y cadenas poliméricas especialmente cortas por otro lado. En particular existe la necesidad de copolímeros de tres bloques ABA, cuyos bloques B presenten un índice de polidispersidad de al menos 1,8 con una distribución amplia, monomodal del peso molecular, y de copolímeros de tres bloques ABA que contengan estos bloques B, que en conjunto presenten un índice de polidispersidad de al menos 1,8.

55 Para ello los copolímeros de tres bloques ABA se equiparan con los copolímeros de cinco bloques de composición ACBCA o bien CABAC.

60 Paralelamente a ello otro cometido de esta invención consistía en lograr un procedimiento realizable desde el punto de vista técnico, simultáneo a la etapa del procedimiento de funcionalización, para la separación de los complejos de metales de transición de las soluciones poliméricas. Igualmente el nuevo procedimiento debe ser económico y rápido. Otro cometido consistía en lograr concentraciones residuales especialmente bajas de los compuestos de complejos de metales de transición tras una etapa de filtración.

Solución

65 El cometido se resolvía al disponer de un nuevo procedimiento de polimerización basado en la polimerización por radicales con transferencia de átomos (ATRP). El cometido se resolvía en particular mediante una iniciación durante

un periodo de tiempo largo, más exactamente mediante una dosificación del iniciador y una interrupción de la polimerización por la adición de los compuestos adecuados de azufre.

5 Se prepara un procedimiento para fabricar polímeros de (met) acrilato, que se caracteriza por que se trata de una polimerización por radicales con transferencia de átomos (ATRP), en la que se añade un iniciador bifuncional a la solución de polimerización, y por que el polímero de (met) acrilato presenta un índice de polidispersidad mayor a 1,8. Para ello se empieza la reacción con una cantidad parcial de iniciador y luego se añade una segunda cantidad de iniciador de forma continuada.

10 Adicionalmente se prepara un método, en el cual mediante la adición de compuestos de azufre funcionales adecuados se lleva a cabo la interrupción de la polimerización. Eligiendo los compuestos de azufre adecuados se funcionalizan los correspondientes extremos de las cadenas. Al mismo tiempo se alejan los halógenos situados en los extremos del polímero y el metal de transición necesario para la polimerización precipita casi en su totalidad. Este se puede separar fácilmente por medio de su filtración posterior.

15 En una variante de la presente invención se plantea un procedimiento para la síntesis de copolímeros telequímicos de tres bloques ABA con un índice de polidispersidad superior a 1,8, que se caracteriza por que consiste en una polimerización por radicales con transferencia de átomos (ATRP), en la que se añade un iniciador bifuncional a la solución de polimerización, y en la que el copolímero de bloque en su totalidad y también el tipo de bloque B presenta un índice de polidispersidad mayor a 1,8. Al elegir el método de una polimerización secuencial, el procedimiento equivale por tanto a la fabricación de polímeros sin estructura de bloque. Mediante la adición de una segunda mezcla de monómeros A y la posible adición posterior de una mezcla monomérica C se construirán los copolímeros de tres bloques ABA o bien de cinco bloques CABAC. Tanto la iniciación, la polimerización del bloque medio B y la interrupción de la polimerización por medio de la adición de los compuestos de azufre adecuados tienen lugar de forma análoga a la fabricación de un polímero sin estructura de bloque. Por ello ambas estructuras se han considerado de forma idéntica en lo que se refiere a la siguiente descripción. La iniciación se inicia con una cantidad parcial de iniciador, y luego se añade una segunda cantidad de iniciador de forma continuada.

30 Los copolímeros de bloque son fabricados por medio de un proceso de polimerización secuencial. Es decir que se añade al sistema la mezcla monomérica para la síntesis de los bloques A justo después de un tiempo de polimerización t_2 , cuando la mezcla monomérica para la síntesis del bloque, por ejemplo B, ha reaccionado al menos en un 90%, preferiblemente al menos en un 95%. A través de este procedimiento se garantiza que los bloques B queden libres de monómeros de la composición A, y que los bloques A contengan menos del 10%, preferiblemente menos del 5% de la cantidad total de monómero de la composición B. Los límites de los bloques tienen lugar según esta definición en el lugar correspondiente de la cadena, en el cual se encuentra la primera unidad de repetición de la mezcla monomérica añadida, en este ejemplo de la mezcla A. La reacción de únicamente un 95% tiene la ventaja de que los monómeros restantes, sobre todo en el caso de acrilatos, facilitan un paso más eficaz hacia la polimerización de una segunda composición monomérica, sobre todo de metacrilatos. De este modo, mejora claramente el rendimiento de los copolímeros de bloque.

45 En un procedimiento conforme a la invención se coloca el iniciador para la polimerización de la mezcla monomérica o bien para los copolímeros de bloque de la mezcla monomérica B, solamente de un modo parcial para la iniciación y el resto se va añadiendo a la solución de polímeros durante un periodo de tiempo más largo. Con el primer lote se inicia la polimerización. Por tanto el primer lote de iniciador constituye un 10 hasta un 60%, preferiblemente un 20 hasta un 40% de la cantidad total de iniciador. Con la dosificación de la cantidad de iniciador restante se inicia inmediatamente o bien con un ligero tiempo de diferencia tras aparecer una reacción exotérmica, como máximo transcurridos unos 10 minutos. Se vaya añadiendo durante un periodo de tiempo t_1 , que puede variar según el peso molecular requerido. El tiempo t_1 puede oscilar entre 60 minutos y 6 horas, preferiblemente entre 90 minutos y 3 horas. Tras finalizar la dosificación se polimeriza de nuevo previamente a la adición de la segunda mezcla monomérica A o bien C para el tiempo de polimerización t_2 . t_2 puede oscilar entre 5 min y 6 horas para un peso molecular de 10000 g/mol hasta 40000 g/mol, preferiblemente entre 30 minutos y 3 horas. Para pesos moleculares superiores se necesitan tiempos de polimerización más largos.

55 Mediante la elección adecuada del tiempo de dosificación t_1 y del tiempo de polimerización t_2 posterior, se pueden ajustar el peso molecular mínimo y la amplitud de la distribución del peso molecular de los bloques B. Mediante el comienzo rápido de la dosificación se garantiza además que se obtienen polímeros de bloque B con una distribución monomodal del peso molecular.

60 De este modo se forman macroiniciadores de la composición B para el montaje secuencial de los copolímeros de bloque de la composición ABA. Estos macroiniciadores presentan una distribución del peso molecular entre 1,9 y 2,5 con un índice de polidispersidad entre 1,8 y 3,0, preferiblemente entre 1,9 y 2,5.

65 Tras el tiempo de polimerización t_2 se añade por último la mezcla monomérica A. Debido al carácter de la ATRP se dispone en este momento para la polimerización de ambas especies poliméricas de la composición B iniciadas antes y se crean los polímeros de bloque de acuerdo con los requisitos conocidos antes de la ATRP. Estos segmentos de

la cadena polimérica muestran una distribución estrecha del peso molecular. Por tanto en el caso de polímeros de cinco bloques también se pueden crear bloques del tipo C o D del modo correspondiente.

5 Otra ventaja de la presente invención es que se evita la recombinación. Con este procedimiento se puede reducir la formación de pesos moleculares especialmente elevados. Dichos componentes poliméricos han sido aportados de forma desproporcionada para incrementar la viscosidad de la solución o de la masa fundida. El polímero monomodal de distribución amplia y fabricado conforme a la invención presenta más bien una distribución polimérica nueva. Al colocar una parte del iniciador se forman las cadenas que están sometidas al tiempo de polimerización más largo y por tanto presentan el peso molecular más elevado en el producto final. Por tanto se obtiene un polímero que
10 presenta pesos moleculares demasiado elevados además de las características de un polímero fabricado por medio de una polimerización controlada. La distribución muestra pesos moleculares demasiado bajos pero una ampliación intensa de la distribución del peso molecular, que es tanto mayor o igual a la de un producto que ha sido fabricado por medio de una polimerización convencional por radicales libres. La distribución total del peso molecular de los polímeros fabricados conforme a la invención tiene un índice de polidispersidad superior a 1,8.

15 De acuerdo con la invención, el índice de polidispersidad es una medida de la irregularidad de la distribución del peso molecular como cociente del peso molecular promedio en masa y el peso molecular promedio en número. Los pesos moleculares se determinan por medio de la cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a un estándar de PMMA.

20 Otro componente de la presente invención es la funcionalización determinada de los copolímeros de bloque ABA, CABAC, ACBCA o bien CDBDC con una amplia distribución monomodal del peso molecular en los extremos de las cadenas. El cometido se resuelve de manera que una vez realizada la ATRP por medio de la adición de un compuesto adecuado de azufre precipita el compuesto del metal de transición y al mismo tiempo los extremos de la
25 cadena del polímero son funcionalizados. De este modo se funcionalizan los extremos de las cadenas al menos en un 75%, preferiblemente al menos un 85%.

30 Los reactivos que se añaden a la solución polimérica de acuerdo con la invención después o durante la interrupción de la polimerización son habitualmente compuestos orgánicos que contienen azufre. En particular estos compuestos que contienen azufre y se emplean para la precipitación de los iones de metales de transición o bien de complejos de metales de transición presentan grupos SH y al mismo tiempo un segundo grupo funcional. Los compuestos especialmente preferidos son en particular compuestos disponibles fácilmente en el comercio, empleados como reguladores en la polimerización con radicales libres. La ventaja de estos compuestos es su fácil disponibilidad, su escaso precio y la amplia posibilidad de variación, lo que facilita una adaptación óptima de los reactivos de
35 precipitación al correspondiente sistema de polimerización. Sin embargo, la presente invención no se puede limitar a estos compuestos.

40 Como compuestos orgánicos son especialmente preferidos los mercaptanos funcionalizados y/o otros compuestos funcionalizados o no funcionalizados, que presentan uno o varios grupos tiol y uno o varios grupos funcionales y/o pueden formar en las condiciones de la solución los correspondientes grupos tiol y/o uno o varios grupos funcionales.

45 En el caso de los compuestos de azufre hidroxifuncionales puede tratarse, por ejemplo, de compuestos orgánicos como el mercaptoetanol, mercaptopropanol, mercaptobutanol, mercaptopentanol o mercaptohexanol.

En el caso de los compuestos de azufre funcionales ácidos puede tratarse, por ejemplo, de compuestos orgánicos como el ácido tioglicolacético o el ácido mercaptopropiónico.

50 En el caso de los compuestos de azufre sililfuncionales puede tratarse, por ejemplo, de compuestos fácilmente disponibles en el comercio, que tienen una gran importancia industrial como aglomerantes. La ventaja de estos compuestos es su fácil disponibilidad y su bajo precio. Un ejemplo de dichos compuestos es el 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, que es comercializado por las Industrias Evonik bajo el nombre de DYNALYSAN®-MTMO. Otros silanos disponibles son el 3-mercaptopropiltrióxido de silicio o el 3-mercaptopropilmetildimetoxisilano (Fa. ABCR). Son especialmente reactivos los llamados alfa-silanos. En estos compuestos el grupo mercapto y el grupo silano están unidos al mismo átomo de carbono (R^1 es también en general $-CH_2-$). Los correspondientes grupos silano de este tipo son especialmente reactivos y pueden conducir por tanto en la fórmula siguiente a un espectro de aplicación más amplio. Ejemplo de dicho compuesto sería el mercaptometilmetildietoxisilano (Fa. ABCR).

60 En la polimerización por radicales libres se indica la cantidad de reguladores, respecto a los monómeros que se van a polimerizar, mayoritariamente con un 0,05% en peso hasta un 5% en peso. En la presente invención la cantidad de compuesto de azufre empleada no se refiere al monómero sino a la concentración de los extremos de la cadena activos en la polimerización de la solución polimérica. Con los extremos de la cadena activos en la polimerización se estima la suma de extremos de la cadena activos y durmientes. Los medios de precipitación que contienen azufre conforme a la invención se emplean en este sentido como 1,5 molares de equivalentes, preferiblemente 1,2 molares de equivalentes,
65 en particular 1,1 molares de equivalentes y muy en particular como 1,05 molares de equivalentes. Las cantidades de azufre restantes residuales se eliminan fácilmente mediante la modificación de la siguiente etapa de filtración.

Resulta evidente para el experto que los mercaptanos descritos no puedan tener ninguna otra influencia en los polímeros en una adición a la solución polimérica durante o tras interrumpirse la polimerización a excepción de la reacción de sustitución descrita. Esto sirve especialmente para la amplitud de la distribución del peso molecular, el peso molecular, las funcionalidades adicionales, la temperatura vítrea, o bien la temperatura de la masa fundida en los polímeros parcialmente cristalinos y en las arquitecturas poliméricas.

Los polímeros telequéricos o los copolímeros de bloque conforme a la invención pueden contener grupos funcionales adicionales que correspondan a los grupos terminales o bien puedan ser distintos de éstos. En los copolímeros de bloque se pueden incorporar en uno o varios bloques estos grupos funcionales adicionales. La lista siguiente sirve solamente como ejemplo para aclarar la invención y en ningún caso sirve para limitar la invención.

Así los polímeros telequéricos pueden presentar, por ejemplo, grupos OH. Los (met)acrilatos hidroxifuncionalizados, que son adecuados para ello, son preferiblemente los hidroxialquil(met)acrilatos de dioles cicloalifáticos, ramificados con 2-36 átomos de C, como por ejemplo, el 3-hidroxipropil(met)acrilato, 3,4-dihidroxibutilmono(met)acrilato, 2-hidroxietil(met)acrilato, 4-hidroxibutil(met)acrilato, 2-hidroxipropil(met)acrilato, 2,5-dimetil-1,6-hexanodiolmono(met)acrilato, y el especialmente preferido 2-hidroxietilmetacrilato.

Los grupos amina vienen representados, por ejemplo, por la copolimerización del 2-dimetilaminoetil-metacrilato (DMAE-MA), 2-dietilaminoetil-metacrilato (DEAE-MA), 2-tert-butilaminoetil-metacrilato (t-BAEMA), 2-dimetilaminoetil-acrilato (DMAEA), 2-dietilaminoetil-acrilato (DEAEA), 2-tert-butilaminoetil-acrilato (t-BAEA), 3-dimetilaminopropil-metacrilamida (DMPMA) y 3-dimetilaminopropil-acrilamida (DMPA).

Los polímeros con grupos alilo pueden fabricarse por la copolimerización del alil(met)acrilato, por ejemplo. Los polímeros con grupos epoxi pueden ser sintetizados por la copolimerización de glicidil(met)acrilato. Los grupos ácidos pueden ser sintetizados por la copolimerización del tert-butil(met)acrilato y posterior saponificación o bien disgregación térmica del isobuteno.

Ejemplos de radicales sililo que se enlazan al (met)acrilato son $-\text{SiCl}_3$, $-\text{SiMeCl}_2$, $-\text{SiMe}_2\text{Cl}$, $-\text{Si}(\text{OMe})_3$, $-\text{SiMe}(\text{OMe})_2$, $-\text{SiMe}_2(\text{OMe})$, $-\text{Si}(\text{OPh})_3$, $-\text{SiMe}(\text{OPh})_2$, $-\text{SiMe}_2(\text{OPh})$, $-\text{Si}(\text{OEt})_3$, $-\text{SiMe}(\text{OEt})_2$, $-\text{SiMe}_2(\text{OEt})$, $-\text{Si}(\text{OPr})_3$, $-\text{SiMe}(\text{OPr})_2$, $-\text{SiMe}_2(\text{OPr})$, $-\text{SiEt}(\text{OMe})_2$, $-\text{SiEtMe}(\text{OMe})$, $-\text{SiEt}_2(\text{OMe})$, $-\text{SiPh}(\text{OMe})_2$, $-\text{SiPhMe}(\text{OMe})$, $-\text{SiPh}_2(\text{OMe})$, $-\text{SiMe}(\text{OC}(\text{O})\text{Me})_2$, $-\text{SiMe}_2(\text{OC}(\text{O})\text{Me})$, $-\text{SiMe}(\text{O}-\text{N}=\text{CMe}_2)_2$ o bien $-\text{SiMe}_2(\text{O}-\text{N}=\text{CMe}_2)$. Donde las abreviaciones Me corresponden al grupo metilo, Ph a fenilo, Et a etilo y Pr a iso- o n-propilo. Un monómero disponible en el comercio es, por ejemplo, el Dynasylan® MEMO de la empresa Evonik-Degussa GmbH. Se trata del 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano.

La expresión (met)acrilato corresponde al éster del ácido (met)acrílico y significa aquí tanto metacrilato, como por ejemplo, metilmetacrilato, etilmetacrilato, etc.. así como también acrilato, como por ejemplo, metilacrilato, etilacrilato etc.. así como mezclas de ambos. Los monómeros que son polimerizados tanto en el bloque A como en el bloque B se eligen del grupo de los (met)acrilatos como, por ejemplo, alquil(met)acrilatos de alcoholes de cadena lineal, ramificada o bien cicloalifáticos con 1 hasta 40 átomos de C, como por ejemplo, el metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato, i-butil(met)acrilato, t-butil(met)acrilato, pentil(met)acrilato, 2-etilhexil(met)acrilato, estiril(met)acrilato, lauril(met)acrilato, ciclohexil(met)acrilato, isobornil(met)acrilato; los aril(met)acrilatos como, por ejemplo, el bencil(met)acrilato o el fenil(met)acrilato que se pueden presentar respectivamente como radicales arilo no sustituidos o bien sustituidos 1-4 veces; otros (met)acrilatos sustituidos aromáticamente como, por ejemplo, el naftil(met)acrilato; los mono(met)acrilatos de éteres, polietilenglicoles, polipropilenglicoles o sus mezclas con 5-80 átomos de C, como por ejemplo, el metacrilato de tetrahidrofurfurilo, metoxi(m)etoxietilmetacrilato, 1-butoxipropilmetacrilato, ciclohexiloximetilmetacrilato, benziloximetilmetacrilato, metacrilato de furfurilo, metacrilato de 2-butoxietilo, metacrilato de 2-etoxietilo, metacrilato de aliloximetilo, metacrilato de 1-etoxibutilo, metacrilato de 1-etoxietilo, metacrilato de etoximetilo, (met)acrilato de éter metílico de polietilenglicol y (met)acrilato de éter metílico de poli(propilenglicol).

Además de los (met) acrilatos antes presentados las composiciones polimerizantes pueden presentar también otros monómeros insaturados, que son copolimerizables con los (met)acrilatos antes mencionados y por medio de ATRP. Entre otros se encuentran los 1-alquenos, como 1-hexeno, 1-hepteno, alquenos ramificados, como por ejemplo, el vinilciclohexano, 3,3-dimetil-1-propeno, 3-metil-1-diisobutileno, 4-metil-1-penteno, acrilnitrilo, éster vinílico como, por ejemplo, el acetato de vinilo, estirenos, estirenos sustituidos con un sustituyente alquílico en el grupo vinilo, como por ejemplo, α -metilestireno y α -etilestireno, estirenos sustituidos con uno o varios sustituyentes alquilo en el anillo como el viniltolueno y el p-metilestireno, estirenos halogenados como, por ejemplo, el monocloroestireno, dicloroestireno, tribromoestireno y tetrabromoestireno; compuestos heterocíclicos como el 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, 3-etil-4-vinilpiridina, 2,3-dimetil-5-vinilpiridina, vinilpirimidina, 9-vinilcarbazol, 3-vinilcarbazol, 4-vinilcarbazol, 2-metil-1-vinilimidazol, viniloxolano, vinilfuran, viniltiofeno, viniltiolano, viniltiazol, viniloxazol y éter de isoprenilo; derivados de ácido maleico, como por ejemplo el anhídrido de ácido maleico, maleinimida, maleinimida de metilo y dienos como, por ejemplo, el divinilbenzol, así como en los bloques A los compuestos correspondientes hidroxifuncionalizados y/o aminofuncionalizados y/o mercaptofuncionalizados. Además estos copolímeros también se pueden fabricar de

manera que presenten una funcionalidad hidroxilo y/o amino y/o mercapto en un sustituyente. Dichos monómeros son, por ejemplo, la vinilpiperidina, el 1-vinilidazol, la N-vinilpirrolidona, 2-vinilpirrolidona, N-vinilpirrolidina, 3-vinilpirrolidina, N-vinilcaprolactama, N-vinilbutirolactama, tiazoles de vinilo hidrogenados y oxazoles de vinilo hidrogenados. Se prefieren en particular el éster de vinilo, éter de vinilo, los fumaratos, maleatos, estirenos o acrilonitrilos copolimerizados con los bloques A y/o bloques B.

El procedimiento puede realizarse en cualquier disolvente libre de halógenos. Se prefieren el tolueno, xileno, H₂O; los acetatos, preferiblemente el acetato de butilo, acetato de etilo, acetato de propilo; las cetonas, preferiblemente la etilmetilcetona, acetona; los éteres; alifáticos, preferiblemente el pentano, hexano; biocombustibles; pero también plastificantes como los polipropilenglicoles de bajo peso molecular o los ftalatos.

Los copolímeros de bloque de la composición ABA son representados por medio de una polimerización secuencial.

Además de la polimerización de la solución la ATRP se puede realizar también como una polimerización de una emulsión, de una mini emulsión, micro emulsión, suspensión o sustancia.

La polimerización se puede realizar a presión normal, a una presión baja o alta. La temperatura de la polimerización no es algo crítico y en general se sitúa entre -20°C y 200°C, preferiblemente entre 0°C y 130°C y en particular entre 50°C y 120°C.

El polímero conforme a la invención presenta preferiblemente un peso molecular medio en número entre 5000 g/mol y 100000 g/mol, en particular entre 7500 y 50000 g/mol y en especial \leq 30000 g/mol.

Como iniciadores bifuncionales se pueden emplear el RO₂C-CHX-(CH₂)_n-CHX-CO₂-R, RO₂C-C(CH₃)X-(CH₂)_n-C(CH₃)X-CO₂-R, RO₂C-CX₂-(CH₂)_n-CX₂-CO₂-R, RCO-CHX-(CH₂)_n-CHX-C(O)-R, RC(O)-C(CH₃)X-(CH₂)_n-C(CH₃)X-C(O)-R, RCO-CX₂-(CH₂)_n-CX₂-C(O)R, XCH₂-CO₂-(CH₂)_n-OC(O)-CH₂X, CH₃CHX-CO₂-(CH₂)_n-OC(O)CHXCH₃, (CH₃)₂CX-CO₂-(CH₂)_n-OC(O)CX(CH₃)₂, X₂CH-CO₂-(CH₂)_n-OC(O)CHX₂, CH₃CX₂C-CO₂-(CH₂)_n-OC(O)CX₂CH₃, XCH₂C(O)C(O)-CH₂X, CH₃CHXC(O)C(O)CHXCH₃, XC(CH₃)₂C(O)C(O)CX(CH₃)₂, X₂CHC(O)C(O)CHX₂, CH₃CX₂C(O)C(O)CX₂CH₃, XCH₂-C(O)-CH₂X, CH₃-CHX-C(O)-CHX-CH₃, CX(CH₃)₂-C(O)CX(CH₃)₂, X₂CH-C(O)-CHX₂, C₆H₅-CHX-(CH₂)_n-CHX-C₆H₅, C₆H₅-CX₂-(CH₂)_n-CX₂-C₆H₅, o, -m, o bien p-XCH₂-Ph-CH₂X, o, -m, o bien p-CH₃CHX-Ph-CHXCH₃, o, -m, o bien p-(CH₃)₂CX-Ph-CX(CH₃)₂, o, -m, o bien p-CH₃CX₂-Ph-CX₂CH₃, o, -m, o bien p-X₂CH-Ph-CHX₂, o, -m, o bien p-XCH₂-CO₂-Ph-OC(O)-CH₂X, o, -m, o bien p-CH₃CHX-CO₂-Ph-OC(O)CHXCH₃, o, -m, o bien p-(CH₃)₂CX-CO₂-Ph-OC(O)CX(CH₃)₂, (CH₃CX₂-CO₂-Ph-OC(O)CX₂CH₃, o, -m, o bien p-X₂CH-CO₂-Ph-OC(O)-CHX₂, o bien o, -m, o bien p-XSO₂-Ph-SO₂X (X corresponde a cloro, bromo o yodo; Ph equivale a fenileno (C₆H₄); R representa un radical alifático de 1 hasta 20 átomos de carbono, que puede ser de estructura lineal, ramificada o cíclica, saturada o una o varias veces insaturada y puede contener uno o varios compuestos aromáticos o bien no tener ninguno y n es una cifra entre 0 y 20. Preferiblemente se emplean el 1-4-butanodiol-di-(2-bromo-2-metilpropionato)-1,2-etilenglicol-di-(2-bromo-2-metilpropionato), éster dietílico del ácido 2,5-dibromo-adípico o bien el éster dietílico del ácido 2,3-dibromo-maleico. De la relación iniciador frente a monómero se obtiene el posterior peso molecular, en caso de que todo el monómero haya reaccionado.

Los catalizadores para la ATRP se mencionan en Chem. Rev. 2001, 101, 2921. Predominantemente se describen complejos de cobre, pero entre otros también se emplean compuestos de hierro, rodio, platino, rutenio o níquel. En general, se pueden emplear todos los compuestos de metales de transición que pueden formar un ciclo redox con el iniciador, o bien con la cadena polimérica, que presenta un grupo de átomos transferible. El cobre se puede añadir al sistema en forma de Cu₂O, CuBr, CuCl, CuI, CuN₃, CuSCN, CuCN, CuNO₂, CuNO₃, CuBF₄, Cu(CH₃COO) o bien Cu(CF₃COO).

Una alternativa a la ATRP descrita es una variante de la misma. En la ATRP invertida así mencionada se pueden emplear compuestos en elevadas etapas de oxidación como, por ejemplo, CuBr₂, CuCl₂, CuO, CrCl₃, Fe₂O₃ o bien FeBr₃. En estos casos la reacción se puede iniciar con ayuda de un formador de radicales clásico como, por ejemplo, el AIBN. Para ello se reducen inicialmente los compuestos a base de metales de transición, puesto que reaccionan con las radicales producidos a partir de los formadores de radicales clásicos. La ATRP invertida ha sido descrita por Wang y Matyjaszewski en Macromolecules (1995), Bd. 28, pág. 7572ff.

Una variante de la ATRP invertida es el empleo adicional de metales en la etapa de oxidación. Se produce una aceleración de la velocidad de reacción y el método se describe en la WO 98/40415.

El cociente molar de metal de transición frente a iniciador bifuncional es en general del orden de 0,02:1 hasta 20:1, preferiblemente del orden de 0,02:1 hasta 6:1 y en particular de 0,2:1 hasta 4:1, sin que deba realizarse ninguna limitación.

Para incrementar la solubilidad de los metales en los disolventes orgánicos y al mismo tiempo evitar la formación de compuestos organometálicos estables e inactivos en la polimerización, se añadirán ligandos al sistema. Además los ligandos facilitan la abstracción del grupo de átomos transferible por el compuesto de metales de transición. Una lista de los ligandos conocidos se incluye en WO 97/18247, WO 97/47661 o WO 98/40415. Los compuestos

empleados como ligandos presentan como componente coordinador principalmente uno o varios átomos de fósforo, nitrógeno, oxígeno y/o azufre. Se prefieren en particular los compuestos que contienen nitrógeno. Muy especialmente los ligandos de quelatos que contienen nitrógeno. Como ejemplos se mencionan la 2,2'-bipiridin-N,N',N'',N''', N''-pentametildietilentriamina (PMDETA), el tris(2-aminoetil)amina (TREN), el N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina o bien el 1,1,4,7,10,10-hexametiltrietilentetramina. El experto encuentra válidas indicaciones sobre la elección y combinación de los distintos componentes en WO 98/40415.

Estos ligandos pueden formar in situ con los componentes metálicos compuestos de coordinación o bien éstos pueden ser fabricados inicialmente como compuestos de coordinación y seguidamente ser añadidos a la mezcla de reacción.

La relación ligando (L) respecto al metal de transición depende del número de ligandos y del índice de coordinación del metal de transición (M). En general la relación molar es del orden de 100:1 hasta 0,1:1, preferiblemente 6:1 hasta 0,1:1, y en particular 3:1 hasta 1:1, sin que deba realizarse ninguna limitación. Según la ATRP realizada el compuesto de metal de transición precipita por la adición del compuesto de azufre descrito. Por medio de la adición, por ejemplo, de mercaptanos el halógeno de final de cadena es sustituido y se libera un hidrocarburo halogenado. El hidrocarburo halogenado, como por ejemplo el HBr, protona el ligando coordinado en un metal de transición L para dar un halogenuro de amonio. Mediante este proceso el complejo metal de transición-ligando es activado y precipita el metal "desnudo". A continuación se puede limpiar la solución polimérica fácilmente mediante una filtración simple. En el caso de los compuestos de azufre se trata preferiblemente de compuestos con un grupo SH. Se trata en particular de un regulador conocido de la polimerización con radicales libres.

Para estos productos se obtiene un campo de aplicación amplio. La elección de los ejemplos de aplicación no es adecuada para limitar la utilización de los polímeros conforme a la invención. Los polímeros telequéricos pueden ser empleados con los grupos reactivos como prepolímeros para una reticulación endurecida por la humedad. Estos prepolímeros pueden ser reticulados con cualquier polímero.

Las aplicaciones preferidas para los polímeros telequéricos conforme a la invención con, por ejemplo, grupos sililo tienen lugar en las masillas de juntas, adhesivos fundibles reactivos o bien en composiciones adhesivas. En particular se destacan las aplicaciones en masillas de juntas para sectores como la construcción de automóviles, barcos, máquinas, contenedores y aviones, así como en la industria electrónica y en la construcción de aparatos domésticos. Otros campos de aplicación son las masillas de juntas para aplicaciones en construcción, aplicaciones de sellado en caliente o adhesivos de montaje.

Las posibles aplicaciones para los materiales fabricados conforme a la invención no incluyen solamente medios aglutinantes para masillas de juntas o como etapas intermedias para la introducción de otro tipo de funcionalidades. En la EP 1 510 550 se ha descrito, por ejemplo, una composición de revestimiento que entre otras cosas consta de partículas de acrilato y poliuretanos. Un polímero conforme a la invención conducía a la mejora de las propiedades de reticulación y manipulación en una fórmula correspondiente. Otras aplicaciones posibles son, por ejemplo, fórmulas a base de laca en polvo.

Con los nuevos aglutinantes se pueden fabricar, por ejemplo, elastómeros reticulables de uno y dos componentes para una aplicación determinada. Otros componentes habituales de una fórmula son los disolventes, materiales de relleno, pigmentos, plastificantes, aditivos para la estabilización, captadores de agua, agentes aglomerantes, medios tixotrópicos, catalizadores de la reticulación, adhesivos (agentes adherentes), etc...

Para la reducción de la viscosidad se pueden emplear disolventes, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos como el tolueno, xileno, etc. ésteres como el acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de amilo, acetato de cellusolve, etc., cetonas, como por ejemplo, metiletilcetona, metilisobutilcetona, diisobutilcetona, etc. El disolvente se puede añadir durante la polimerización radical.

Los catalizadores de reticulación para aglutinantes hidrolizados en una fórmula, por ejemplo, con los poliuretanos correspondientes son los catalizadores orgánicos habituales de zinc, plomo, mercurio y bismuto, por ejemplo, el dilaurato dibutílico de estaño (por ejemplo, de BNT Chemicals GmbH), diacetato dibutílico de estaño, dicetonato dibutílico de estaño (por ejemplo, Metatin 740 de Acima/Rohm + Haas), dimaleato dibutílico de estaño, naftenato de estaño, etc. También se pueden emplear productos de reacción de compuestos orgánicos de estaño, por ejemplo, dilaurato dibutílico de estaño con ésteres de ácido silícico (por ejemplo, DYNASIL A y 40), como catalizadores de reticulación. Además también titanatos (por ejemplo, titanato de tetrabutilo, titanato de tetrapropilo, etc.), zirconatos (por ejemplo, zirconato de tetrabutilo, etc.), aminas (por ejemplo, butilamina, dietanolamina, octilamina, morfolina, 1,3-diazabicyclo (5,4,6)undecen-7(DBU), etc.) o bien sus sales de ácido carboxílico, poliamidas de bajo peso molecular, aminoorganosilanos, derivados de ácido sulfónico y sus mezclas.

Una ventaja de los copolímeros de bloque es la colorización así como la desodorización del producto fabricado.

Otra ventaja de la presente invención es un número limitado de funcionalidades. Un porcentaje elevado de grupos funcionales en el aglutinante conduce a una gelificación eventual antes de tiempo o bien al menos a un aumento adicional de la viscosidad de la solución o de la masa fundida.

Los ejemplos que se indican a continuación se dan para comprender mejor la presente invención, pero no son adecuados para limitar la invención a las características mencionadas.

5 **Ejemplos**

Los pesos moleculares promedio en masa o promedio en número M_n o M_w y el índice de polidispersidad $D = M_w/M_n$ se determinan como medida de las distribuciones del peso molecular a través de la cromatografía de permeación en gel (GPC) en tetrahidrofurano frente a un estándar de PMMA.

10 Los siguientes ejemplos se limitan a la síntesis de copolímeros de tres bloques ABA. Al experto le es fácilmente evidente que estos resultados sean transferidos fácilmente a los polímeros sin estructura de bloque o a los copolímeros de cinco bloques.

15 **Ejemplo de comparación 1**

En un recipiente de doble camisa equipado con agitador, termómetro, enfriador de reflujo, tubo conductor de nitrógeno y embudo de decantación se han colocado bajo una atmósfera de N_2 , acrilato de n-butilo (cantidades exactas en la tabla 1), 180 ml de acetato de etilo, óxido de cobre (I) (cantidad indicada en la tabla 1) y N,N,N', N'', N'''-pentametildietilentriamina (PMDETA, cantidad según la tabla 1). La solución se ha agitado durante 15 minutos a 20 70°C. A continuación, a la misma temperatura se ha añadido una cantidad de iniciador 1 (ver tabla 1) 1,4-butanodiol-di-(2-bromo-2-metilpropionato)(BDBIB, iniciador totalmente disuelto en 26 ml de acetato de etilo). Tras el periodo de polimerización de tres horas, se extrae una muestra para determinar el peso molecular medio M_n (por medio de SEC) y se añade una mezcla de 100 ml de acetato de etilo y metacrilato de metilo (cantidades exactas en la tabla 2). 25 La mezcla es polimerizada hasta una reacción esperada de al menos un 95% y se interrumpe por la adición de 2,0 g de mercaptoetanol y se agita durante otros 50 minutos a 75°C. La solución se lleva a cabo por filtración sobre gel de sílice y la posterior eliminación de los componentes volátiles por medio de la destilación. El peso molecular medio es determinado a continuación por las mediciones SEC.

30 **Ejemplo de comparación 2**

La polimerización se realiza de forma análoga al ejemplo de comparación 1 con la adición de las cantidades indicadas en la tabla 1. La interrupción de la reacción se lleva a cabo al añadir 2,0 g de ácido tioglicólico.

35 **Ejemplo de comparación 3**

La polimerización se realiza de forma análoga al ejemplo de comparación 1 con la adición de las cantidades indicadas en la tabla 1. La interrupción de la reacción se lleva a cabo al añadir 5,0 g de Dynasytan MTMO.

40 **Tabla 1**

	Ejemplo comparación 1	Ejemplo comparación 2	Ejemplo comparación 3
n-BA	134,7 g	135,7 g	134,5 g
Óxido de cobre (I)	1,3 g	1,4 g	1,3 g
PMDETA	3,5 g	3,6 g	3,8 g
Iniciador 1	2,6 g	2,6 g	2,7 g
MMA	68,2 g	67,6 g	67,7 g
M_n (1ª etapa)	19000	18600	20700
D	1,40	1,25	1,24
M_n (producto final)	28600	30400	32700
D	1,36	1,31	1,33

MMA = Metacrilato de metilo; n-BA = acrilato de n-butilo

Los ejemplos de comparación 1 hasta 3 demuestran que en el caso de una adición convencional de iniciador a un lote se forman polímeros con bloques internos de distribución estrecha y un índice de polidispersidad inferior a 1,4.

45 Una vez retirado el disolvente los productos funcionalizados con grupos sililo se pueden estabilizar por la adición de los medios desecantes adecuados. De este modo se garantiza una buena estabilidad al almacenamiento sin otro incremento de peso molecular.

50 **Ejemplo 1**

En un recipiente de doble camisa equipado con agitador, termómetro, enfriador de reflujo, tubo conductor de nitrógeno y embudo de decantación se han colocado bajo una atmósfera de N_2 , acrilato de n-butilo (cantidades exactas en la tabla 1), 180 ml de acetato de etilo, óxido de cobre (I) (cantidad indicada en la tabla 1) y N,N,N',N'',N'''-pentametildietilentriamina (PMDETA, cantidad según la tabla 1). La solución se ha agitado durante 15 minutos a

70°C. A continuación, a la misma temperatura se ha añadido una cantidad de iniciador 1 (ver tabla 1) 1,4-butanodiol-di-(2-bromo-2-metilpropionato)(BDBIB, iniciador totalmente disuelto en 26 ml de acetato de etilo). Al cabo de 2 minutos se inicia la reacción con la dosificación constante de una cantidad de iniciador 2 (ver tabla 1; disuelto en 20 ml de acetato de etilo), 1,4-butanodiol-di-(2-bromo-2-metilpropionato)(BDBIB). La dosificación se realiza sin interrupción y con una velocidad constante durante un periodo de tiempo t_1 . Tras la adición completa de iniciador se agita la solución de polimerización durante un periodo de tiempo t_2 a la temperatura de polimerización, antes de extraer una muestra para la determinación del peso molecular medio M_n (mediante SEC) y se añade el metacrilato de metilo (cantidades exactas en la tabla 1). La mezcla se agita durante otras dos horas a 75°C y a continuación se interrumpe al añadir 2,0 g de mercaptoetanol. La solución se trata por filtración sobre gel de sílice y la correspondiente separación de los componentes volátiles mediante destilación. El peso molecular medio se determina seguidamente mediante las mediciones SEC.

Ejemplo 2

La polimerización se realiza de forma análoga al ejemplo de comparación 1 con la adición de las cantidades indicadas en la tabla 2 manteniendo los tiempos indicados en la misma. La interrupción de la reacción se lleva a cabo al añadir 2,3 g de ácido tioglicólico.

Ejemplo 3

La polimerización se realiza de forma análoga al ejemplo 1 con la adición de las cantidades indicadas en la tabla 2 manteniendo los tiempos en ella establecidos. La interrupción de la reacción se lleva a cabo al añadir 4,9 g de Dynasylan MTMO.

Tabla 2

	Ejemplo comparación 1	Ejemplo comparación 2	Ejemplo comparación 3
n-BA	136,5 g	134,4 g	134,4 g
Óxido de cobre (I)	1,3 g	1,3 g	1,3 g
PMDETA	3,3 g	3,4 g	3,4 g
Iniciador 1	0,27 g	0,26 g	0,26 g
Iniciador 2	2,45 g	2,35 g	2,35 g
t_1	180 min	180 min	180 min
t_2	60 min	30 min	30 min
M_n (1ª etapa)	18700	20500	20000
D	1,91	1,94	1,86
M_n (producto final)	24100	25100	24300
D	1,87	1,82	1,98

MMA = Metacrilato de metilo; n-BA = acrilato de n-butilo

Las distribuciones del peso molecular de la primera etapa de polimerización son respectivamente monomodales y presentan un índice de molecularidad D superior a 1,8. Los productos finales tienen unos índices de molecularidad grandes si se comparan con los índices de los bloques B puros. Este efecto se deduce del peso molecular elevado, pero también se demuestra que la polimerización de los bloques A transcurre de forma controlada y que los bloques tienen propiamente una distribución del peso molecular estrecha. En el caso de Endcappings con Dynsylan MTMO se atribuye el aumento del índice de molecularidad a una dimerización parcial de las cadenas de polímeros en los grupos finales. Mediante una realización adecuada del ensayo se puede dismiular este efecto, que no está en relación con el procedimiento de polimerización.

La transferencia de los resultados a los copolímeros de cinco bloques de composición ACBCA o bien CABAC puede efectuarse de un modo análogo. Las síntesis de dichos copolímeros con una distribución estrecha no se han descrito en la patente DE 102008002016 del mismo autor, todavía no publicada.

Se puede realizar también sin problemas una transferencia del método a los polímeros sin estructura de bloque. En este caso, la adición de mercaptano se realiza directamente tras finalizar el tiempo de polimerización t_2 en lugar de la adición de la mezcla monomérica A.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la fabricación de polímeros a través de la polimerización por radicales con transferencia de átomos (ATRP) realizada de forma secuencial, que se caracteriza por que se añade un iniciador bifuncional en una primera porción a la solución de polimerización para iniciar la reacción y luego seguidamente se añade una segunda porción, los extremos de la cadena polimérica son funcionalizados al añadir un compuesto de azufre apropiado que presenta un segundo grupo funcional, y el copolímero de bloque de la composición ABA presenta una distribución global del peso molecular con un índice de polidispersidad mayor a 1,8.
- 10 2. Método para la fabricación de polímeros conforme a la reivindicación 1, que se caracteriza por que se añade el iniciador en dos lotes, de manera que el primer lote de iniciador constituye el 10% hasta el 60% en peso, preferiblemente el 20% hasta el 40% en peso de la cantidad total de iniciador y se añade por lotes al principio de la polimerización, y el segundo lote de iniciador se va añadiendo a una velocidad constante justo después de haber añadido el primer lote de iniciador.
- 15 3. Método para la fabricación de polímeros conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, que se caracteriza por que el compuesto de sulfuro tiene un grupo ácido, un grupo hidroxilo, un grupo sililo, un grupo alilo o bien un grupo amina como el segundo grupo funcional.
- 20 4. Método para la fabricación de polímeros conforme a la reivindicación 3, que se caracteriza por que al añadir el compuesto de azufre ambos halógenos situados en los extremos de la cadena polimérica son desplazados y precipita el catalizador de la ATRP.
- 25 5. Método para la fabricación de polímeros conforme a la reivindicación 3, que se caracteriza por que los extremos de la cadena son funcionalizados al menos en un 75%, preferiblemente al menos en un 85%, al añadir el compuesto de azufre.
- 30 6. Método para la fabricación de polímeros conforme a la reivindicación 1, que se caracteriza por que el polímero es un poliacrilato, un polimetacrilato o bien un heteropolímero de acrilatos y metacrilatos.
- 35 7. Método para la fabricación de polímeros conforme a la reivindicación 6, que se caracteriza por que el polímero o uno o más de los bloques poliméricos contiene además acrilatos y/o metacrilatos que tienen un grupo funcional adicional.
- 40 8. Método para la fabricación de polímeros conforme a la reivindicación 6, que se caracteriza por que el polímero o uno o más de los bloques poliméricos contiene además ésteres de vinilo, éteres de vinilo, fumaratos, maleatos, estirenos, acrilonitrilos o bien otros monómeros polimerizables por la ATRP.
- 45 9. Método para la fabricación de polímeros conforme a la reivindicación 1, que se caracteriza por que el polímero tiene un peso molecular medio entre 5000 g/mol y 100.000 g/mol, preferiblemente entre 7500 g/mol y 50.000 g/mol.
- 50 10. Método para la fabricación de polímeros conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que se caracteriza por que el polímero es un polímero de bloque, preferiblemente un copolímero de bloque de la composición ABA, ACBCA o CABAC.
- 55 11. Método para la fabricación de copolímeros de bloque de la composición ABA conforme a la reivindicación 10, que se caracteriza por que en el caso del bloque A se trata de un copolímero con una distribución del peso molecular monomodal, en el caso del bloque B se trata de un copolímero con una distribución del peso molecular monomodal con un índice de polidispersidad mayor a 1,8, de manera que los monómeros pueden ser (met) acrilatos o bien sus mezclas.
- 60 12. Método para la fabricación de copolímeros de bloque de la composición ACBCA o CABAC conforme a la reivindicación 10, que se caracteriza por que los bloques A y C son cada uno de ellos un copolímero de bloque con una distribución del peso molecular monomodal en la cual los monómeros pueden ser (met) acrilatos o mezclas de los mismos y no se utilizan monómeros con grupos funcionales adicionales en el bloque C.
- 65 13. Método para la fabricación de polímeros conforme a una de las reivindicaciones 10 hasta 11, que se caracteriza por que el iniciador se añade en dos lotes, donde el primer lote de iniciador equivale a un 10% hasta un 60% en peso, preferiblemente un 20% hasta un 40% en peso de la cantidad total de iniciador, y al inicio de la polimerización se añade lote a lote y porque el segundo lote de iniciador se dosifica directamente tras la adición del primer lote de iniciador a una velocidad de dosificación constante.
14. Método para la fabricación de copolímeros de bloque conforme a la reivindicación 13, que se caracteriza por que el segundo lote de iniciador se va añadiendo a dosis durante un periodo de al menos 30 minutos, preferiblemente al menos 60 minutos, y la dosificación termina al menos 60 minutos, preferiblemente al menos 90 minutos antes de la adición de la mezcla de monómeros A o bien C respecto a la solución de polimerización.

- 5 **15.** Copolímero de tres bloques ABA, que se caracteriza por que al menos un 75%, preferiblemente al menos un 85% de los extremos de la cadena tienen un grupo funcional que no es un halógeno, y el índice de polidispersidad del copolímero de tres bloques ABA es mayor a 1,8, pero menor al índice de polidispersidad del bloque B, por que contiene un bloque A con una distribución monomodal del peso molecular, así como un bloque B con una distribución monomodal amplia del peso molecular con un índice de polidispersidad mayor a 1,8, habiendo sido seleccionados los monómeros de los (met)acrilatos o de mezclas de los mismos, que se obtienen por un método conforme a la reivindicación 11.
- 10 **16.** Copolímero de cinco bloques de la composición ACBCA o CABAC, que se caracteriza por que al menos un 75%, preferiblemente al menos un 85% de los extremos de la cadena tienen un grupo funcional que no es un halógeno, y el índice de polidispersidad del copolímero de cinco bloques es mayor a 1,8, pero menor al índice de polidispersidad del bloque B, por que contiene bloques A y C, que son copolímeros que tienen una distribución monomodal del peso molecular, así como un bloque B con una distribución monomodal amplia del peso molecular con un índice de polidispersidad mayor de 1,8, habiendo sido seleccionados los monómeros de los (met)acrilatos o de mezclas de los mismos, que se obtienen por un método conforme a la reivindicación 12.
- 15
- 20 **17.** Uso de un polímero conforme a las reivindicaciones 15 ó 16 para la fabricación de adhesivos termofundibles, adhesivos capaces de fluir, adhesivos sensibles a la presión, masillas de juntas elásticas, medios de revestimiento o bien precursores de espuma.
- 18.** Uso de polímeros conforme a las reivindicaciones 15 ó 16 para la fabricación de compuestos termosellables.
- 25 **19.** Uso de polímeros conforme a las reivindicaciones 15 ó 16 en composiciones reticulables, en las cuales el copolímero de bloque contiene grupos funcionales reactivos.