

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 443 124**

51 Int. Cl.:

**C09J 153/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2009 E 09723614 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2013 EP 2268758**

54 Título: **Polímeros acrílicos que tienen colocación controlada de grupos funcionales**

30 Prioridad:

**20.03.2008 US 38063 P**  
**04.03.2009 US 157390 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.02.2014**

73 Titular/es:

**AVERY DENNISON CORPORATION (100.0%)**  
**150 North Orange Grove Boulevard**  
**Pasadena, CA 91103-3596, US**

72 Inventor/es:

**LESTER, CHRISTOPHER, L.;**  
**MILLER, BRANDON, S.;**  
**ZAJACZKOWSKI, MICHAEL, J.;**  
**BOTTORF, WILLIAM, L. y**  
**HEIMBACH, KYLE, R.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 443 124 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

Polímeros acrílicos que tienen colocación controlada de grupos funcionales

La invención se refiere a polímeros acrílicos, y en particular, a copolímeros acrílicos que incluyen la colocación controlada de grupos funcionales dentro de la estructura del polímero. Los copolímeros son útiles en la fabricación de adhesivos y elastómeros.

Los (co)polímeros (met)acrílicos se han estudiado y usado industrialmente durante más de 50 años. Debido al amplio intervalo de monómeros, los (co)polímeros (met)acrílicos muestran una variedad significativa de propiedades viscoelásticas, que se prestan bien a aplicaciones en adhesivos y elastómeros. Cuando se comparan con otros copolímeros que se usan para fines similares a los de los (met)acrílicos, se hacen evidentes varias ventajas significativas de los (met)acrílicos. Por ejemplo, en relación al caucho natural y copolímeros de bloques de estireno, los copolímeros (met)acrílicos tienen una transparencia óptica, estabilidad UV y resistencia a la temperatura y la oxidación superiores. Los (co)polímeros (met)acrílicos de última generación cumplen muchas características de rendimiento, en virtud de su alto peso molecular y reacciones de reticulación. Debido a la amplia variedad de monómeros copolimerizables, los (co)polímeros (met)acrílicos tienen polaridad adaptable y la capacidad de sufrir diversas reacciones de reticulación. Típicamente se procesan (co)polímeros (met)acrílicos de alto rendimiento con grandes cantidades de disolventes orgánicos.

Cada vez más, hay presiones económicas y regulatorias significativas para que los productores de polímeros acrílicos con disolventes reduzcan el uso de disolventes orgánicos en sus procedimientos. En particular, es común que los polímeros acrílicos con disolventes en aplicaciones adhesivas sean aplicados como revestimiento desde disoluciones que tienen de media sólo 30-40% de polímero. El disolvente tiene que ser evaporado y después recogido o bien incinerado, todas las cuales son operaciones que requieren mucha energía y son costosas. Adicionalmente, la retirada del disolvente de películas adhesivas gruesas puede producir defectos en la película adhesiva seca.

El control de la arquitectura del polímero es a menudo materia de intensiva investigación con el objetivo de mejorar el rendimiento para aplicaciones que plantean siempre un desafío cada vez mayor. Las arquitecturas que se sabe que poseen los polímeros acrílicos incluyen copolímeros de bloques, polímeros telequéricos, y polímeros aleatorios de peso molecular controlado. Si bien se han producido avances en el control de la arquitectura con muchos beneficios, cada uno de estos tipos arquitecturales tiene desventajas. Por ejemplo, los copolímeros de bloques tienen altas viscosidades en fusión que requieren altas temperaturas de procesamiento, haciendo difícil controlar la reactividad de los grupos funcionales. La producción de polímeros telequéricos implica a menudo múltiples etapas. Los telequéricos implican la colocación de un grupo funcional reactivo exclusivamente en el extremo terminal de un polímero y no en otras partes de la cadena principal del polímero. Los grupos funcionales situados en los extremos terminales de los polímeros sirven únicamente para aumentar el peso molecular lineal de una manera en la que los extremos de cadena del polímero libres son eliminados. Como resultado, los polímeros telequéricos pueden dar materiales de alta resistencia pero no proporcionan las propiedades viscoelásticas críticas a los adhesivos y algunas aplicaciones de elastómeros. Los polímeros aleatorios de peso molecular controlado requieren altas cantidades de reticulación para lograr la formación de una red.

En los últimos 15-20 años se han desarrollado diversas técnicas de polimerización controlada de radicales para dar un buen control arquitectural de los monómeros (met)acrílicos. Estas técnicas son típicamente tolerantes con una amplia variedad de monómeros y grupos funcionales, a diferencia de técnicas previas como la polimerización aniónica o por transferencia de grupos. Se ha realizado una cantidad sustancial de investigación fundamental para entender estos tipos de polimerización, y Matyjewski ha editado una minuciosa revisión. La polimerización por transferencia de cadenas y fragmentación por adición reversible (RAFT, por sus siglas en inglés) es una de tales técnicas que ha demostrado funcionar extremadamente bien con una amplia variedad de monómeros (met)acrílicos, dando un control excelente del peso molecular y polidispersidad. El mecanismo RAFT para polimerización controlada está bien entendido y extensamente reportado. Aunque se han reportado algunos ejemplos de PSAs (adhesivos sensibles a la presión) acrílicos de arquitectura controlada, se ha hecho muy poco trabajo para explorar la influencia de la colocación de grupos funcionales reactivos.

La solicitud de patente internacional WO 2006/106277 A2 describe un copolímero de etileno lineal, que comprende al menos una primera secuencia A que tiene una temperatura de transición vítrea más alta que 20 °C, al menos una segunda secuencia B que tiene una temperatura de transición vítrea más baja que 15 °C, al menos una tercera secuencia C que tiene una temperatura de transición vítrea más alta que 20 °C, siendo dichas primera secuencia A y tercera secuencia C idénticas o diferentes, y comprendiendo al menos una de ellas al menos una unidad de monómero que incluye al menos una función  $-CO_2H$  y/o carboxilato,  $-COO^-$ , en donde dicho copolímero se usa en composiciones adhesivas y composiciones termoplásticas.

La solicitud de patente internacional WO 2007/140225 A2 describe un copolímero de multibloques anfífilico que consiste en a) un bloque central hidrófilo y b) bloques terminales hidrófobos, en donde dicho copolímero de multibloques es insoluble en agua.

La solicitud de patente internacional WO 03/055919 A1 describe un método para preparar una dispersión acuosa de partículas de polímero que comprende las siguientes etapas: (i) preparar una dispersión que tiene una fase acuosa continua, una fase orgánica dispersada que comprende uno o más monómeros etilénicamente insaturados, y un agente RAFT anfílico como estabilizante para dicha fase orgánica, y (ii) polimerizar dichos uno o más monómeros etilénicamente insaturados bajo el control de dicho agente RAFT anfílico para formar dicha dispersión acuosa de partículas de polímero.

Esta invención soluciona los problemas asociados con los polímeros diseñados conocidos previamente mediante la colocación de monómeros reticulables en segmentos del polímero de peso molecular y posición controlados. El peso molecular global es bajo, lo que da disoluciones y fundidos deseables de viscosidad baja y alto contenido en sólidos. Conjuntamente con la buena procesabilidad, se obtienen elastómeros y adhesivos de alto rendimiento tras la reticulación. En particular, los monómeros reticulables se colocan en segmentos específicos de la cadena principal del polímero, con lo que la densidad de retículos es controlada para un rendimiento óptimo. Las composiciones de la presente invención no contienen heterogeneidad indeseada antes de la reticulación. Un beneficio adicional es que, en todas las realizaciones de la invención, los extremos de cadena del polímero son preservados para dar propiedades viscoelásticas y superficiales deseadas. Para controlar la colocación de monómeros reticulables, es necesario emplear una técnica de polimerización por radicales libres controlada. En contraste con los procedimientos por radicales libres estándar, donde es imposible controlar la colocación de monómeros reticulables.

Por tanto, según la presente invención se proporciona una composición reticulable como se reivindica en la reivindicación 1, un adhesivo sensible a la presión como se reivindica en la reivindicación 5, y un elastómero como se reivindica en la reivindicación 6.

La FIG. 1 es una representación gráfica de la viscosidad en fusión (Pa.s) frente a la temperatura para el Ejemplo 3 no según la invención.

La FIG. 2 es una representación gráfica de la viscosidad en fusión (Pa.s) frente a la temperatura para el Ejemplo 5 no según la invención.

La FIG. 3 es una representación gráfica de la viscosidad en fusión (Pa.s) frente a la temperatura para el Ejemplo 6 de la invención.

La FIG. 4 es una representación gráfica de la viscosidad en fusión (Pa.s) frente a la temperatura para el Ejemplo 8 no según la invención.

La FIG. 5 es una representación gráfica de la viscosidad en fusión (Pa.s) frente a la temperatura para el Ejemplo Comparativo 10 de la invención.

La FIG. 6 es una representación gráfica de la viscosidad en fusión (Pa.s) frente a la temperatura para el Ejemplo Comparativo 12 de la invención.

La FIG. 7 es una representación gráfica del  $\tan(\delta)$  frente a la temperatura para los materiales de la Tabla 13.

La FIG. 8 es una representación gráfica del  $\tan(\delta)$  frente a la temperatura para los materiales de la Tabla 15.

La FIG. 9 es una representación gráfica del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) en función de la temperatura.

Se proporcionan copolímeros acrílicos preparados usando un procedimiento de polimerización por radicales controlado. El copolímero contiene un segmento no reactivo y dos segmentos reactivos. Los segmentos reactivos incluyen al menos un grupo funcional que es capaz de sufrir una reacción de reticulación. Los segmentos del polímero tienen tamaño y colocación controlados para obtener propiedades adaptadas. Por ejemplo, colocando selectivamente grupos funcionales en posiciones deseadas en una molécula polimérica, se pueden producir polímeros que dan adhesivos sensibles a la presión que exhiben un equilibrio mejorado entre cohesión y adhesión.

Los elastómeros de alto módulo y adhesivos de alta fuerza muestran típicamente un módulo constante en función de la temperatura. De manera inversa, los elastómeros tenaces, altamente extensibles, y adhesivos de alta pegajosidad y pelado tienen a menudo un grado de carácter líquido viscoso. Una vía para este comportamiento es mediante el control de la densidad de retículos por medio de la colocación de funcionalidades reactivas en segmentos específicos del polímero. Colocar funcionalidades reactivas en segmentos adyacentes a los grupos terminales del polímero da alto módulo y alta fuerza. Colocar las funcionalidades reactivas en el (los) segmento(s) central(es) del polímero da un carácter líquido viscoso significativo.

La composición reticulable de la presente invención se puede preparar mediante un procedimiento de polimerización de dos etapas para preparar un copolímero acrílico reticulable que tiene un primer segmento con grupos funcionales reactivos proporcionados por al menos un monómero acrílico. Se añade un segundo segmento al primer segmento para formar el copolímero acrílico. El segundo segmento no contiene grupos funcionales reticulables, y es miscible con el primer segmento. Como se emplea en la presente memoria, el término "miscible molecularmente" significa un compuesto o mezcla de compuestos que exhibe propiedades en estado masivo que son indicativas de un

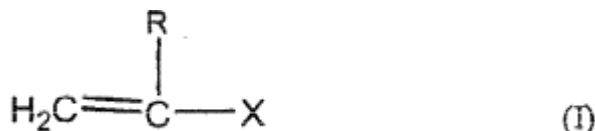
comportamiento de fase única. Con respecto al copolímero acrílico, la observación de una única Tg es indicativa de miscibilidad de segmentos del polímero. La Tg única es intermedia entre las de los segmentos del polímero constituyentes, y varía monotónicamente entre estos valores según cambian las cantidades relativas de cada segmento.

- 5 Alternativamente, se puede usar un procedimiento para preparar un copolímero acrílico reticulable que tiene un primer segmento que no tiene grupos funcionales reactivos, en donde se añade al primer segmento un segundo segmento que tiene grupos funcionales reactivos proporcionados por al menos un monómero acrílico para formar el copolímero acrílico.

10 Con la polimerización por radicales libres convencional, los polímeros son terminados cuando el grupo terminal de radical libre reactivo es destruido por reacciones de terminación o transferencia de cadenas. Los procesos de terminación o transferencia de cadenas son típicamente irreversibles, y dan un polímero que es inactivo. El resultado de esto es una distribución de pesos moleculares ancha y poco control sobre la distribución de monómeros en la cadena principal del polímero. Las polimerizaciones por radicales controlados implican procedimientos por radicales reversibles, en los que la terminación y transferencia de cadenas irreversibles están ausentes en gran medida. Hay tres tipos principales de metodologías de polimerización por radicales controlados, que incluyen polimerización por radicales con transferencia de átomos (ATRP), transferencia de cadenas con adición-fragmentación reversible (RAFT), y polimerización por radicales libres estables (SFRP) (de la cual la polimerización mediada por nitróxido (NMP) es un subgrupo). El RAFT y el SFRP son métodos particularmente útiles, debido a su tolerancia a una amplia variedad de grupos funcionales y su eficacia y versatilidad en la producción de polímeros polimerizados por radicales controlados.

25 El segmento no reactivo del polímero acrílico puede derivar de acrilatos, metacrilatos, o mezclas de los mismos. Los acrilatos incluyen acrilatos de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, de arilo o cíclicos tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de fenilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de isobornilo, acrilato de 2-propilheptilo, acrilato de isodecilo, acrilato de isoestearilo. Estos compuestos contienen típicamente de 3 a 20 átomos de carbono, y en una realización 3 a 8 átomos de carbono. Los metacrilatos incluyen metacrilatos de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, de arilo o cíclicos tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de fenilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de isoocilo. Estos compuestos contienen típicamente de 4 a 20 átomos de carbono, y en una realización 3 a 10 átomos de carbono.

- 30 El segmento reactivo del polímero acrílico comprende al menos un monómero que tiene la fórmula:



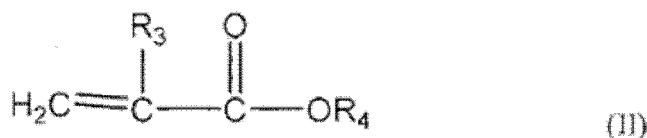
donde R es H o CH<sub>3</sub> y X representa o contiene al menos un grupo funcional capaz de reticular, en donde dicho al menos un grupo funcional se elige de grupos siloxi, hidroxil, isocianato, epoxi, amino, mercapto, tiol, alcoxi, oxazol, acrilamida y acetoacetoxi.

- 35 Los monómeros hidroxifuncionales incluyen, por ejemplo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxisopropilo y (met)acrilato de hidroxibutilo. Los monómeros epoxifuncionales incluyen, por ejemplo, metacrilato de glicidilo y acrilato de glicidal.

40 Las acrilamidas incluyen acrilamida y sus derivados, que incluyen los derivados de alquilo y arilo N-sustituidos de la misma. Estos incluyen N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida y t-octilacrilamida. Las metacrilamidas incluyen metacrilamida y sus derivados, que incluyen los derivados de alquilo y arilo N-sustituidos de la misma.

45 Los compuestos de siloxi polimerizables incluyen viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, viniltripropoxisilano, vinilmetildimetoxisilano, vinilmetildietoxisilano, vinilmetildipropoxisilano, γ-metacriloxipropiltrimetoxisilano, γ-metacriloxipropiltriethoxisilano, γ-metacriloxipropiltripropoxisilano, γ-metacriloxidimetoxisilano, γ-metacriloxipropilmetildimetoxisilano, γ-metacriloxipropilmetildietoxisilano, γ-metacriloxipropilmetildipropoxisilano, γ-metacriloximetildimetoxisilano, γ-metacriloximetiltrimetoxisilano, γ-metacriloximetiltriethoxisilano, (metacriloximetil)metildimetoxisilano, (metacriloximetil)metildietoxisilano, γ-metacriloxipropiltriacetoxisilano, γ-acriloxipropiltrimetoxisilano, γ-acriloxipropiltriethoxisilano, γ-metacriloximetildietoxisilano, γ-acriloxipropiltripropoxisilano, γ-acriloxipropilmetildimetoxisilano, γ-acriloxipropilmetildietoxisilano y γ-acriloxipropilmetildipropoxisilano.

- 50 Además del monómero que tiene grupo(s) funcional(es), el segmento reactivo puede incluir al menos un monómero que tiene la fórmula:

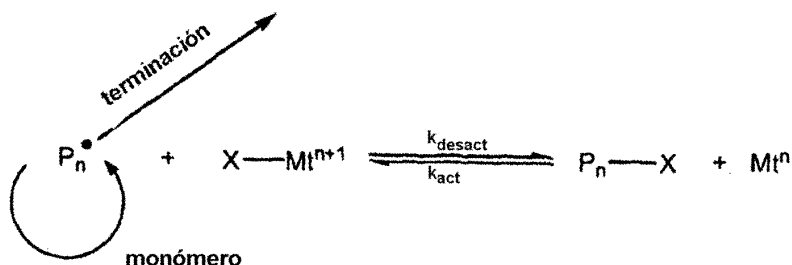


donde  $\text{R}_3$  es H o  $\text{CH}_3$  y  $\text{R}_4$  es un grupo alquilo saturado, ramificado o no ramificado, que tiene 4 a 14 átomos de carbono.

5 Los copolímeros acrílicos de la invención se preparan usando cualquiera de los procedimientos de polimerización por radicales controlados, que incluyen polimerización por radicales con transferencia de átomos (ATRP); transferencia de cadenas con adición-fragmentación rápida (RAFT); y polimerización por radicales libres estables (SFRP). La polimerización mediada por nitróxido (NMP) es un ejemplo de un procedimiento SFRP.

10 La ATRP implica la iniciación de cadenas de polimerización por radicales libres mediante una especie orgánica halogenada en presencia de una especie de haluro metálico. El metal tiene varios estados de oxidación diferentes que le permiten abstraer un haluro del organohaluro, creando un radical que inicia entonces la polimerización por radicales libres. Después de la iniciación y propagación, el radical sobre el término de la cadena activo es terminado reversiblemente (con el haluro) reaccionando con el catalizador en su estado de oxidación más alto. Un mecanismo simplificado para la activación-desactivación reversible de cadenas de polímero durante ATRP se muestra en el Esquema 1. Así, el proceso redox da lugar a un equilibrio entre cadenas dormidas (polímero-haluro) y activas (polímero-radical). El equilibrio se diseña para favorecer intensamente el estado dormido, lo que reduce eficazmente la concentración de radicales a niveles suficientemente bajos para limitar el acoplamiento bimolecular.

15 El iniciador en ATRP es usualmente un haluro orgánico activado de bajo peso molecular ( $\text{RX}$ ,  $\text{R}$ =alquilo activado,  $\text{X}$ =cloro, bromo, yodo). Sin embargo, se pueden usar pseudohaluros orgánicos (p.ej.,  $\text{X}$ =tiocianato, azida) y compuestos con  $\text{N-X}$  débil (p.ej.,  $\text{N}$ -bromosuccinimida) o  $\text{S-X}$  débil (p.ej., haluros de sulfonilo). La ATRP puede ser  
20 mediada por diversos metales, que incluyen  $\text{Ti}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Re}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{Os}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$  y  $\text{Cu}$ . Los complejos de  $\text{Cu}$  ofrecen los catalizadores más eficaces en la ATRP de un amplio intervalo de monómeros en medios diversos. Los ligandos basados en nitrógeno usados comúnmente, usados conjuntamente con catalizadores ATRP de  $\text{Cu}$ , incluyen derivados de bipyridina y piridina-imina bidentadas, dietilentriamina tridentada y tris[2-aminoetilen]amina y tetraazacicotetradecano tetradentados.



Esquema 1

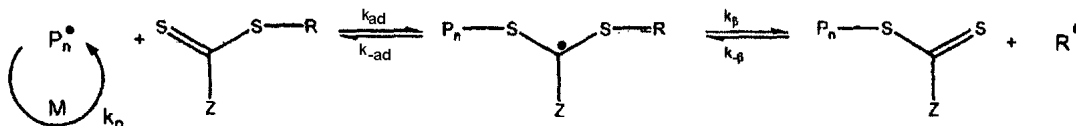
25 La polimerización controlada por RAFT se produce por transferencia rápida de cadenas entre radicales del polímero crecientes y cadenas del polímero dormidas. Después de la iniciación, el agente de control llega a ser parte de la cadena de polímero dormida. Los rasgos mecanísticos clave del RAFT se ilustran en el Esquema 2. Los agentes RAFT comunes contienen grupos tiocarbonil-tio, e incluyen, por ejemplo, ditiocésteres, ditiocarbamatos, tritiocarbonatos y xantenos. Ejemplos de agentes RAFT útiles incluyen los descritos en "The Chemistry of Radical  
30 Polymerization", Graeme Moad & David H. Solomon, 2<sup>nd</sup> rev. ed., 2006, Elsevier, p. 508-514.

35 La iniciación y terminación radical-radical se producen como en la polimerización por radicales convencional. En las fases tempranas de la polimerización, la adición de un radical propagador ( $\text{Pn}^*$ ) al compuesto de tiocarboniltio, seguido de la fragmentación del radical intermedio, da lugar a un compuesto de tiocarboniltio polimérico y un nuevo radical ( $\text{R}^*$ ). La reacción del radical ( $\text{R}^*$ ) con el monómero forma un nuevo radical propagador ( $\text{Pm}^*$ ). Un rápido equilibrio entre los radicales propagadores activos ( $\text{Pn}^*$  y  $\text{Pm}^*$ ) y los compuestos de tiocarboniltio poliméricos dormidos proporciona igual probabilidad para que todas las cadenas crezcan y permite la producción de polímeros de dispersidad estrecha.

Iniciación



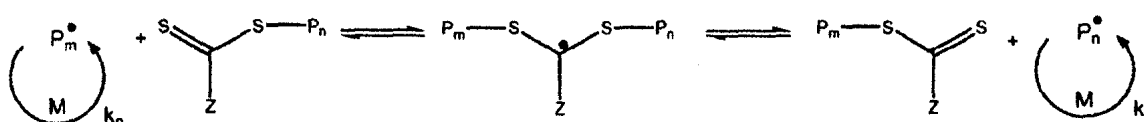
Transferencia/propagación de cadenas reversible



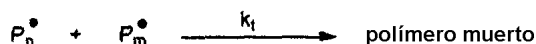
Reiniciación



Transferencia/propagación de cadenas reversible (degenerada)

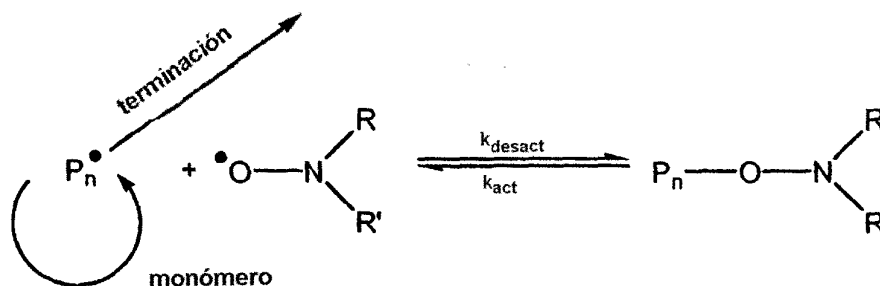


Terminación



**Esquema 2**

5 La SFRP, y en particular, NMP, consigue un control con equilibrio dinámico entre alcoxiaminas dormidas y radicales activamente propagadores. El uso de nitroxidos para mediar (es decir, controlar) la polimerización por radicales libres ha sido desarrollado extensivamente. Se han descrito muchos tipos diferentes de nitroxidos, y hay muchos métodos para producir nitroxidos in situ. Independientemente del nitroxido o su método de generación, el rasgo mecanístico clave del NMP es el acoplamiento reversible del nitroxido (es decir, R2NO) a un radical de cadena de polímero creciente (P\*) como se muestra en el Esquema 3.



**Esquema 3**

10 Los ejemplos de agentes NMP útiles incluyen los descritos en "The Chemistry of Radical Polymerization", Graeme Moad & David H. Solomon, 2<sup>nd</sup> rev. ed., 2006, Elsevier, p. 473-475. Un ejemplo de un agente NMP disponible en el mercado es BlocBuilder<sup>®</sup>, un compuesto de alcoxiamina que actúa como iniciador y agente de control, disponible en Arkema.

Agente reticulador

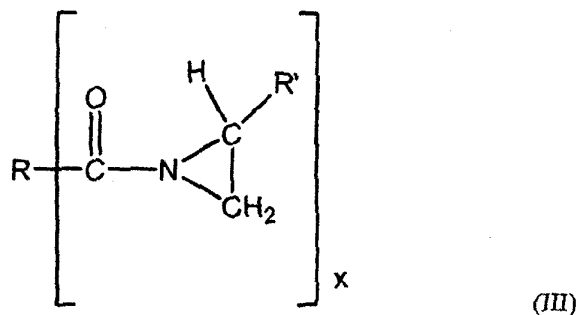
15 El adhesivo puede ser reticulado durante el post-curado del adhesivo para aumentar la fuerza cohesiva del adhesivo sensible a la presión. Esto se puede conseguir por medio de reticulación covalente, tal como calor, radiación actínica o de haces de electrones, o reticulación iónica basada en metales entre grupos funcionales. La Tabla 1 enumera los tipos de reticuladores para los diversos grupos funcionales del polímero segmentado.

Tabla 1

Grupo funcional del polímero segmentado	Reticulador
Silano	Auto-reactivo
Hidroxilo	Isocianato, melamina formaldehído, anhídrido, epoxi, ésteres y quelatos de titanio
Ácido carboxílico, ácido fosfórico	Aziridinas, isocianato, melamina formaldehído, anhídrido, epoxi, carbodiimidias, quelatos metálicos, ésteres de titanio y oxazolinias
Isocianato	Auto-reactivo, ácido carboxílico, amina, hidroxilo
Vinilo	Reacción de adición con hidruro de silicona
(Met)acrilato	Amina, mercaptano, auto-reactivo con catalizador de radicales (UV, térmico), acetoacetato
Epoxi	Amina, ácido carboxílico, ácido fosfórico, hidroxilo, mercaptano
Amina	Isocianato, melamina formaldehído, anhídrido, epoxi, acetoacetato
Mercapto	Isocianato, melamina formaldehído, anhídrido, epoxi
Acetoacetato	Acrilato, amina

Las aziridinas polifuncionales adecuadas incluyen, por ejemplo, tris[3-aziridinilpropionato] de trimetilolpropano; tris[3-(2-metilaziridinil)propionato] de trimetilolpropano; tris[2-aziridinilbutirato] de trimetilolpropano; óxido de tris(1-aziridinil)-fosfina; óxido de tris(2-metil-1-aziridinil)fosfina; tris[3-(1-aziridinil)propionato] de penta-eritritol; y tetrakis[3-(1-aziridinil)propionato] de penta-eritritol. También se pueden usar combinaciones de más que una aziridina polifuncional. Los ejemplos de aziridinas polifuncionales disponibles en el mercado incluyen NEOCRYL CX-100 de Zeneca Resins, que se cree que es tris[3-(2-metilaziridinil)-propanoato] de trimetilolpropano, y Xama-2, Xama-7 y Xama-220, de Bayer Material Science.

Se pueden usar aziridina-amidas multifuncionales que tienen la fórmula general:



en donde R puede ser un grupo alquileo o bien aromático y R' puede ser hidrógeno o un grupo alquilo, y x es al menos 2. Los ejemplos de aziridina-amidas multifuncionales adecuadas incluyen 1,1'-(1,3-fenilendicarbonil)bis[2-metilaziridina]; 2,2,4-trimetiladipoil-bis[2-etilaziridina]; 1,1'-azelaoil-bis[2-metilaziridina]; y 2,4,6-tris(2-etil-1-aziridinil)-1,3,5-triazina.

Los agentes reticuladores de quelato metálico pueden ser compuestos preparados coordinando metales multivalentes tales como Al, Fe, Zn, Sn, Ti, Sb, Mg y V con acetilacetona o acetoacetato de etilo.

Entre los agentes reticuladores de isocianato que se pueden usar están diisocianatos y triisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos. Los ejemplos incluyen diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de m-fenileno, diisocianato de 4-cloro-1,3-fenileno, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-difenileno, diisocianato de 4,4'-difenileno, diisocianato de xileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 1,10-decametileno, diisocianato de 1,4-ciclohexileno, bis(ciclohexilisocianato) de 4,4'-metileno, diisocianato de 1,5-tetrahidronaftaleno, diisocianato de paraxileno, diisocianato de dureno, diisocianato de 1,2,4-benceno, diisocianato de isoformo, diisocianato de 1,4-tetrametilxileno, diisocianato de 1,5-naftaleno, o sus reaccionantes con poliol tal como trimetilolpropano.

Otros agentes reticuladores útiles incluyen reticuladores de melamina monoméricos y poliméricos, tales como Cymel 303 y 370, disponibles en Cytec.

El agente reticulador se usa típicamente a un nivel de 0,05% a 5%, o de 0,075% a 2%, o de 0,1% a 1,5% en peso de sólidos del adhesivo.

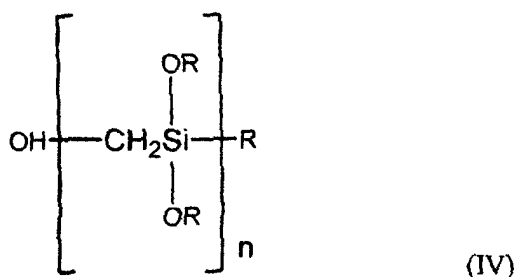
Los polímeros segmentados anhídrido-funcionales pueden ser convertidos en silanos por una reacción de post-polimerización con silanos amino-, mercapto- o hidroxil-funcionales. Los ejemplos de alcoxisilanos que contienen grupo amino que tienen un grupo amino primario solo como grupo reactivo incluyen aminoalquiltrialcoxisilanos tales como aminometiltrimetoxisilano, aminometiltrietoxisilano,  $\beta$ -amino-etiltrimetoxisilano,  $\beta$ -amino-etiltrietoxisilano,  $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -aminopropiltrietoxisilano,  $\gamma$ -aminopropiltripropoxisilano,  $\gamma$ -aminopropiltriisopropoxisilano, y  $\gamma$ -aminopropiltributoxisilano; (aminoalquil)-alquildialcoxisilanos tales como  $\beta$ -aminoetilmetildimetoxisilano,  $\gamma$ -aminoetilmetildietoxisilano,  $\gamma$ -aminopropilmetildimetoxisilano,  $\gamma$ -aminopropilmetildietoxisilano, y  $\gamma$ -aminopropilmetildipropoxisilano; y aminoalquildialquil(mono)alcoxisilanos correspondientes.

Los ejemplos de alcoxisilanos que contienen grupos amino que tienen un grupo amino primario y un grupo amino secundario como grupos reactivos incluyen N-(aminoalquil)aminoalquiltrialcoxisilanos tales como N- $\beta$ -(aminoetil)- $\gamma$ -aminopropil-trimetoxisilano y N- $\beta$ -(aminoetil)- $\gamma$ -aminopropil-trietoxisilano; y N-(aminoalquil)aminoalquilalquildialcoxisilanos tales como N- $\beta$ -(aminoetil)- $\gamma$ -amino-propilmetildimetoxisilano y N- $\beta$ -(aminoetil)- $\gamma$ -amino-propilmetildietoxisilano.

Los ejemplos de alcoxisilanos que contienen grupo amino que tienen un grupo amino secundario solo como grupo reactivo incluyen N-fenilamino-metiltrimetoxisilano y N-fenil- $\beta$ -aminoetiltrialcoxisilanos tales como N-fenil- $\beta$ -aminoetiltrimetoxisilano y N-fenil- $\beta$ -aminoetiltriethoxisilano; N-fenil- $\gamma$ -aminopropiltrialcoxisilanos tales como N-fenil- $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano, N-fenil- $\gamma$ -aminopropiltrietoxisilano, N-fenil- $\gamma$ -aminopropiltripropoxisilano, y N-fenil- $\gamma$ -aminopropiltributoxisilano; N-fenilaminoalquil(mono- o di)-alquil(di- o mono)-alcoxisilanos correspondientes; así como N-alquilaminoalquiltrialcoxisilanos correspondientes a los alcoxisilanos que contienen grupos amino enumerados anteriormente que tienen un grupo amino secundario sustituido con grupo fenilo, tales como N-metil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-etil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-n-propil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-n-butil-aminometiltrimetoxisilano, N-n-butil-2-aminoetiltrimetoxisilano, N-n-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-n-butil-3-aminopropiltrietoxisilano, y N-n-butil-3-aminopropiltripropoxisilano, y N-alquilaminoalquil(mono- o di)-alquil(di- o mono)alcoxisilanos correspondientes. Otros incluyen N-ciclohexilaminometilmetildietoxisilano y N-ciclohexilaminometil-trietoxisilano.

Los ejemplos de los silanos que contienen grupos mercapto incluyen mercaptoalquiltrialcoxisilanos tales como mercaptometiltrimetoxisilano, mercaptometiltrietoxisilano,  $\beta$ -mercaptoetiltrimetoxisilano,  $\beta$ -mercaptoetiltriethoxisilano,  $\beta$ -mercaptoetiltripropoxisilano,  $\beta$ -mercaptoetiltriisopropoxisilano,  $\beta$ -mercaptoetiltributoxisilano,  $\gamma$ -mercaptopropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -mercaptopropiltrietoxisilano,  $\gamma$ -mercaptopropiltripropoxisilano, y  $\gamma$ -mercaptopropiltributoxisilano; (mercaptoalquil)alquildialcoxisilanos tales como  $\beta$ -mercaptoetilmetildimetoxisilano,  $\beta$ -mercaptoetilmetildietoxisilano,  $\gamma$ -mercaptopropilmetildimetoxisilano,  $\gamma$ -mercaptopropilmetildietoxisilano,  $\gamma$ -mercaptopropilmetildipropoxisilano,  $\beta$ -mercaptopropilmetildiisopropoxisilano,  $\gamma$ -mercaptopropilmetildibutoxisilano,  $\beta$ -mercaptopropilmetildibutoxisilano,  $\gamma$ -mercaptopropilmetildietoxisilano,  $\gamma$ -mercaptopropilmetildiisopropoxisilano, y mercaptopropilmetildibutoxisilano; y (mercaptoalquil)dialquil(mono)-alcoxisilanos correspondientes.

Los ejemplos de silanos hidroxil-funcionales incluyen hidroximetiltrialcoxisilanos que tienen la fórmula:



donde R es un grupo alquilo y n es al menos 1. El grupo alquilo es preferiblemente un grupo alquilo inferior que tiene 1 a 6 átomos de carbono, y preferiblemente 1 a 3 átomos de carbono. Particularmente útiles son los silanos en los que el grupo alquilo es metilo o etilo, a saber, hidroximetiltrietoxisilano e hidroximetiltriethoxisilano cuando n en la fórmula III es igual a 1.

Los adhesivos de la presente invención pueden comprender además aditivos tales como pigmentos, cargas, plastificantes, diluyentes, antioxidantes y agentes de pegajosidad. El pigmento se proporciona, si se desea, en una cantidad suficiente para comunicar el color deseado al adhesivo. Los ejemplos de pigmentos incluyen, sin limitación, cargas inorgánicas sólidas tales como negro de humo, dióxido de titanio y colorantes orgánicos. También son útiles cargas inorgánicas adicionales tales como trihidrato de aluminio, cristobalita, fibras de vidrio, caolín, sílice precipitada o de pirólisis, cobre, cuarzo, wollastonita, mica, hidróxido de magnesio, silicatos (p.ej. feldespato), talco, níquel y carbonato de calcio. Óxidos metálicos tales como trihidrato de aluminio e hidróxido de magnesio son



particularmente útiles como retardantes de llama.

Se puede usar una amplia variedad de agentes de pegajosidad para mejorar la pegajosidad y pelado del adhesivo. Estos incluyen rosinas y derivados de rosina que incluyen materiales resinosos que aparecen naturalmente en la oleorresina de los pinos, así como derivados de los mismos, que incluyen ésteres de rosina, rosinas modificadas tales como rosinas fraccionadas, hidrogenadas, deshidrogenadas y polimerizadas, ésteres de rosina modificados.

También se pueden emplear resinas de terpeno, que son hidrocarburos de la fórmula  $C_{10}H_{16}$ , que aparecen en la mayoría de aceites esenciales y oleorresinas de las plantas, y resinas de terpeno modificadas con fenol como el alfa-pineno, beta-pineno, dipenteno, limoneno, mireceno, bornileno y canfeno. También se pueden usar diversas resinas hidrocarbonadas alifáticas como Escorez 1034, fabricado por Exxon Chemical Co., y resinas hidrocarbonadas aromáticas basadas en  $C_9$ ,  $C_5$ , dicitlopentadieno, cumarona, indeno, estireno, estirenos sustituidos y derivados de estireno.

Se pueden usar resinas hidrogenadas y parcialmente hidrogenadas tales como Regalrez 1018, Regalrez 1033, Regalrez 1078, Regalrez 1094, Regalrez 1126, Regalrez 3102, Regalrez 6108, etc., producidos por Eastman Chemical Company. Diversas resinas fenólicas de terpeno del tipo SP 560 y SP 553, fabricadas y vendidas por Schenectady Chemical Inc., Nirez 1100, fabricado y vendido por Reichold Chemical Inc., y Piccolyte S-100, fabricado y vendido por Hercules Corporation, son agentes de pegajosidad particularmente útiles para la presente invención. Se pueden usar diversas resinas alifáticas y aromáticas mixtas, tales como Hercotex AD 1100, fabricado y vendido por Hercules Corporation.

Aunque las resinas descritas anteriormente son muy útiles para hacer pegajosos los copolímeros de la presente invención, la resina pegajosa particular y/o la cantidad seleccionada para una formulación dada pueden depender del tipo de polímero acrílico que es hecho pegajoso. Se pueden usar eficazmente en la práctica de la presente invención muchas resinas que son conocidas en la técnica anterior por ser útiles para hacer pegajosos a adhesivos sensibles a la presión basados en acrílico, aunque el alcance de la invención no está limitado sólo a tales resinas. Se podrían usar las resinas descritas en Satas, Handbook of Pressure Adhesive Technology, Von Nostrand Reinhold, Co., Cap. 20, páginas 527-584 (1989).

La cantidad de agente de pegajosidad usada en la presente invención es dependiente del tipo de copolímero y agente de pegajosidad usados. Típicamente, las composiciones adhesivas sensibles a la presión preparadas de acuerdo con la presente invención comprenderán de 5 a 60% en peso del total de uno o más agentes de pegajosidad.

En una realización, el agente de pegajosidad tiene un punto de ablandamiento en anillo y bola de 100°C a 150°C. En una realización, el agente de pegajosidad comprende un agente de pegajosidad fenólico de terpeno que tiene un punto de ablandamiento en anillo y bola de 110°C a 120°C.

En otra realización, la resina añadida puede servir a un fin dual. Por ejemplo, una resina tal como Wingstay L<sup>®</sup>, un producto de reacción butilado de para-cresol y dicitlopentadieno con un peso molecular medio de 650, producida por Ellokem, puede servir tanto como agente de pegajosidad como antioxidante.

En una realización, se incorpora un aditivo polimérico de bajo peso molecular en la composición adhesiva. El aditivo polimérico es polimerizado a partir de monómeros seleccionados de acrilatos de alquilo y cicloalquilo  $C_1$ - $C_{20}$ , metacrilatos de alquilo y cicloalquilo  $C_1$ - $C_{20}$ , ácidos olefínicos polimerizables por radicales libres, y opcionalmente otros monómeros etilénicamente insaturados. Los acrilatos de alquilo y cicloalquilo adecuados incluyen los diversos ésteres del ácido acrílico, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de t-butilo, acrilato de isobornilo, acrilato de pentilo, acrilato de hexilo, acrilato de octilo, acrilato de iso-octilo, acrilato de nonilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, acrilato de eicosilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de cicloheptilo y mezclas de los mismos. Los metacrilatos de alquilo y cicloalquilo adecuados incluyen los ésteres del ácido metacrílico tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de pentilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de heptilo, metacrilato de cicloheptilo, metacrilato de octilo, metacrilato de iso-octilo, metacrilato de nonilo, metacrilato de decilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de eicosilo y mezclas de los mismos. Los ácidos olefínicos polimerizables por radicales libres adecuados incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido 2-acriloxipropiónico, y mezclas de los mismos.

Se pueden usar opcionalmente diversas cantidades de otros monómeros etilénicamente insaturados, a condición de que el aditivo polimérico tenga un punto de ablandamiento mayor que 40°C y un peso molecular medio numérico menor que 35.000. Los monómeros etilénicamente insaturados opcionales adecuados para uso en el aditivo polimérico incluyen, por ejemplo, estireno, alfa-metilestireno, viniltolueno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, etileno, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilamida, metacrilamida, acrilato de 2-cianoetilo, metacrilato de 2-cianoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminopropilo, metacrilato de t-butilaminoetilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, acrilato de fenilo y metacrilato de fenilo. La cantidad del aditivo polimérico usada puede estar en el intervalo de 1% a 55% en

peso, basada en el peso total de la composición adhesiva. Tales aditivos de bajo peso molecular se describen en la patente de EE.UU. N° 4.912.169.

El catalizador de polimerización puede ser, por ejemplo, compuestos orgánicos de estaño, complejos metálicos, compuestos de amina y otros compuestos básicos, compuestos orgánicos de fosfato, y ácidos orgánicos. Los ejemplos de los compuestos orgánicos de estaño incluyen dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, ftalato de dibutilestaño, octoato estannoso, metóxido de dibutilestaño, diacetilacetato de dibutilestaño y diversatato de dibutilestaño. Los ejemplos de complejos metálicos son compuestos de titanato tales como titanato de tetrabutilo, titanato de tetraisopropilo y titanato de tetraetanolamina; sales metálicas de ácidos carboxílicos, tales como octoato de plomo, naftoato de plomo y naftoato de cobalto; y complejos de acetilacetatos metálicos tales como complejo de acetilacetato de aluminio y complejo de acetilacetato de vanadio. Los compuestos de amina y otros compuestos básicos incluyen, por ejemplo, aminosilanos tales como  $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano y  $\gamma$ -aminopropiltriethoxisilano; sales de amonio cuaternario tales como cloruro de tetrametilamonio y cloruro de benzalconio; y aminas terciarias de cadena lineal o cíclicas o sales de amonio cuaternario que contienen cada uno átomos de nitrógeno plurales. Los compuestos de fosfatos orgánicos incluyen fosfato de monometilo, fosfato de di-n-butilo y fosfato de trifenilo. Los ejemplos de catalizadores ácidos orgánicos incluyen ácidos alquilsulfónicos tales como ácido metanosulfónico, ácidos arilsulfónicos tales como ácido p-toluenosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido estirenosulfónico.

### Ejemplos

Se usaron los siguientes métodos de ensayo para evaluar las propiedades adhesivas de los adhesivos acrílicos.

#### 20 Métodos de ensayo de rendimiento de PSAs

Ensayo	Condición
Pelado a 180°	a, b
Residencia de 15 minutos	
Residencia de 24 horas	
Residencia de 72 horas	
Resistencia al cizallamiento	c
Temp. de fallo de adhesión por cizallamiento (SAFT)	d
(a)	Pelado, muestra aplicada a un panel de acero inoxidable con un rodillo de 2,27 kg (5 libras) con 1 pase en cada dirección. Muestras acondicionadas y ensayadas a 23°C.
(b)	Pelado, muestra aplicada a un polietileno de alta densidad con un rodillo de 2,27 kg (5 libras) con 5 pases en cada dirección. Muestras acondicionadas y ensayadas a 23°C.
(c)	Cizallamiento: 1 kg de peso con un solapamiento de 1,27 centímetros por 2,54 centímetros (1/2 pulgada por 1 pulgada). Muestra aplicada a un panel de acero inoxidable con un rodillo de 4,54 kg (10 libras) con 5 pases en cada dirección. Muestras acondicionadas y ensayadas a 23°C.
(d)	SAFT: 1000 g de peso, solapamiento de 2,54 centímetros por 2,54 centímetros (1 pulgada por 1 pulgada) (15,2 kPa (2,2 libras/pulgada cuadrada)). Muestra aplicada a un panel de acero inoxidable con un rodillo de 4,54 kg (10 libras) con 5 pases en cada dirección. Muestras acondicionadas durante 1 hora a 23°C y 15 minutos a 40°C. Temperatura aumentada en 0,5°C/min hasta fallo.

Viscosidad en fusión frente a temperatura:

Se usa un Buchi Rotavap R-200 para dar un copolímero exento de disolventes calentando el copolímero a 65°C y haciendo un vacío a <2,5 kPa (25 mbar). La viscosidad del fundido se mide en un reómetro AR 1000 de TA Instruments configurado con una mordaza de cono y plato. Este experimento se realiza con un barrido de temperatura que empieza a 25°C y acaba a 99,8°C. La velocidad de aumento de temperatura se ajusta a 1°C/minuto constante y una velocidad de cizallamiento (l/s) de 0,02864. El ensayo se diseña para muestrear 40 puntos desde el principio hasta el fin. Una vez que los ajustes son establecidos y calibrados, una cantidad de una cuarta parte de adhesivo exento de disolventes se coloca sobre el plato, centrado directamente bajo el adaptador cónico del AR 1000. Después, el cono es bajado sobre el adhesivo hasta un espacio de 1500 mm. Todo el adhesivo restante que está fuera del área de ensayo se retira, y entonces puede empezar el ensayo. Las FIGs. 1-6 son gráficos de la viscosidad en fusión frente a la temperatura para los Ejemplos 3, 5, 6, 8 y los Ejemplos Comparativos 10 y 12, respectivamente. (1 Pa.s = 1.000 centi-poise).

La invención se describe adicionalmente por referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1: Preparación de polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad acrilamida usando agente RAFT

Se prepara un copolímero acrílico con funcionalidades reactivas posicionadas en el segmento adyacente a los extremos de cadena del polímero como sigue. En un reactor de 500 ml equipado con una camisa calefactora, agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y entrada de gas nitrógeno se cargan 15,0 g de acetato de etilo. Los monómeros y agente RAFT se añaden en las siguientes cantidades para generar el segmento adyacente a los extremos de cadena del polímero.

23,32 g de acrilato de butilo

3,36 g de isobutoximetilacrilamida

10 1,55 g de tritiocarbonato de dibencilo (agente RAFT)

La carga del reactor se calienta hasta condiciones de reflujo (camisa del reactor 85°C) con una purga de nitrógeno constante. Una vez que se alcanza el reflujo del disolvente, se añade al reactor una disolución de iniciador de 0,146 g de 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo) (AIBN, Vazo-64) y 5,0 g de acetona. Después de que se alcanza una temperatura pico de 80-85°C, las condiciones de reacción son mantenidas durante 30 minutos, punto en el cual se consume >80% de los monómeros para generar el segmento reactivo de un Mn teórico de 5.000 g/mol. Se añade una mezcla de alimentación de reactivos con una purga de nitrógeno activa de 102,51 g de acetato de etilo, 11,39 g de acetona, 373,33 g de acrilato de butilo, y 0,03 g de Vazo-64 a lo largo de un periodo de dos horas al reactor. Durante las dos horas de alimentación de reactivos la temperatura de la reacción es mantenida a 79-81°C. Las condiciones de reacción son mantenidas durante 3 horas después de completarse la alimentación de reactivos, punto en el cual se consumen >97,0% de los monómeros para generar un segmento no reactivo de Mn teórico de 70.000 g/mol. El polímero en disolución resultante es enfriado después hasta la temperatura ambiente y descargado del reactor.

El polímero acrílico resultante contiene 99,16% de acrilato de butilo, y 0,84% de isobutoximetilacrilamida en base a 100% en peso del polímero acrílico. El peso molecular (Mn) medido del polímero acrílico es 62.200 (determinado por cromatografía de permeación en gel en relación a patrones de poliestireno) y la polidispersidad es 1,3.

25 Se añadió al polímero acrílico ácido metanosulfónico en una cantidad de 0,1% basada en sólidos. La composición adhesiva se seca a 130°C durante 15 minutos para asegurar la completa reticulación del polímero acrílico.

Ejemplo Comparativo 2: Preparación de copolímero acrílico aleatorio que tiene funcionalidad acrilamida

Se prepara un copolímero acrílico con funcionalidad reactiva distribuida por todo el polímero entero como sigue. En un reactor de 500 ml equipado con una camisa calefactora, agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y entrada de gas nitrógeno se cargan 15,0 g de acetato de etilo. Los monómeros y agente RAFT se añaden en las siguientes cantidades:

23,32 g de acrilato de butilo

0,22 g de isobutoximetilacrilamida

1,55 g de tritiocarbonato de dibencilo (agente RAFT)

35 La carga del reactor se calienta hasta condiciones de reflujo (camisa del reactor 85°C) con una purga de nitrógeno constante. Una vez que se alcanza el reflujo del disolvente, se añade al reactor una disolución de iniciador de 0,146 g de 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo) (AIBN, Vazo-64) y 5,0 g de acetona. Después de que se alcanza una temperatura pico de 80-85°C, las condiciones de reacción son mantenidas durante 30 minutos. Se añade una mezcla de alimentación de reactivos con una purga de nitrógeno activa de 102,51 g de acetato de etilo, 11,39 g de acetona, 373,33 g de acrilato de butilo, 3,14 g de isobutoximetilacrilamida y 0,03 g de Vazo-64 a lo largo de un periodo de dos horas al reactor. Durante las dos horas de alimentación de reactivos la temperatura de la reacción es mantenida a 79-81°C. Las condiciones de reacción son mantenidas durante 3 horas después de completarse la alimentación de reactivos. El polímero en disolución resultante es enfriado después hasta la temperatura ambiente y descargado del reactor.

45 El polímero acrílico resultante contiene 99,16% de acrilato de butilo, y 0,84% de isobutoximetilacrilamida en base a 100% en peso del polímero acrílico. El peso molecular (Mn) medido del polímero acrílico es 62.200 (determinado por cromatografía de permeación en gel en relación a patrones de poliestireno) y la polidispersidad es 1,3.

Se añadió al polímero acrílico ácido metanosulfónico en una cantidad de 0,1% basada en sólidos. La composición adhesiva se seca a 130°C durante 15 minutos para asegurar la completa reticulación del polímero acrílico.

50 Resultados de ensayo

Los adhesivos del Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo 2 son aplicados como revestimiento sobre poli(tereftalato de

etileno) de 2 mil a 58-62 gramos por metro cuadrado (gsm) y secados a 130°C durante 15 minutos. Los resultados de ensayo aparecen en la Tabla 3 más adelante.

Ejemplo 3: Preparación de polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad ácido usando agente SFRP (no según la presente invención)

5 Se prepara un copolímero acrílico con funcionalidades reactivas posicionadas en el segmento adyacente a los extremos de cadena del polímero como sigue. En un reactor de 2000 ml equipado con una camisa calefactora, agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y entrada de gas nitrógeno se cargan 302,33 g de acetato de butilo. Los monómeros y agente SFRP se añaden en las siguientes cantidades para generar una porción del segmento no reactivo en el centro de la cadena polimérica del modo de polímero reactivo.

10 298,24 g de acrilato de n-hexilo

15,96 g de diacrilato de 1,3-butanodiol funcionalizado con BlocBuilder® (agente SFRP)

15 La carga del reactor se calienta hasta más que 65°C (camisa del reactor 70°C) con una purga de nitrógeno constante y es mantenida durante 30 minutos. Después del mantenimiento, la mezcla de carga del reactor se calienta hasta 120°C (camisa del reactor 130°C). Después de que se alcanza un pico de temperatura de 120-125°C, las condiciones de reacción son mantenidas durante 30 minutos. Se añade una mezcla de alimentación de reactivos con una purga de nitrógeno activa de 129,49 g de acetato de etilo y 718,67 g de acrilato de n-hexilo a lo largo de un periodo de noventa minutos al reactor. Durante la alimentación de reactivos la temperatura de la reacción es mantenida a 118-122°C. Las condiciones de reacción son mantenidas después de completarse la alimentación de reactivos hasta que se consigue una conversión del acrilato de n-hexilo de 56%. Esto es para crear el resto del segmento no reactivo en el centro del polímero, el Mn teórico total del segmento no reactivo es 35.000 g/mol. En este momento, se añaden 5,72 g de ácido metacrílico y las condiciones de reacción son mantenidas hasta que se consigue una conversión del acrilato de n-hexilo de 80% creando un segmento reactivo de Mn teórico = 7.500 g/mol. Esto crea un primer modo de polímero reactivo de Mn teórico = 50.000 g/mol. A 80% de conversión se añaden 6,72 g de n-dodecilmercaptano y las condiciones de reacción son mantenidas hasta que se consigue una conversión del acrilato de n-hexilo mayor que 98% para crear un modo de polímero no reactivo de Mn teórico = 12.500 g/mol. El polímero en disolución resultante es enfriado después hasta la temperatura ambiente y descargado del reactor.

20 El modo de polímero acrílico reactivo resultante contiene 99,30% de acrilato de n-hexilo y 0,70% de ácido metacrílico en base a 100% en peso del modo de polímero acrílico reactivo. El modo de polímero acrílico no reactivo resultante contiene 100% de acrilato de n-hexilo. El peso molecular (Mn) medido del polímero acrílico total es 23.300 g/mol (determinado por cromatografía de permeación en gel en relación a patrones de poliestireno) y la polidispersidad es 4,70.

25 Se añade al polímero acrílico acetoacetato de aluminio en una cantidad de 1,00% basada en sólidos y 40%, basado en sólidos, de resina fenólica de terpeno. La composición adhesiva se seca a 90°C durante 20 minutos para asegurar la completa reticulación del polímero acrílico.

35 Ensayos físicos

Sólidos	83,23	15 min bajo lámparas calibradas a 200°C
Viscosidad	18200 cps	Viscosímetro Brookfield RV Huso nº 7 a 100 rpm 45,3% de torque
% de Conversión	>98,1%	cromatografía de gases

Ejemplo 4: Preparación de polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad ácido usando agente SFRP (no según la presente invención)

40 Se prepara un polímero sustancialmente de acuerdo con el Ejemplo 3, con la excepción de que en la etapa de reticulación, se añade al polímero acrílico 1,00% basado en sólidos de aziridina trifuncional y 40% basado en sólidos de resina fenólica de terpeno. La composición adhesiva se seca a 90°C durante 20 minutos para asegurar la completa reticulación del polímero acrílico.

Resultados de ensayo

45 Los adhesivos de los Ejemplos 3 y 4 son aplicados como revestimiento sobre poli(tereftalato de etileno) de 2 mil a 58-62 gramos por metro cuadrado (gsm) y secados a 90°C durante 20 minutos. Los resultados de ensayo aparecen en la Tabla 3 más adelante.

Ejemplo 5: Preparación de polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad anhídrido usando agente SFRP (no según la presente invención)

Se prepara un copolímero acrílico con funcionalidades reactivas posicionadas en el segmento adyacente a los extremos de cadena del polímero como sigue. En un reactor de 2000 ml equipado con una camisa calefactora,

agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y entrada de gas nitrógeno se cargan 302,33 g de acetato de butilo. Los monómeros y agente SFRP se añaden en las siguientes cantidades para generar una porción del segmento no reactivo en el centro de la cadena polimérica del modo de polímero reactivo.

298,24 g de acrilato de n-hexilo

- 5 15,96 g de diacrilato de 1,3-butanodiol funcionalizado con BlocBuilder® (agente SFRP)

La carga del reactor se calienta hasta más que 65°C (camisa del reactor 70°C) con una purga de nitrógeno constante y es mantenida durante 30 minutos. Después del mantenimiento, la mezcla de carga del reactor se calienta hasta 120°C (camisa del reactor 130°C). Después de que se alcanza un pico de temperatura de 120-125°C, las condiciones de reacción son mantenidas durante 30 minutos. Se añade una mezcla de alimentación de reactivos con una purga de nitrógeno activa de 129,49 g de acetato de etilo y 718,67 g de acrilato de n-hexilo a lo largo de un periodo de noventa minutos al reactor. Durante la alimentación de reactivos la temperatura de la reacción es mantenida a 118-122°C. Las condiciones de reacción son mantenidas después de completarse la alimentación de reactivos hasta que se consigue una conversión del acrilato de n-hexilo de 56%. Esto es para crear el resto del segmento no reactivo en el centro del polímero, el Mn teórico total del segmento no reactivo es 35.000 g/mol. En este momento, se añaden 6,51 g de anhídrido maleico y las condiciones de reacción son mantenidas hasta que se consigue una conversión del acrilato de n-hexilo de 80% creando un segmento reactivo de Mn teórico = 7.500 g/mol. Esto crea un primer modo de polímero reactivo de Mn teórico = 50.000 g/mol. A 80% de conversión se añaden 6,72 g de n-dodecilmercaptano y las condiciones de reacción son mantenidas hasta que se consigue una conversión del acrilato de n-hexilo mayor que 98% para crear un modo de polímero no reactivo de Mn teórico = 12.500 g/mol. El polímero en disolución resultante es enfriado después hasta la temperatura ambiente y descargado del reactor.

El modo de polímero acrílico reactivo resultante contiene 99,30% de acrilato de n-hexilo y 0,70% de anhídrido maleico en base a 100% en peso del modo de polímero acrílico reactivo. El modo de polímero acrílico no reactivo resultante contiene 100% de acrilato de n-hexilo. El peso molecular (Mn) medido del polímero acrílico total es 24.800 g/mol (determinado por cromatografía de permeación en gel en relación a patrones de poliestireno) y la polidispersidad es 4,50.

Se añade al polímero acrílico Tyzor GBA en una cantidad de 2,00% basada en sólidos y 40% de una formulación de 100 partes de resina fenólica de terpeno. La composición adhesiva se seca a 90°C durante 20 minutos para asegurar la completa reticulación del polímero acrílico.

Ensayos físicos

Sólidos	74,26%	15 min bajo lámparas calibradas a 200°C
Viscosidad	5.376 cps	Viscosímetro Brookfield RV Huso nº 5 a 50 rpm 67,2% de torque
% de Conversión	>98%	cromatografía de gases

- 30 Resultados de ensayo

El adhesivo se aplica como revestimiento sobre poli(tereftalato de etileno) de 2 mil a 58-62 gramos por metro cuadrado (gsm) y secados a 90°C durante 20 minutos. Los resultados de ensayo aparecen en la Tabla 3 más adelante.

Ejemplo 6: Preparación de polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad silano usando agente RAFT

35 Se prepara un copolímero acrílico con funcionalidades reactivas posicionadas en el segmento adyacente a los extremos de cadena del polímero como sigue. En un reactor de 500 ml equipado con una camisa calefactora, agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y entrada de gas nitrógeno se cargan 28,13 g de acetato de etilo. Los monómeros y agente RAFT se añaden en las siguientes cantidades para generar el segmento adyacente a los extremos de cadena del polímero.

- 40 30,06 g de acrilato de 2-etilhexilo

9,94 g de metacroiloximetiltrimetoxisilano (Genosil XL-33 de Wacker)

2,32 g de tritiocarbonato de dibencilo (DBTCC, agente RAFT)

2,70 g de ortoformiato de trimetilo

45 La carga del reactor se calienta hasta condiciones de reflujo (camisa del reactor 85°C) con una purga de nitrógeno constante. Una vez que se alcanza el reflujo del disolvente, se añade al reactor una disolución de iniciador de 0,087 g de 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo) (AIBN, Vazo-64) y 9,38 g de acetona. Después de que se alcanza un signo positivo de reacción (temperatura pico 74-78°C), las condiciones de reacción son mantenidas durante 60 minutos, punto en el cual se consumen >60% de los monómeros para generar el segmento reactivo de un Mn teórico de 2.500 g/mol.

5 Se añade al reactor una mezcla de alimentación de reactivos con una purga de nitrógeno activa de 93 g de acetato de etilo, 360 g de acrilato de 2-etilhexilo, y 0,087 g de Vazo-64 a lo largo de un periodo de dos horas y media. Durante la alimentación de reactivos, la temperatura de reacción es mantenida a 79-81°C. Las condiciones de reacción son mantenidas durante 2 horas después de completarse la alimentación de reactivos, punto en el cual se consumen >95,0% de los monómeros para generar un segmento no reactivo de Mn teórico de 50.000 g/mol. El polímero en disolución resultante es enfriado entonces hasta la temperatura ambiente y descargado del reactor.

10 El polímero acrílico resultante contiene 97,52% de acrilato de 2-etilhexilo, y 2,48% de Genosil XL-33 en base a 100% en peso del polímero acrílico. El peso molecular (Mn) medido del polímero acrílico total es 34.953 g/mol (determinado por cromatografía de permeación en gel en relación a patrones de poliestireno) y la polidispersidad es 1,77.

Ensayos físicos

Sólidos	73,6% cst	40 min en estufa a 120°C
Viscosidad	2.848	Viscosímetro Brookfield RV Huso nº 5 a 100 rpm 73,6% de torque
% de Conversión	95,2%	cromatografía de gases

15 Se añade al polímero acrílico acetilacetato de dibutilestano en una cantidad de 0,5% basada en sólidos. Se añade Slyvagum TR-105, una resina de politerpeno de Arizona Chemical, en una cantidad de 40% en peso basada en el peso polimérico total de sólidos. También se añade 5%, basado en el peso de polímero total, de metanol para asegurar la estabilidad del copolímero acrílico. La composición adhesiva se seca a 140°C durante 10 minutos para asegurar la completa reticulación del copolímero acrílico.

Resultados de ensayo

20 El adhesivo es aplicado como revestimiento sobre poli(tereftalato de etileno) de 2 mil a 58-62 gramos por metro cuadrado (gsm) y secado a 140°C durante 10 minutos. Los resultados de ensayo aparecen en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Ensayo	Ej. 6
(a) pelado a 180 / SS / residencia 15 min (kg/cm)	(1,22) <sup>1</sup>
(a) pelado a 180 / SS / residencia 72 horas (kg/cm)	(1,40) <sup>1</sup>
(b) pelado a 180 / HDPE / residencia 15 min (kg/cm)	(1,15) <sup>1</sup>
(b) pelado a 180 / HDPE / residencia 72 horas (kg/cm)	(1,20) <sup>1</sup>
(b) pelado a 180 / PP / residencia 15 min (kg/cm)	(1,12) <sup>1</sup>
(b) pelado a 180 / PP / residencia 72 horas (kg/cm)	(1,14) <sup>1</sup>
(c) Cizallamiento estático (min)	2640,2 <sup>3</sup>
(d) SAFT (°C)	88,0 <sup>2</sup>

1 transferencia de adhesivo

2 fallo de adhesivo

3 fallo cohesivo

25 Ejemplo 7: Preparación de polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad silano usando agente RAFT (funcional en el centro) (no según la presente invención)

30 Se prepara un copolímero acrílico con funcionalidades reactivas posicionadas en el segmento en el centro de la cadena del polímero como sigue. En un reactor de 500 ml equipado con una camisa calefactora, agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y entrada de gas nitrógeno se cargan 56,25 g de acetato de etilo. Los monómeros y el agente RAFT se añaden en las siguientes cantidades para generar el segmento adyacente a los extremos de cadena del polímero.

80 g de acrilato de 2-etilhexilo

2,32 g de tritiocarbonato de dibencilo (agente RAFT)

2,70 g de ortoformiato de trimetilo

La carga del reactor se calienta hasta condiciones de reflujo (camisa del reactor 85°C) con una purga de nitrógeno constante. Una vez que se alcanza el reflujo del disolvente, se añade al reactor una disolución de iniciador de 0,087 g de 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo) (AIBN, Vazo-64) y 10,0 g de acetona. Después de que se alcanza un signo positivo de reacción (temperatura pico 74-78°C), las condiciones de reacción son mantenidas durante 5 minutos, punto en el cual se añade una mezcla de alimentación de reactivos con una purga de nitrógeno activa de 55 g de acetato de etilo, 310,08 g de acrilato de 2-etilhexilo, y 0,087 g de Vazo-64 a lo largo de un periodo de dos horas y media. Durante la alimentación de reactivos de dos horas y media, la temperatura de reacción es mantenida a 79-81°C. 30 minutos después de que finaliza la alimentación de reactivos, se consume aproximadamente 90% del monómero para generar dos segmentos no reactivos adyacentes a los extremos del polímero con un peso molecular medio numérico teórico de 22.500 g/mol. Después se añaden al reactor 9,94 g de metacroloximetiltrimetoxisilano (Genosil XL-33, de Wacker) y la mezcla es mantenida a 79-81°C durante dos horas adicionales para generar un segmento reactivo en el centro del polímero que tiene un peso molecular teórico de 5.000 g/mol. El polímero en disolución resultante es enfriado después hasta la temperatura ambiente y descargado del reactor.

El polímero acrílico resultante contiene 97,52% de acrilato de 2-etilhexilo, y 2,48% de Genosil XL-33 en base a 100% en peso del polímero acrílico.

Ensayos físicos

Sólidos	74,8% cst	40 min en estufa a 120°C
Viscosidad	1.792 cps	Viscosímetro Brookfield RV Huso nº 4 a 50 rpm 45% de torque
% de Conversión	96,8	cromatografía de gases

Se añade al polímero acrílico 0,5% basado en sólidos de acetilacetato de dibutilestano. Se añade 40% en peso de Slyvagum TR-105, una resina de politerpeno de Arizona Chemical, basado en sólidos. La composición adhesiva se seca a 130°C durante 10 minutos para asegurar la completa reticulación del copolímero acrílico.

20 Resultados de ensayo

El adhesivo es aplicado como revestimiento sobre poli(tereftalato de etileno) de 2 mil a 58-62 gramos por metro cuadrado (gsm) y secado a 130°C durante 10 minutos. Los resultados de ensayo aparecen en la Tabla 3 más adelante.

25 Ejemplo 8: Preparación de polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad ácido usando agente SFRP (no según la presente invención)

Se prepara un copolímero acrílico con funcionalidades reactivas posicionadas en el segmento adyacente a los extremos de cadena del polímero como sigue. En un reactor de 2000 ml equipado con una camisa calefactora, agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y entrada de gas nitrógeno se cargan 308,97 g de acetato de butilo. Los monómeros y agente SFRP se añaden en las siguientes cantidades para generar una porción del segmento no reactivo en el centro de la cadena de polímero del modo de polímero reactivo.

244,0 g de acrilato de n-butilo

61,0 g de acrilato de terc-butilo

7,83 g de diacrilato de 1,3-butanodiol funcionalizado con BlocBuilder® (agente SFRP)

La carga del reactor se calienta hasta más que 65°C (camisa del reactor 70°C) con una purga de nitrógeno constante y es mantenida durante 30 minutos. Después del mantenimiento, la mezcla de carga del reactor se calienta hasta 120°C (camisa del reactor 130°C). Después de que se alcanza un pico de temperatura de 120-125°C, las condiciones de reacción son mantenidas durante 30 minutos. Se añade una mezcla de alimentación de reactivos con una purga de nitrógeno activa de 132,42 g de acetato de etilo, 587,97 g de acrilato de n-butilo y 146,99 g de acrilato de terc-butilo a lo largo de un periodo de noventa minutos al reactor. Durante los noventa minutos de alimentación de reactivos la temperatura de la reacción es mantenida a 118-122°C. Las condiciones de reacción son mantenidas después de completarse la alimentación de reactivos hasta que se consigue una conversión del acrilato de n-butilo y acrilato de terc-butilo de 55%. Esto es para crear el resto del segmento no reactivo en el centro del polímero, el Mn teórico total del segmento no reactivo es 71.500 g/mol. En este momento, se añaden 5,61 g de ácido metacrílico y las condiciones de reacción son mantenidas hasta que se consigue una conversión del acrilato de n-butilo y acrilato de terc-butilo de 70% creando un segmento reactivo de Mn teórico = 9.750 g/mol. Esto crea un primer modo de polímero reactivo de Mn teórico = 91.000 g/mol. A 70% de conversión se añaden 1,96 g de n-dodecilmercaptano y las condiciones de reacción son mantenidas hasta que se consigue una conversión del acrilato de n-butilo y acrilato de terc-butilo mayor que 98% para crear un modo de polímero no reactivo de Mn teórico = 38.500 g/mol. El polímero en disolución resultante es enfriado después hasta la temperatura ambiente y descargado del reactor.

5 El modo de polímero acrílico reactivo resultante contiene 79,39% de acrilato de n-butilo, 19,85% de acrilato de terc-butilo y 0,76% de ácido metacrílico en base a 100% en peso del modo de polímero acrílico reactivo. El modo de polímero no reactivo resultante contiene 80,00% de acrilato de n-butilo y 20,00% de acrilato de terc-butilo. El peso molecular (Mn) medido del polímero acrílico es 33.700 (determinado por cromatografía de permeación en gel en relación a patrones de poliestireno) y la polidispersidad es 4,32.

Se añade al polímero acrílico acetoacetato de aluminio en una cantidad de 1,0% basada en sólidos y 20%, basado en sólidos, de resina fenólica de terpeno. La composición adhesiva se seca a 90°C durante 20 minutos para asegurar la completa reticulación del polímero acrílico.

Ejemplo 9 (no según la presente invención):

10 Se preparó un polímero acrílico sustancialmente de acuerdo con el Ejemplo 8, con la excepción de que se añade al polímero acrílico 1,0% basado en sólidos de aziridina trifuncional y 20% basado en sólidos de resina fenólica de terpeno. La composición adhesiva se seca a 90°C durante 20 minutos para asegurar la completa reticulación del polímero acrílico.

Resultados de ensayo

15 Los adhesivos de los Ejemplos 8 y 9 son aplicados como revestimiento sobre poli(tereftalato de etileno) de 2 mil a 58-62 gramos por metro cuadrado (gsm) y secados a 90°C durante 20 minutos. Los resultados de ensayo aparecen en la Tabla 3 más adelante.

Ejemplo Comparativo 10: Preparación de polímero acrílico aleatorio que contiene ácido metacrílico (alto peso molecular)

20 Se prepara un copolímero acrílico con ácido metacrílico distribuido aleatoriamente por toda la cadena principal del polímero como sigue. En un reactor de 1500 ml equipado con una camisa calefactora, agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y entrada de gas nitrógeno se cargan 63,67 g de acetato de etilo, y 25,06 g de acetona. Los monómeros se añaden en las siguientes cantidades:

74,3 g de acrilato de butilo

25 20,37 g de acrilato de terc-butilo

La carga del reactor se calienta hasta condiciones de reflujo (camisa del reactor 85°C) con una purga de nitrógeno constante. Una vez que se alcanza el reflujo del disolvente, se añade al reactor una disolución de iniciador de 0,19 g de peróxido de benzoilo (Luperox A) y 4,24 g de acetato de etilo. Después de que se alcanza una temperatura pico de 76-78°C, se añade una mezcla de alimentación de reactivos con una purga de nitrógeno activa de 381,99 g de acetato de etilo, 364,9 g de acrilato de butilo, 100,0 g de acrilato de terc-butilo, 2,96 g de ácido metacrílico y 1,04 g de Luperox A a lo largo de un periodo de tres horas al reactor. Durante las tres horas de alimentación de reactivos la temperatura de la reacción es mantenida bajo condiciones de reflujo a 75-79°C. Las condiciones de reacción son mantenidas durante 30 minutos después de completarse la alimentación de reactivos. Se añade al reactor una mezcla de 1,54 g de pivalato de t-amilperoxilo (Luperox 554) y 37,15 g de acetato de etilo a lo largo de 30 minutos. La reacción es mantenida en condiciones de reflujo durante una hora adicional, punto en el cual es diluida con 120 g de acetato de etilo. El polímero en disolución resultante es enfriado entonces hasta la temperatura ambiente y descargado del reactor.

40 El polímero acrílico resultante contiene 77,93% de acrilato de butilo, 21,36% de acrilato de terc-butilo, y 0,526% de ácido metacrílico, en base a 100% en peso del polímero acrílico. El peso molecular (Mn) medido del polímero acrílico es 73.200 g/mol (determinado por cromatografía de permeación en gel en relación a patrones de poliestireno) y la polidispersidad es 4,9.

Ensayos físicos

Sólidos	47,66% Cst	40 min en estufa a 120°C
Viscosidad	4.750 cps	Viscosímetro Brookfield RV Huso nº 3 a 12 rpm 73,6% de torque
% de Conversión	99,0%	cromatografía de gases

45 En el ejemplo 10, se añaden al polímero acrílico 1,0% basado en sólidos de acetoacetato de aluminio y 20% basado en sólidos de resina fenólica de terpeno. La composición adhesiva se seca a 90°C durante 20 minutos para asegurar la completa reticulación del polímero acrílico.

Ejemplo Comparativo 11:

Se prepara un polímero sustancialmente de acuerdo con el Ejemplo 10, con la excepción de que en la etapa de reticulación se añade al polímero acrílico 1,0% basado en sólidos de aziridina trifuncional y 20% basado en sólidos



de resina fenólica de terpeno. La composición adhesiva se seca a 90°C durante 20 minutos para asegurar la completa reticulación del polímero acrílico.

Resultados de ensayo

5 Los adhesivos de los Ejemplos Comparativos 10 y 11 son aplicados como revestimiento sobre poli(tereftalato de etileno) de 2 mil a 58-62 gramos por metro cuadrado (gsm) y secados a 90°C durante 20 minutos. Los resultados de ensayo aparecen en la Tabla 3 más adelante.

Ejemplo Comparativo 12: Preparación de polímero acrílico aleatorio que contiene ácido metacrílico (versión de bajo peso molecular)

10 Se prepara un copolímero acrílico con ácido metacrílico distribuido aleatoriamente por toda la cadena principal del polímero como sigue. En un reactor de 1500 ml equipado con una camisa calefactora, agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y entrada de gas nitrógeno se cargan 54,8 g de acetato de etilo, 8,87 g de isopropanol y 25,06 g de acetona. Los monómeros se añaden en las siguientes cantidades:

74,3 g de acrilato de butilo

20,37 g de acrilato de terc-butilo

15 La carga del reactor se calienta hasta condiciones de reflujo (camisa del reactor 85°C) con una purga de nitrógeno constante. Una vez que se alcanza el reflujo del disolvente, se añade al reactor una disolución de iniciador de 0,19 g de peróxido de benzoilo (Luperox A) y 4,24 g de acetato de etilo. Después de que se alcanza una temperatura pico de 76-78°C, se añade una mezcla de alimentación de reactivos con una purga de nitrógeno activa de 286,3 g de acetato de etilo, 31,8 g de isopropanol, 364,9 g de acrilato de butilo, 100,0 g de acrilato de terc-butilo, 2,96 g de ácido metacrílico y 1,04 g de Luperox A a lo largo de un periodo de tres horas al reactor. Durante las tres horas de alimentación de reactivos la temperatura de la reacción es mantenida bajo condiciones de reflujo a 75-79°C. Las condiciones de reacción son mantenidas durante 30 minutos después de completarse la alimentación de reactivos. Se añade al reactor una mezcla de 1,54 g de pivalato de t-amilperoxilo (Luperox 554) y 37,15 g de acetato de etilo a lo largo de 30 minutos. La reacción es mantenida en condiciones de reflujo durante una hora adicional, punto en el cual es diluida con 120 g de acetato de etilo. El polímero en disolución resultante es enfriado entonces hasta la temperatura ambiente y descargado del reactor.

20 El polímero acrílico resultante contiene 77,93% de acrilato de butilo, 21,36% de acrilato de terc-butilo, y 0,526% de ácido metacrílico, en base a 100% en peso del polímero acrílico. El peso molecular (Mn) del polímero acrílico es 30.800 g/mol (determinado por cromatografía de permeación en gel en relación a patrones de poliestireno) y la polidispersidad es 3,1. Después se disolvieron 210 g de 100% en sólidos de polímero en 90 g de acetato de etilo para dar una disolución acrílica.

Ensayos físicos

Sólidos	52,8% Cst	40 min en estufa a 120°C
Viscosidad	590 cps	Viscosímetro Brookfield RV Huso nº 5 a 100 rpm 73,6% de torque
% de Conversión	98,0%	cromatografía de gases

35 Se añaden al polímero acrílico acetoacetato de aluminio en una cantidad de 1,0% basada en sólidos y 20% basado en sólidos de resina fenólica de terpeno. La composición adhesiva se seca a 90°C durante 20 minutos para asegurar la completa reticulación del polímero acrílico.

Ejemplo Comparativo 13:

40 Se prepara un polímero acrílico sustancialmente de acuerdo con el Ejemplo 12, con la excepción de que en la etapa de reticulación se añade al polímero acrílico 1,0% basado en sólidos de aziridina trifuncional y 20% basado en sólidos de resina fenólica de terpeno. La composición adhesiva se seca a 90°C durante 20 minutos para asegurar la completa reticulación del polímero acrílico.

Resultados de ensayo

45 Los adhesivos de los Ejemplos Comparativos 12 y 13 son aplicados como revestimiento sobre poli(tereftalato de etileno) de 2 mil a 58-62 gramos por metro cuadrado (gsm) y secados a 90°C durante 20 minutos. Los resultados de ensayo aparecen en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3

Ejemplo	Pelado a 180 SS 15min/(kg/min)	Pelado a 180 SS 24H/(kg/min)	Pelado a 180 HDPE 15 min/(kg/min)	Pelado a 180 HDPE 24H/(kg/min)	Cizallamiento estático (min)	SAFT (°C)
1	1,66	1,67	0,25	0,34	644,4	148,6 <sup>2</sup>
Comp. 2	0,81	0,81	0,07	0,11	4266,7 <sup>1</sup>	195,7 <sup>3</sup>
3	2,90 <sup>1</sup>	2,89 <sup>1</sup>	2,74 <sup>1</sup>	2,58 <sup>1</sup>	50,6 <sup>3</sup>	46,3 <sup>3</sup>
4	2,88 <sup>1</sup>	2,87 <sup>1</sup>	1,69	1,57	2087,1 <sup>2</sup>	144,3 <sup>1</sup>
5	2,78 <sup>1</sup>	2,74 <sup>1</sup>	2,60 <sup>1</sup>	2,58 <sup>1</sup>	3,60 <sup>3</sup>	-
6	3,10 <sup>1</sup>	-	2,92 <sup>1</sup>	-	2640,2 <sup>3</sup>	88,0 <sup>2</sup>
7	0,51	0,52	0,37	0,45	2,3	40
8	2,20	2,42	0,72	0,75	5722,2 <sup>3</sup>	151,0
9	2,43	2,46	0,83	0,82	10000 <sup>2</sup>	200,0
Comp. 10	1,93	2,43	0,70	0,69	4182,87 <sup>3</sup>	136,63 <sup>3</sup>
Comp. 11	2,04	2,58	0,91	0,89	10000 <sup>2</sup>	200
Comp. 12	3,29 <sup>1</sup>	3,38 <sup>1</sup>	0,94	1,02	55,87 <sup>3</sup>	51,7 <sup>3</sup>
Comp. 13	4,10 <sup>1</sup>	3,97 <sup>1</sup>	1,23	1,20	8010,2 <sup>2</sup>	197,4 <sup>1</sup>

<sup>1</sup>transferencia del adhesivo

<sup>2</sup>fallo del adhesivo

<sup>3</sup>fallo cohesivo

- 5 Ejemplo 14: Preparación de polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad ácido usando agente SFRP (no según la presente invención)

Se prepara un copolímero acrílico con funcionalidad reactiva posicionada en el segmento adyacente al extremo de cadena del polímero como sigue. En un reactor de 500 ml equipado con una camisa calefactora, agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y entrada de gas nitrógeno se cargan 52,9 g de acetato de butilo. Los monómeros y agente SFRP se añaden en las siguientes cantidades para generar el segmento reactivo adyacente al modo de polímero no reactivo.

14,20 g de acrilato de n-butilo

1,09 g de ácido acrílico

22,21 g de acrilato de terc-butilo

- 15 1,50 g de BlocBuilder (agente SFRP)

La carga del reactor se calienta a más que 35°C (camisa del reactor 45°C) con una purga de nitrógeno constante y es mantenida durante 30 minutos. Después del mantenimiento, la mezcla de la carga del reactor se calienta a más que 65°C (camisa del reactor 75°C) y es mantenida durante 30 min. Después del segundo mantenimiento, la mezcla de la carga del reactor se calienta a más que 120°C (camisa del reactor 130°C). Una vez que la carga del reactor alcanza una temperatura de 110°C, se ajusta T=0. A T=15 minutos, se toma una muestra para análisis por cromatografía de gases para comprobar la conversión de monómeros. Después de que se confirma la conversión de monómeros (aproximadamente 30 minutos, T=45), se añade una mezcla de alimentación de reactivos con una purga de nitrógeno activa de 79,36 g de acetato de butilo, 127,82 g de acrilato de n-butilo, y 199,93 g de acrilato de terc-butilo a lo largo de un periodo de noventa minutos al reactor. Durante la alimentación de reactivos la temperatura de la reacción es mantenida a 118-122°C. Las condiciones de reacción son mantenidas después de completarse la alimentación de reactivos hasta que se consigue una conversión de 80% de acrilato de n-butilo. Esto es para crear un segmento no reactivo adyacente a una composición gradiente de segmento extremo funcional. Esto crea un primer modo de polímero reactivo de Mn teórico = 75.000 g/mol. A 80% de conversión se añaden 0,77 g de n-dodecilmercaptano y las condiciones de reacción son mantenidas hasta que se consigue más que 98% de conversión para crear un modo de polímero no reactivo de Mn teórico = 19.000 g/mol. El polímero en disolución resultante es enfriado después hasta la temperatura ambiente y descargado del reactor.

El primer modo de polímero acrílico reactivo resultante contiene 38,88% de acrilato de n-butilo, 60,82% de acrilato de terc-butilo, y 0,30% de ácido acrílico en base a 100% en peso del modo de polímero acrílico reactivo. El segundo

modo de polímero reactivo resultante contiene los mismos porcentajes en peso. El peso molecular (Mn) medido del polímero acrílico total es 52.158 g/mol (determinado por cromatografía de permeación en gel en relación a patrones de poliestireno) y la polidispersidad es 1,42.

Ensayos físicos (Ej. 14)

Sólidos	72,69%	30 min en estufa a 140°C
Viscosidad	16780 cps	Viscosímetro Brookfield RV Huso n° 5 a 20 rpm 84,0% de torque
% de Conversión	>98,1%	cromatografía de gases

- 5 Se añadió al polímero acrílico acetoacetato de aluminio en una cantidad de 0,45% basada en sólidos. La composición adhesiva se seca al aire durante 5 minutos y después a 140°C durante 10 minutos para asegurar la completa reticulación del polímero acrílico.

Ejemplo 14A: Preparación de polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad ácido usando agente SFRP (no según la presente invención)

- 10 Se preparó un polímero sustancialmente de acuerdo con el Ejemplo 14, con la excepción de que en la etapa de reticulación, se añadió 0,45% basado en sólidos de aziridina trifuncional al polímero acrílico. La composición adhesiva se seca al aire durante 5 minutos y después a 140°C durante 10 minutos para asegurar la completa reticulación del polímero acrílico.

Resultados de ensayo

- 15 Los adhesivos son aplicados como revestimiento sobre poli(tereftalato de etileno) de 2 mil a 58-62 gramos por metro cuadrado (gsm) y se secan al aire durante 5 minutos y después a 140°C durante 10 minutos. Los resultados de ensayo se muestran a continuación en la Tabla 4.

Tabla 4

Ensayo	Ej. 14	Ej. 14A
(a) pelado a 180 a acero inoxidable, 15 min de residencia (kg/cm)	0,67 cierre / tr	0,86
(a) pelado a 180 a acero inoxidable, 24 horas de residencia (kg/cm)	0,87	1,21
(b) pelado a 180 a HDPE, 15 min de residencia (kg/cm)	0,02 cierre	0,044 cierre
(b) pelado a 180 a HDPE, 24 horas de residencia (kg/cm)	0,02 cierre	0,044 cierre
(c) Cizallamiento estático ½ X1 X1kg sin mancha (min)	2.745,9 división	10.000
(d) SAFT 15,2 kPa (2,2 lb/pulg <sup>2</sup> ) (°C)	72,5	200

- 20 Ejemplo 15: Preparación de polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad ácido usando agente SFRP (no según la presente invención)

Se prepara un copolímero acrílico con funcionalidad reactiva posicionada en el segmento adyacente al extremo de cadena del polímero como sigue. En un reactor de 500 ml equipado con una camisa calefactora, agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y entrada de gas nitrógeno se cargan 86,12 g de acetato de butilo. Los monómeros y agente SFRP se añaden en las siguientes cantidades para generar el segmento reactivo adyacente al modo de polímero no reactivo.

37,23 g de acrilato de n-butilo

1,73 g de ácido acrílico

4,44 g de n,n-dimetilacrilamida

46,53 g de acrilato de terc-butilo

- 30 1,42 g de BlocBuilder (agente SFRP)

La carga del reactor se calienta a más que 35°C (camisa del reactor 45°C) con una purga de nitrógeno constante y es mantenida durante 30 minutos. Después del mantenimiento, la mezcla de la carga del reactor se calienta a más que 65°C (camisa del reactor 75°C) y es mantenida durante 30 min. Después del segundo mantenimiento, la mezcla de la carga del reactor se calienta a más que 120°C (camisa del reactor 130°C). Una vez que la carga del reactor alcanza una temperatura de 110°C, se ajusta T=0. A T=15 minutos, se toma una muestra para análisis por cromatografía de gases para comprobar la conversión de monómeros. Después de que se confirma la conversión de

- 35

monómeros (aproximadamente 30 minutos, T=45), se añade una mezcla de alimentación de reactivos con una purga de nitrógeno activa de 60,79 g de acetato de butilo, 109,56 g de acrilato de n-butilo, 136,94 g de acrilato de terc-butilo, y 13,04 g de n,n-dimetilacrilamida a lo largo de un periodo de 90 minutos al reactor. Durante la alimentación de reactivos la temperatura de la reacción es mantenida a 118-122°C. Las condiciones de reacción son mantenidas después de completarse la alimentación de reactivos hasta que se consigue una conversión de 80% de acrilato de n-butilo. Esto es para crear un segmento no reactivo adyacente a una composición gradiente de segmento extremo funcional. Esto crea un primer modo de polímero reactivo de Mn teórico = 75.000 g/mol. A 80% de conversión se añaden 0,77 g de n-dodecilmercaptano y las condiciones de reacción son mantenidas hasta que se consigue más que 98% de conversión para crear un modo de polímero no reactivo de Mn teórico = 19.000 g/mol. El polímero en disolución resultante es enfriado después hasta la temperatura ambiente y descargado del reactor.

El primer modo de polímero acrílico reactivo resultante contiene 42,00% de acrilato n-butilo, 52,50% de acrilato de terc-butilo, 5,00% de n,n-dimetilacrilamida, y 0,5% de ácido acrílico en base a 100% en peso del modo de polímero acrílico reactivo. El segundo modo de polímero reactivo resultante contiene los mismos porcentajes en peso. El peso molecular (Mn) medido del polímero acrílico total es 20.860 g/mol (determinado por cromatografía de permeación en gel en relación a patrones de poliestireno) y la polidispersidad es 3,5.

Ensayos físicos (Ej. 15)

Sólidos	72,77%	30 min en estufa a 140°C
Viscosidad	36200 cps	Viscosímetro Brookfield RV Huso nº 6 a 20 rpm 72,3% de torque
% de Conversión	>98,1%	cromatografía de gases

Se añadió al polímero acrílico acetoacetato de aluminio en una cantidad de 0,77% basada en sólidos. La composición adhesiva se seca al aire durante 5 minutos y después a 140°C durante 10 minutos para asegurar la completa reticulación del polímero acrílico.

20 Resultados de ensayo

Los adhesivos son aplicados como revestimiento sobre poli(tereftalato de etileno) de 2 mil a 58-62 gramos por metro cuadrado (gsm) y se secan al aire durante 5 minutos y después a 140°C durante 10 minutos. Los resultados de ensayo se muestran a continuación en la Tabla 5.

Tabla 5

Ensayo	Ej. 15
(a) pelado a 180 a acero inoxidable, 15 min de residencia (kg/cm)	0,86
(a) pelado a 180 a acero inoxidable, 24 horas de residencia (kg/cm)	1,01
(b) pelado a 180 a HDPE, 15 min de residencia (kg/cm)	0,009
(b) pelado a 180 a HDPE, 24 horas de residencia (kg/cm)	N/D
(c) Cizallamiento estático ½ X1 X1kg sin mancha (min)	10.000
(d) SAFT 15,2 kPa (2,2 lb/pulg <sup>2</sup> ) (°C)	N/D

25 Ejemplo 16: Preparación de polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad ácido usando agente SFRP (no según la presente invención)

Se prepara un copolímero acrílico con funcionalidad reactiva posicionada en el segmento adyacente al extremo de cadena del polímero como sigue. En un reactor de 500 ml equipado con una camisa calefactora, agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y entrada de gas nitrógeno se cargan 93,88 g de acetato de butilo. Los monómeros y agente SFRP se añaden en las siguientes cantidades para generar el segmento reactivo adyacente al modo de polímero no reactivo.

68,54 g de acrilato de n-butilo

9,39 g de acrilato de isobornilo

1,74 g de ácido acrílico

35 6,57 g de n,n-dimetilacrilamida

9,39 g de acrilato de terc-butilo

1,53 g de BlocBuilder (agente SFRP)

La carga del reactor se calienta a más que 35°C (camisa del reactor 45°C) con una purga de nitrógeno constante y es mantenida durante 30 minutos. Después del mantenimiento, la mezcla de la carga del reactor se calienta a más que 65°C (camisa del reactor 75°C) y es mantenida durante 30 min. Después del segundo mantenimiento, la mezcla de la carga del reactor se calienta a más que 120°C (camisa del reactor 130°C). Una vez que la carga del reactor alcanza una temperatura de 110°C, se ajusta T=0. A T=15 minutos, se toma una muestra para análisis por cromatografía de gases para comprobar la conversión de monómeros. Después de que se confirma la conversión de monómeros (aproximadamente 30 minutos, T=45), se añade una mezcla de alimentación de reactivos con una purga de nitrógeno activa de 31,29 g de acetato de butilo, 205,6 g de acrilato de n-butilo, 28,17 g de acrilato de terc-butilo, 19,72 g de n,n-dimetilacrilamida y 28,17 g de acrilato de isobornilo a lo largo de un periodo de 90 minutos al reactor. Durante la alimentación de reactivos la temperatura de la reacción es mantenida a 118-122°C. Las condiciones de reacción son mantenidas después de completarse la alimentación de reactivos hasta que se consigue una conversión de 80% de acrilato de n-butilo. Esto es para crear un segmento no reactivo adyacente a una composición gradiente de segmento extremo funcional. Esto crea un primer modo de polímero reactivo de Mn teórico = 75.000 g/mol. A 80% de conversión se añaden 0,81 g de n-dodecilmercaptano y las condiciones de reacción son mantenidas durante 30 minutos. Después de este mantenimiento, se añaden 0,29 g de ácido acrílico y las condiciones de reacción son mantenidas hasta que se consigue una conversión de acrilato de n-butilo de más que 98% para crear un modo de polímero reactivo de Mn teórico = 19.000 g/mol. El polímero en disolución resultante es enfriado después hasta la temperatura ambiente y descargado del reactor.

El primer modo de polímero acrílico reactivo resultante contiene 72,66% de acrilato de n-butilo, 9,96% de acrilato de isobornilo, 9,96% de acrilato de terc-butilo, 6,97% de n,n-dimetilacrilamida, y 0,46% de ácido acrílico en base a 100% en peso del modo de polímero acrílico reactivo. El segundo modo de polímero reactivo resultante contiene 72,94% de acrilato de n-butilo, 9,99% de acrilato de isobornilo, 9,99% de acrilato de terc-butilo, 6,99% de n,n-dimetilacrilamida, y 0,08% de ácido acrílico en base a 100% en peso del modo de polímero acrílico reactivo. El peso molecular (Mn) medido del polímero acrílico total es 21.700 g/mol (determinado por cromatografía de permeación en gel en relación a patrones de poliestireno) y la polidispersidad es 3,8.

Ensayos físicos (Ej. 16)

Sólidos	78,32%	30 min en estufa a 140°C
Viscosidad	57.900 cps	Viscosímetro Brookfield RV Huso nº 6 a 10 rpm 58% de torque
% de Conversión	>98,1%	cromatografía de gases

Se añadió al polímero acrílico acetoacetato de aluminio en una cantidad de 0,80% basada en sólidos. La composición adhesiva se seca al aire durante 5 minutos y después a 140°C durante 10 minutos para asegurar la completa reticulación del polímero acrílico.

Ejemplo 16A: Preparación de polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad ácido usando agente SFRP (no según la presente invención)

Se preparó un polímero sustancialmente de acuerdo con el Ejemplo 16, con la excepción de que en la etapa de reticulación, se añadió 0,57% basado en sólidos de aziridina trifuncional al polímero acrílico. La composición adhesiva se seca al aire durante 5 minutos y después a 140°C durante 10 minutos para asegurar la completa reticulación del polímero acrílico.

Resultados de ensayo

Los adhesivos son aplicados como revestimiento sobre poli(tereftalato de etileno) de 2 mil a 58-62 gramos por metro cuadrado (gsm) y se secan al aire durante 5 minutos y después a 140°C durante 10 minutos. Los resultados de ensayo se muestran a continuación en la Tabla 6.

Tabla 6

Ensayo	Ej. 16	Ej. 16A
(a) pelado a 180 a acero inoxidable, 15 min de residencia (kg/cm)	0,73	0,78
(a) pelado a 180 a acero inoxidable, 24 horas de residencia (kg/cm)	1,28 división tr	0,83
(b) pelado a 180 a HDPE, 15 min de residencia (kg/cm)	0,11	0,21
(b) pelado a 180 a HDPE, 24 horas de residencia (kg/cm)	0,12	0,21
(c) Cizallamiento estático ½ X1 X1kg sin mancha (min)	474,4 división	10.000
(d) SAFT 15,2 kPa (2,2 lb/pulg <sup>2</sup> ) (°C)	N/D	200

Ejemplo 17: Preparación de polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad ácido usando agente SFRP (no según la presente invención)

Se prepara un copolímero acrílico con funcionalidad reactiva posicionada en el segmento adyacente al extremo de cadena del polímero como sigue. En un reactor de 500 ml equipado con una camisa calefactora, agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y entrada de gas nitrógeno se cargan 37,5 g de acetato de butilo. Los monómeros y agente SFRP se añaden en las siguientes cantidades para generar el segmento reactivo adyacente al modo de polímero no reactivo.

17,21 g de acrilato de n-butilo

4,63 g de acrilato de isobornilo

10 1,53 g de ácido acrílico

1,63 g de BlocBuilder (agente SFRP)

La carga del reactor se calienta a más que 35°C (camisa del reactor 45°C) con una purga de nitrógeno constante y es mantenida durante 30 minutos. Después del mantenimiento, la mezcla de la carga del reactor se calienta a más que 65°C (camisa del reactor 75°C) y es mantenida durante 30 min. Después del segundo mantenimiento, la mezcla de la carga del reactor se calienta a más que 120°C (camisa del reactor 130°C). Una vez que la carga del reactor alcanza una temperatura de 110°C, se ajusta T=0. A T=15 minutos, se toma una muestra para análisis por cromatografía de gases para comprobar la conversión de monómeros. Después de que se confirma la conversión de monómeros (aproximadamente 30 minutos, T=45), se añade una mezcla de alimentación de reactivos con una purga de nitrógeno activa de 62,5 g de acetato de butilo, 284,17 g de acrilato de n-butilo, y 89,67 g de acrilato de isobornilo a lo largo de un periodo de ciento ochenta minutos al reactor. Durante la alimentación de reactivos la temperatura de la reacción es mantenida a 118-122°C. Las condiciones de reacción son mantenidas después de completarse la alimentación de reactivos hasta que se consigue una conversión de 80% de acrilato de n-butilo. Esto es para crear un segmento no reactivo adyacente a una composición gradiente de segmento extremo funcional. Esto crea un primer modo de polímero reactivo de Mn teórico = 75.000 g/mol. A 80% de conversión se añaden 0,86 g de n-dodecilmercaptano y las condiciones de reacción son mantenidas durante 30 minutos. Después de este mantenimiento, se añaden 0,31 g de ácido acrílico y las condiciones de reacción son mantenidas hasta que se consigue una conversión de acrilato de n-butilo de más que 98% para crear un modo de polímero reactivo de Mn teórico = 19.000 g/mol. El polímero en disolución resultante es enfriado después hasta la temperatura ambiente y descargado del reactor.

30 El primer modo de polímero acrílico reactivo resultante contiene 75,87% de acrilato de n-butilo, 23,74% de acrilato de isobornilo, y 0,39% de ácido acrílico en base a 100% en peso del modo de polímero acrílico reactivo. El segundo modo de polímero reactivo resultante contiene 76,11% de acrilato de n-butilo, 23,81% de acrilato de isobornilo, y 0,08% de ácido acrílico en base a 100% en peso del modo de polímero acrílico reactivo. El peso molecular (Mn) medido del polímero acrílico total es 27.200 g/mol (determinado por cromatografía de permeación en gel en relación a patrones de poliestireno) y la polidispersidad es 3,5.

Ensayos físicos (Ej. 17)

Sólidos	80,4%	30 min en estufa a 140°C
Viscosidad	78.800 cps	Viscosímetro Brookfield RV Huso nº 6 a 10 rpm 80% de torque
% de Conversión	>98,1%	cromatografía de gases

Se añadió al polímero acrílico acetoacetato de aluminio en una cantidad de 0,70% basada en sólidos. La composición adhesiva se seca al aire durante 5 minutos y después a 140°C durante 10 minutos para asegurar la completa reticulación del polímero acrílico.

40 Ejemplo 17A: Preparación de polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad ácido usando agente SFRP (no según la presente invención)

Se preparó un polímero sustancialmente de acuerdo con el Ejemplo 17, con la excepción de que en la etapa de reticulación, se añadió 0,41% basado en sólidos de aziridina trifuncional al polímero acrílico. La composición adhesiva se seca al aire durante 5 minutos y después a 140°C durante 10 minutos para asegurar la completa reticulación del polímero acrílico.

Resultados de ensayo

Los adhesivos son aplicados como revestimiento sobre poli(tereftalato de etileno) de 2 mil a 58-62 gramos por metro cuadrado (gsm) y se secan al aire durante 5 minutos y después a 140°C durante 10 minutos. Los resultados de ensayo se muestran a continuación en la Tabla 7.

Tabla 7

Ensayo	Ej. 17	Ej. 17A
(a) pelado a 180 a acero inoxidable, 15 min de residencia (kg/cm)	0,71	0,96
(a) pelado a 180 a acero inoxidable, 24 horas de residencia (kg/cm)	1,23 división tr	1,02
(b) pelado a 180 a HDPE, 15 min de residencia (kg/cm)	0,17	0,30
(b) pelado a 180 a HDPE, 24 horas de residencia (kg/cm)	0,19	0,28
(c) Cizallamiento estático ½ X1 X1kg sin mancha (min)	268,4	2654,5
(d) SAFT 15,2 kPa (2,2 lb/pulg <sup>2</sup> ) (°C)	N/D	N/D

Ejemplo 18: Preparación de polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad ácido metacrílico usando agente RAFT (no según la presente invención)

5 Se prepara un copolímero acrílico con funcionalidades reactivas posicionadas en el segmento adyacente a los extremos de cadena del polímero como sigue. En un reactor de 500 ml equipado con una camisa calefactora, agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y entrada de gas nitrógeno se cargan 23,21 g de acetato de etilo. Los monómeros y agente RAFT se añaden en las siguientes cantidades para generar el segmento adyacente a los extremos de cadena del polímero.

22,75 g de acrilato de 2-etilhexilo

10 12,25 g de acrilato de isobornilo

0,68 g de tritocarbonato de dibencilo (agente RAFT)

1,61 g de ácido metacrílico

15 La carga del reactor se calienta hasta condiciones de reflujo (camisa del reactor 85°C) con una purga de nitrógeno constante. Una vez que se alcanza el reflujo del disolvente, se añade al reactor una disolución de iniciador de 0,038 g de 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo) (AIBN, Vazo-64) y 7,25 g de acetona. Después de que se alcanza una temperatura pico de 75-80°C, las condiciones de reacción se mantienen durante 60 minutos, punto en el cual se consume >50% de los monómeros para generar segmentos reactivos que dan un  $M_n$  teórico de 7.500 g/mol cada uno. Se añade una mezcla de alimentación de reactivos con una purga de nitrógeno activa de 90,0 g de acetato de etilo, 204,75 g de acrilato de 2-etilhexilo, 110,25 g de acrilato de isobornilo, y 0,04 g de Vazo-64 a lo largo de un periodo de dos horas y media al reactor. Durante la alimentación de reactivos la temperatura de la reacción es mantenida a 79-81°C. Las condiciones de reacción son mantenidas durante 90 minutos después de completarse la alimentación de reactivos, punto en el cual se consumen >90,0% de los monómeros. Se alimenta una disolución de acabado al recipiente que consiste en 0,19 g de pivalato de terc-amilperoxilo y 30 g de acetato de etilo para consumir todos los monómeros restantes para dar un segmento no reactivo de  $M_n$  teórico de 135.000 g/mol. El polímero en disolución resultante es enfriado después hasta la temperatura ambiente y descargado del reactor.

25 El polímero acrílico resultante contiene 65% de acrilato de 2-etilhexilo, y 35% de acrilato de isobornilo en base a 100% en peso del polímero acrílico. El peso molecular ( $M_n$ ) medido del polímero acrílico es 54.600 (determinado por cromatografía de permeación en gel en relación a patrones de poliestireno) y la polidispersidad es 1,6.

Propiedades físicas

30 Contenido de sólidos total - 71,8% 40 min a 135°C

Viscosidad - 8.680 centipoise Huso n° 5 a 20 RPM Brookfield RVT

2-EHA residual - 0,58% = 98,7% convertido

35 100% basado en moles de ácido metacrílico fueron fijados como objetivo para reticulación usando un reticulador de aziridina trifuncional en igual equivalencia molar. La composición adhesiva se seca a temperatura ambiente durante 5 min, después se pone en una estufa durante 10 min a 130°C.

Resultados de ensayo

El adhesivo es aplicado como revestimiento sobre poli(tereftalato de etileno) de 2 mil a 58-62 gramos por metro cuadrado (gsm) y secado a 130°C durante 10 minutos. Los resultados de ensayo se muestran a continuación en la Tabla 8.

40

Tabla 8

Ensayo	Ej. 18
(a) pelado a 180 a acero inoxidable, 15 min de residencia (kg/cm)	1,47 cohesivo
(a) pelado a 180 a acero inoxidable, 24 horas de residencia (kg/cm)	1,54 cohesivo
(a) pelado a 180 a acero inoxidable, 72 horas de residencia (kg/cm)	1,55 cohesivo
(a) pelado a 180 a polietileno de alta densidad, 72 horas de residencia (kg/cm)	0,54
(a) pelado a 180 a polipropileno, 72 horas de residencia (kg/cm)	0,98 cierre, cohesivo
(e) Cizallamiento estático ½ X1 X1kg sin mancha (min)	5843,7 cohesivo
(g) SAFT 15,2 kPa (2,2 lb/pulg <sup>2</sup> ) (°C)	94,6C cohesivo

Ejemplo 19: Preparación de polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad ácido metacrílico usando agente RAFT (no según la presente invención)

- 5 Se prepara un copolímero acrílico con funcionalidades reactivas posicionadas en el segmento adyacente a los extremos de cadena del polímero y por todo como sigue. En un reactor de 500 ml equipado con una camisa calefactora, agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y entrada de gas nitrógeno se cargan 24,0 g de acetato de etilo. Los monómeros y agente RAFT se añaden en las siguientes cantidades para generar el segmento adyacente a los extremos de cadena del polímero.
- 17,85 g de acrilato de 2-etilhexilo
- 10 15,75 g de acrilato de butilo
- 0,68 g de tritiocarbonato de dibencilo (agente RAFT)
- 1,16 g de trimetoxipropilsilano (funcionalidad silano)
- 2,50 g de carbamatoalquiltrimetoxisilano (estabilizante de silano, XL-65)
- 15 La carga del reactor se calienta hasta condiciones de reflujo (camisa del reactor 85°C) con una purga de nitrógeno constante. Una vez que se alcanza el reflujo del disolvente, se añade al reactor una disolución de iniciador de 0,038 g de 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo) (AIBN, Vazo-64) y 7,35 g de acetona. Después de que se alcanza una temperatura pico de 76-80°C, las condiciones de reacción se mantienen durante 60 minutos, punto en el cual se consume >70% de los monómeros para generar segmentos reactivos que dan un  $M_n$  teórico de 7.500 g/mol cada uno. Se añade una
- 20 mezcla de alimentación de reactivos con una purga de nitrógeno activa de 87,0 g de acetato de etilo, 141,75 g de acrilato de butilo, 160,65 g de acrilato de 2-etilhexilo, 2,50 g de XL-65, 14,0 g de ácido acrílico y 0,04 g de Vazo-64 a lo largo de un periodo de dos horas y media al reactor. Durante la alimentación de reactivos la temperatura de la reacción es mantenida a 79-81°C. Las condiciones de reacción son mantenidas durante 90 minutos después de completarse la alimentación de reactivos, punto en el cual se consumen >90,0% de los monómeros. Se alimenta una
- 25 disolución de acabado al recipiente que consiste en 0,19 g pivalato de terc-amilperoxilo y 30 g de acetato de etilo para consumir todos los monómeros restantes para dar un segmento no reactivo de  $M_n$  teórico de 135.000 g/mol. El polímero en disolución resultante es enfriado después hasta la temperatura ambiente y descargado del reactor.
- El polímero acrílico resultante contiene 45% de acrilato de butilo, y 51% de acrilato de 2-etilhexilo, 4% de ácido acrílico en base a 100% en peso del polímero acrílico. El peso molecular ( $M_n$ ) medido del polímero acrílico es 80.060 (determinado por cromatografía de permeación en gel en relación a patrones de poliestireno) y la
- 30 polidispersidad es 1,6.
- Propiedades físicas
- Contenido de sólidos total - 69% 40 min a 135°C
- Viscosidad - 24.950 centipoise Huso nº 6 a 20 RPM Brookfield RVT
- Acrilato de butilo residual - 0,6% = 98% convertido
- 35 Se añadió una disolución de acetilatonato de aluminio, 2,4-pentanodiona y tolueno (1:3:9 respectivamente) a 0,5% en base a contenido de sólidos. Después la composición adhesiva se seca a temperatura ambiente durante diez minutos y después se pone en una estufa a 140°C durante diez minutos.
- Resultados de ensayo
- 40 El adhesivo es aplicado como revestimiento sobre poli(tereftalato de etileno) de 2 mil a 58-62 gramos por metro cuadrado (gsm) y secado a 140°C durante 10 minutos con un secado al aire de diez minutos. Los resultados de



ensayo se muestran a continuación en la Tabla 9.

Tabla 9

Ensayo	Ej. 19
(a) pelado a 180 a acero inoxidable, 15 min de residencia (kg/cm)	0,60
(a) pelado a 180 a acero inoxidable, 24 horas de residencia (kg/cm)	1,46 cohesivo
(a) pelado a 180 a acero inoxidable, 72 horas de residencia (kg/cm)	1,58 cohesivo
(a) pelado a 180 a polietileno de alta densidad, 72 horas de residencia (kg/cm)	0,04
(a) pelado a 180 a polipropileno, 72 horas de residencia (kg/cm)	0,42
(e) Cizallamiento estático ½ X1 X1kg sin mancha (min)	1087,0 mancha
(g) SAFT 15,2 kPa (2,2 lb/pulg <sup>2</sup> ) (°C)	200°C

Ejemplo 20: Preparación de polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad ácido metacrílico usando agente RAFT (no según la presente invención)

5 Se prepara un copolímero acrílico con funcionalidades reactivas posicionadas en el segmento adyacente a los extremos de cadena del polímero como sigue. En un reactor de 500 ml equipado con una camisa calefactora, agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y entrada de gas nitrógeno se cargan 27,88 g de acetato de etilo. Los monómeros y agente RAFT se añaden en las siguientes cantidades para generar el segmento adyacente a los extremos de cadena del polímero.

10 35,0 g de acrilato de butilo

1,37 g de tritiocarbonato de dibencilo (agente RAFT)

3,25 g de ácido metacrílico

15 La carga del reactor se calienta hasta condiciones de reflujo (camisa del reactor 85°C) con una purga de nitrógeno constante. Una vez que se alcanza el reflujo del disolvente, se añade al reactor una disolución de iniciador de 0,074 g de 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo) (AIBN, Vazo-64) y 7,78 g de acetona. Después de que se alcanza una temperatura pico de 78-80°C, las condiciones de reacción son mantenidas durante 60 minutos, punto en el cual se consume >70% de los monómeros para generar segmentos reactivos que dan un  $M_n$  teórico de 3.750 g/mol cada uno. Se añade una mezcla de alimentación de reactivos con una purga de nitrógeno activa de 90,0 g de acetato de etilo, 315,0 g de acrilato de butilo y 0,08 g de Vazo-64 a lo largo de un periodo de dos horas y media al reactor. Durante la

20 alimentación de reactivos la temperatura de la reacción es mantenida a 79-81°C. Las condiciones de reacción son mantenidas durante 90 minutos después de completarse la alimentación de reactivos, punto en el cual se consumen >90,0% de los monómeros. Se alimenta una disolución de acabado al recipiente que consiste en 0,28 g de pivalato de terc-amilperoxilo y 30 g de acetato de etilo para consumir todos los monómeros restantes para dar un segmento

25 no reactivo de  $M_n$  teórico de 67.500 g/mol. El polímero en disolución resultante es enfriado después hasta la temperatura ambiente y descargado del reactor.

El polímero acrílico resultante contiene 100% de acrilato de butilo en base a 100% en peso del polímero acrílico. El peso molecular ( $M_n$ ) medido del polímero acrílico es 54.501 (determinado por cromatografía de permeación en gel en relación a patrones de poliestireno) y la polidispersidad es 1,3.

Propiedades físicas

30 Contenido de sólidos total - 72,0% 40 min a 135°C

Viscosidad - 7.800 centipoise Huso n° 5 a 20 RPM Brookfield RVT

Acrilato de butilo residual - 1,64% = 97,6% convertido

100% basado en moles de ácido metacrílico fueron fijados como objetivo para reticulación usando un reticulador de aziridina trifuncional en igual equivalencia molar. La composición adhesiva se seca a temperatura ambiente durante

35 5 min, después se pone en una estufa durante 10 min a 130°C.

Resultados de ensayo

El adhesivo es aplicado como revestimiento sobre poli(tereftalato de etileno) de 2 mil a 58-62 gramos por metro cuadrado (gsm) y secado a 130°C durante 10 minutos. Los resultados de ensayo se muestran a continuación en la Tabla 10.

40

Tabla 10

Ensayo	Ej. 19
(a) pelado a 180 a acero inoxidable, 15 min de residencia (kg/cm)	0,39
(a) pelado a 180 a acero inoxidable, 24 horas de residencia (kg/cm)	0,54 cohesivo
(a) pelado a 180 a acero inoxidable, 72 horas de residencia (kg/cm)	0,57 cohesivo
(a) pelado a 180 a polietileno de alta densidad, 72 horas de residencia (kg/cm)	0,06
(a) pelado a 180 a polipropileno, 72 horas de residencia (kg/cm)	0,20
(e) Cizallamiento estático ½ X1 X1kg sin mancha (min)	2230,9 mancha
(g) SAFT 15,2 kPa (2,2 lb/pulg <sup>2</sup> ) (°C)	200°C

Ejemplo 21: Preparación de polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad ácido metacrílico usando agente RAFT (no según la presente invención)

5 Se prepara un copolímero acrílico con funcionalidades reactivas posicionadas en el segmento adyacente a los extremos de cadena del polímero como sigue. En un reactor de 500 ml equipado con una camisa calefactora, agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y entrada de gas nitrógeno se cargan 27,88 g de acetato de etilo. Los monómeros y agente RAFT se añaden en las siguientes cantidades para generar el segmento adyacente a los extremos de cadena del polímero.

23,80 g de acrilato de butilo

10 11,2 g de acrilato de terc-butilo

1,37 g de tritiocarbonato de dibencilo (agente RAFT)

3,25 g de ácido metacrílico

15 La carga del reactor se calienta hasta condiciones de reflujo (camisa del reactor 85°C) con una purga de nitrógeno constante. Una vez que se alcanza el reflujo del disolvente, se añade al reactor una disolución de iniciador de 0,074 g de 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo) (AIBN, Vazo-64) y 7,78 g de acetona. Después de que se alcanza una temperatura pico de 78-80°C, las condiciones de reacción se mantienen durante 60 minutos, punto en el cual se consumen >70% de los monómeros para generar segmentos reactivos que dan un  $M_n$  teórico de 3.750 g/mol cada uno. Se añade una mezcla de alimentación de reactivos con una purga de nitrógeno activa de 90,0 g de acetato de etilo, 214,2 g de acrilato de butilo, 100,8 g de acrilato de terc-butilo y 0,08 g de Vazo-64 a lo largo de un periodo de dos horas y media al reactor. Durante la alimentación de reactivos la temperatura de la reacción es mantenida a 79-81°C. Las condiciones de reacción son mantenidas durante 90 minutos después de completarse la alimentación de reactivos, punto en el cual se consumen >90,0% de los monómeros. Se alimenta una disolución de acabado al recipiente que consiste en 0,28 g de pivalato de terc-amilperoxilo y 30 g de acetato de etilo para consumir todos los monómeros restantes para dar un segmento no reactivo de  $M_n$  teórico de 67.500 g/mol. El polímero en disolución resultante es enfriado después hasta la temperatura ambiente y descargado del reactor.

25 El polímero acrílico resultante contiene 68% de acrilato de butilo y 32% de acrilato de terc-butilo en base a 100% en peso del polímero acrílico. El peso molecular ( $M_n$ ) medido del polímero acrílico es 56.700 (determinado por cromatografía de permeación en gel en relación a patrones de poliestireno) y la polidispersidad es 1,2.

Propiedades físicas

30 Contenido de sólidos total - 71,9% 40 min a 135°C

Viscosidad - 10.300 centipoise Huso n° 5 a 20 RPM Brookfield RVT

Acrilato de butilo residual - 1% = 97,6% convertido

35 100% basado en moles de ácido metacrílico fueron fijados como objetivo para reticulación usando un reticulador de aziridina trifuncional en igual equivalencia molar. La composición adhesiva se seca a temperatura ambiente durante 5 min, después se pone en una estufa durante 10 min a 130°C.

Resultados de ensayo

El adhesivo es aplicado como revestimiento sobre poli(tereftalato de etileno) de 2 mil a 58-62 gramos por metro cuadrado (gsm) y secado a 130°C durante 10 minutos. Los resultados de ensayo se muestran a continuación en la Tabla 11.

Tabla 11

Ensayo	Ej. 21
(a) pelado a 180 a acero inoxidable, 15 min de residencia (kg/cm)	0,64
(a) pelado a 180 a acero inoxidable, 24 horas de residencia (kg/cm)	1,34
(a) pelado a 180 a acero inoxidable, 72 horas de residencia (kg/cm)	1,34
(a) pelado a 180 a polietileno de alta densidad, 72 horas de residencia (kg/cm)	0,08
(a) pelado a 180 a polipropileno, 72 horas de residencia (kg/cm)	0,36
(e) Cizallamiento estático ½ X1 X1kg sin mancha (min)	10.000
(g) SAFT 15,2 kPa (2,2 lb/pulg <sup>2</sup> ) (°C)	200°C

Ejemplo 22: Preparación de polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad ácido metacrílico usando agente RAFT (no según la presente invención)

- 5 Se prepara un copolímero acrílico con funcionalidades reactivas posicionadas en toda la cadena de polímero como sigue. En un reactor de 500 ml equipado con una camisa calefactora, agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y entrada de gas nitrógeno se cargan 25,67 g de acetato de etilo. Los monómeros y agente RAFT se añaden en las siguientes cantidades para generar el segmento de extremos.

23,80 g de acrilato de butilo

11,2 g de acrilato de terc-butilo

- 10 1,37 g de tritiocarbonato de dibencilo (agente RAFT)

0,33 g de ácido metacrílico

- 15 La carga del reactor se calienta hasta condiciones de reflujo (camisa del reactor 85°C) con una purga de nitrógeno constante. Una vez que se alcanza el reflujo del disolvente, se añade al reactor una disolución de iniciador de 0,07 g de 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo) (AIBN, Vazo-64) y 7,15 g de acetona. Después de que se alcanza una temperatura pico de 78-80°C, las condiciones de reacción se mantienen durante 60 minutos, punto en el cual se consume >70% de los monómeros para generar segmentos reactivos que dan un  $M_n$  teórico de 3.750 g/mol cada uno. Se añade una mezcla de alimentación de reactivos con una purga de nitrógeno activa de 93,0 g de acetato de etilo, 214,2 g de acrilato de butilo, 100,8 g de acrilato de terc-butilo, 2,93 g de ácido metacrílico y 0,08 g de Vazo-64 a lo largo de un periodo de dos horas y media al reactor. Durante la alimentación de reactivos la temperatura de la reacción es mantenida a 79-81°C. Las condiciones de reacción son mantenidas durante 90 minutos después de completarse la alimentación de reactivos, punto en el cual se consumen >90,0% de los monómeros. Se alimenta una disolución de acabado al recipiente que consiste en 0,28 g de pivalato de terc-amilperoxilo y 30 g de acetato de etilo para consumir todos los monómeros restantes para dar un segmento no reactivo de  $M_n$  teórico de 67.500 g/mol. El polímero en disolución resultante es enfriado después hasta la temperatura ambiente y descargado del reactor.

- 25 El polímero acrílico resultante contiene 68% de acrilato de butilo y 32% de acrilato de terc-butilo en base a 100% en peso del polímero acrílico. El peso molecular ( $M_n$ ) medido del polímero acrílico es 52.562 (determinado por cromatografía de permeación en gel en relación a patrones de poliestireno) y la polidispersidad es 1,32.

Propiedades físicas

Contenido de sólidos total - 71,7% 40 min a 135°C

- 30 Viscosidad - 9.760 centipoise Huso n° 5 a 20 RPM Brookfield RVT

Acrilato de butilo residual - 1,12% = 97,6% convertido

100% basado en moles de ácido metacrílico fueron fijados como objetivo para reticulación usando un reticulador de aziridina trifuncional en igual equivalencia molar. La composición adhesiva se seca a temperatura ambiente durante 5 min, después se pone en una estufa durante 10 min a 130°C.

- 35 Resultados de ensayo

El adhesivo es aplicado como revestimiento sobre poli(tereftalato de etileno) de 2 mil a 58-62 gramos por metro cuadrado (gsm) y secado a 130°C durante 10 minutos. Los resultados de ensayo se muestran a continuación en la Tabla 12.

Tabla 12

Ensayo	Ej. 20
(a) pelado a 180 a acero inoxidable, 15 min de residencia (kg/cm)	0,38
(a) pelado a 180 a acero inoxidable, 24 horas de residencia (kg/cm)	0,56
(a) pelado a 180 a acero inoxidable, 72 horas de residencia (kg/cm)	0,64
(a) pelado a 180 a polietileno de alta densidad, 72 horas de residencia (kg/cm)	0,05
(a) pelado a 180 a polipropileno, 72 horas de residencia (kg/cm)	0,11
(e) Cizallamiento estático ½ X1 X1kg sin mancha (min)	10.000 retirado
(g) SAFT 15,2 kPa (2,2 lb/pulg <sup>2</sup> ) (°C)	200°C

Los siguientes Ejemplos ilustran el uso de polimerización por radicales controlada para la síntesis de nuevos polímeros acrílicos de peso molecular controlado por medio de colocación controlada de grupos funcionales reactivos. Se debe advertir que los siguientes ejemplos no son según la presente invención, en caso de que esté contenido ácido metacrílico.

5

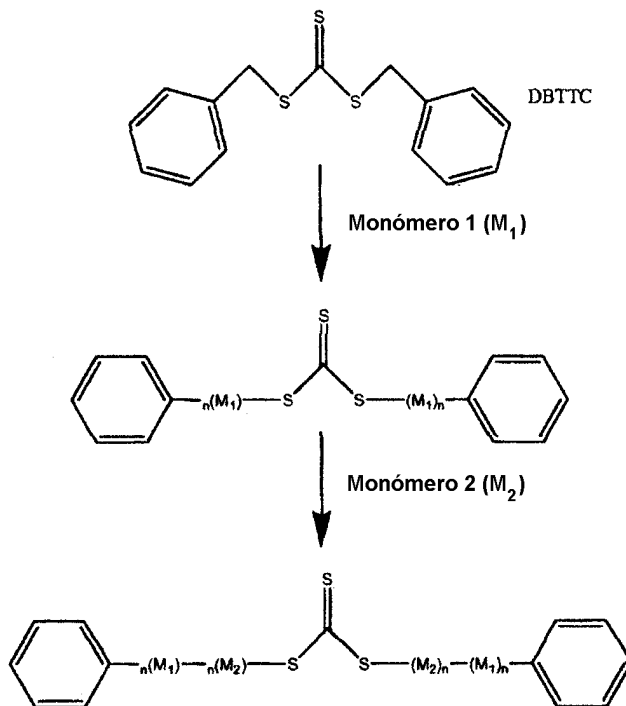
#### Materiales experimentales

Se obtuvieron ésteres acrílicos base tales como acrilato de 2-etilhexilo (EHA), acrilato de butilo (BA), acrilato de terc-butilo (tBA) y acrilato de isobornilo (IBOA) de diversos proveedores comerciales, y antes del uso en polimerizaciones por radicales controladas el inhibidor fue retirado con columnas rellenas de alúmina. Todos los monómeros funcionales tales como ácido metacrílico (MAA), isobutoximetilolacrilamida (IBMA) y metacrioloxipropiltrimetoxisilano (MPtMS) se obtuvieron de proveedores comerciales y se usaron tal cual. El tritioarbonato de dibencilo (DBTTC) se usó como se recibió y se muestra en el Esquema 4. También hay en el Esquema 4 una representación de cómo se incorporan los monómeros con la adición secuencial. Todas las polimerizaciones fueron iniciadas con azobis(isobutironitrilo) (AIBN). Todos los polímeros fueron preparados en disolventes orgánicos, lo más típicamente acetato de etilo. A menos que se indique de otro modo, todos los polímeros que contienen MMA fueron formulados con un equivalente estequiométrico (en relación a equivalentes de MMA) de un reticulador de aziridina multifuncional (tris(N-metilaziridinil)propionato de trimetilolpropano (TMP)). Todas las muestras fueron aplicadas como revestimiento a aproximadamente 2,0 mil de grosor de adhesivo sobre mylar de 2,0 mil. Todos los revestimientos fueron secados al aire durante 10 minutos y colocados en una estufa de aire forzado durante 5 minutos a 130°C y cerrados con revestimiento de silicona curada con platino de 100% de sólidos.

10

15

20



Esquema 4. Estructura química del tritioarbonato de dibencilo (DBTCC) y polímeros después de la adición de un único monómero seguido de una adición de monómero posterior

Métodos

- Los pesos moleculares se midieron usando un Polymer Standards Services GPC equipado con un detector de índices de refracción y usando una curva de calibración usando patrones de poliestireno. Las viscosidades de disolución se midieron usando un viscosímetro Brookfield RVT. El huso y velocidades de huso se seleccionaron de tal modo que se alcanzó un valor de torque de 40-80% para exactitud óptima. Se usó un Buchi Rotavap R-200 para dar un copolímero exento de disolventes calentando el copolímero a 65°C y haciendo un vacío a 2,5 kPa (25 mbar). La viscosidad de flujo en fusión se midió en un reómetro de TA Instrument AR 1000 configurado con una mordaza de cono y plato. Este experimento se realizó con un barrido de temperatura que empezó a 25°C y acabó a 99,8°C. La velocidad de aumento de temperatura se ajustó a 1°C/minuto constante y una velocidad de cizallamiento (l/s) de 0,02864. El análisis mecánico dinámico (DMA) se realizó en un reómetro de TA Instrument AR 1000 usando mordazas de platos paralelos. Se colocaron muestras de 1,0 mm de grosor en la mordaza y se recoció a 50°C durante 10 minutos para asegurar una buena adhesión. Después se enfriaron las muestras hasta -80°C durante minutos y se aumentó la temperatura a 3°C por minuto hasta 180°C. Durante el aumento de temperatura la muestra fue oscilada a una frecuencia de 10 rad/s.
- A menos que se indique de otro modo, se usaron los siguientes métodos de ensayo para evaluar las propiedades adhesivas de los adhesivos acrílicos.

Métodos de ensayo del rendimiento de PSAs

Ensayo		Condición
Pelado a 180°		a, b
Residencia de 15 minutos		
Residencia de 24 horas		
Residencia de 72 horas		
Resistencia al cizallamiento		c
Temp. de fallo de adhesión por cizallamiento (SAFT)		d
(a)	Pelado, muestra aplicada a un panel de acero inoxidable con un rodillo de 2,27 kg (5 libras) con 1 pase en cada dirección. Muestras acondicionadas y ensayadas a 23°C.	
(b)	Pelado, muestra aplicada a un polietileno de alta densidad con un rodillo de 2,27 kg (5 libras) con 5 pases en cada dirección. Muestras acondicionadas y ensayadas a 23°C.	
(c)	Cizallamiento: 1 kg de peso con un solapamiento de 1,27 centímetros por 2,54 centímetros (1/2 pulgada por 1 pulgada). Muestra aplicada a un panel de acero inoxidable con un rodillo de 4,54 kg (10 libras) con 5 pases en cada dirección. Muestras acondicionadas y ensayadas a 23°C.	
(d)	SAFT: 1000 g de peso, solapamiento de 2,54 centímetros por 2,54 centímetros (1 pulgada por 1 pulgada) (15,2 kPa (2,2 libras/pulgada cuadrada)). Muestra aplicada a un panel de acero inoxidable con un rodillo de 4,54 kg (10 libras) con 5 pases en cada dirección. Muestras acondicionadas durante 1 hora a 23°C y 15 minutos a 40°C. Temperatura aumentada en 0,5°C/min hasta fallo.	

Resultados y discusión

- Desde el punto de vista del procesamiento, sería deseable tener un peso molecular más bajo, a fin de conseguir un contenido en sólidos más alto a una viscosidad más baja o una viscosidad en fusión manejable. Sin embargo, el rendimiento del material dicta que el peso molecular de PSAs típicos sea mucho más alto. Los PSAs acrílicos típicos observan un aumento en la adhesión de pelado y fuerza cohesiva con peso molecular creciente hasta un máximo en el cual la fuerza cohesiva excede a la fuerza adhesiva. Después, aumentos posteriores en el peso molecular dan como resultado una fuerza cohesiva más alta a costa de la adhesión. Los polímeros de peso molecular más alto muestran un intervalo más amplio de propiedades de cohesión/adhesión, mientras que los materiales de peso molecular más bajo son mucho más limitados. Una ruta potencial para romper este paradigma es poder controlar la densidad de retículos colocando grupos reactivos funcionales hacia los grupos terminales del polímero dejando polímero móvil en el centro y extremos de cadena libres para impregnación.
- La Tabla 13 describe los diversos polímeros usados con respecto a peso molecular, sólidos, viscosidad en disolución y, donde sea aplicable, viscosidad en fusión de polímeros desvolatilizados. Se sintetizaron copolímeros de BA, tBA y MAA a las mismas relaciones de pesos usando RAFT y técnicas de radicales libres estándar para proporcionar tres arquitecturas distintas. La primera columna, marcada como RAFT/diseñado es un polímero de bajo peso molecular y baja polidispersidad en el que los grupos ácidos han sido segregados hacia las regiones terminales del polímero. La cantidad de MAA usada y el peso molecular teórico del polímero dan una media de 8 restos de MMA por cadena o 4 por región terminal. En este caso el MAA es polimerizado en los primeros 5.000 g/mol del

polímero. La segunda columna, titulada RAFT/Aleatorio, es otro polímero de bajo peso molecular y baja polidispersidad en el que los grupos ácidos han sido distribuidos al azar a través del polímero entero. La tercera columna es la composición polimerizada con técnicas estándar para proporcionar un control del alto peso molecular y amplia polidispersidad. Los ejemplos RAFT muestran contenidos de sólidos que superan 70%, con viscosidades a aproximadamente 10.000 cps. Adicionalmente, estos polímeros, tras desvolatilización, exhiben viscosidades en fusión procesables. Por contraste, en polímero de alto peso molecular Estándar/Aleatorio muestra una viscosidad de 10.000 cps o menos sólo cuando se diluye hasta un contenido de sólidos de 35,0%. Además, tras la desvolatilización el polímero Estándar/Aleatorio de alto peso molecular llega a ser un sólido intratable que no tiene una viscosidad en fusión relevante.

Tabla 13

<b>Composición de la cadena principal 68% BA 32% tBA, 8 MAA por total de cadena (4 MMA por extremo)</b>			
	<b>RAFT/Diseñado</b>	<b>RAFT/Aleatorio</b>	<b>Estándar/Aleatorio</b>
M <sub>n</sub>	56.700	52.562	863.000
M <sub>w</sub>	69.600	69.860	99.000
PDI	1,2	1,32	8,7
Sólidos	71,9%	71,7%	35,6
Viscosidad en disolución	10.300 cps	9.760 cps	9.700 cps
Viscosidad en fusión (100°C)	<10.000 cps	<10.000 cps	ND

Tras secado y reticulación se realizó un análisis mecánico dinámico de los tres polímeros para entender las diferencias en las propiedades viscoelásticas y rendimiento adhesivo. La Figura 7 es una representación gráfica del tan (delta) en función de la temperatura para los diferentes materiales. Todos los polímeros muestran un pico idéntico de tan delta a aproximadamente 0°C, lo que significa que son todos iguales en temperatura de transición vítrea. A temperaturas mayores que la T<sub>g</sub> los materiales comienzan a diferir sustancialmente. Por ejemplo, los dos polímeros de bajo peso molecular y baja polidispersidad muestran valores tan delta casi equivalentes a 25°C, mientras que el copolímero aleatorio de alto peso molecular muestra valores sustancialmente más bajos. Los valores tan delta más bajos son indicativos de un peso molecular más alto, y por consiguiente un módulo más alto o material más rígido. El copolímero aleatorio preparado por RAFT comienza a mostrar valores tan delta sustancialmente más bajos a temperaturas mayores que 30°C. De hecho, el copolímero aleatorio de bajo peso molecular tiene valores tan delta equivalentes al del polímero de alto peso molecular a aproximadamente 100°C, indicando equivalencia en densidad de retículos agregados. En contraste, el polímero RAFT diseñado muestra un perfil de tan delta muy diferente. Los valores tan delta permanecen más altos que cualquier control de copolímero aleatorio en todo el intervalo de temperaturas, lo que es indicativo de peso molecular más alto entre retículos.

Las diferencias en reología de masa se manifiestan en un rendimiento adhesivo sensible a la presión notablemente diferente. La Tabla 14 muestra los resultados sensibles a la presión a continuación. El polímero RAFT/Diseñado mostró una alta adhesión inicial a acero, con acumulación significativa observada hasta el punto de que el adhesivo se dividió cohesivamente. Ambos copolímeros aleatorios mostraron una adhesión inicial relativamente baja, con una adhesión última mucho más baja que la versión diseñada. La adhesión a sustratos olefínicos fue notablemente más alta para el polímero RAFT diseñado en relación a los controles aleatorios. De manera interesante, no ha sido sacrificada la fuerza cohesiva con la mejora en adhesión observada, como evidencian los valores de cizallamiento y SAFT equivalentes.

Tabla 14

<b>Ensayo</b>	<b>RAFT Diseñado</b>	<b>RAFT Aleatorio</b>	<b>Aleatorio de alto M<sub>w</sub> estándar</b>
Pelado a 180° a acero inoxidable, 15 min de residencia (kg/cm)	0,64	0,37	0,33
Pelado a 180° a acero inoxidable, 72 h de residencia (kg/cm)	1,34 div Tr	0,55	0,36
Pelado a 180° a HDPE, 72 h de residencia (kg/cm)	0,09	0,03	0,05
Pelado a 180° a polipropileno, 72 h de residencia (kg/cm)	0,34	0,10	0,17
SAFT, 1 kg/pulg. cuad. (Temperatura de fallo, °C)	>200	>200	>200

Ensayo	RAFT Diseñado	RAFT Aleatorio	Aleatorio de alto M <sub>w</sub> estándar
Cizallamiento, 1 kg/pulg. cuad. (Tiempo de fallo, min)	>10.000	>10.000	>10.000

Para entender la influencia de la concentración de grupos ácido en la región terminal del polímero, se sintetizaron una serie de polímeros de la misma manera que la del RAFT/Diseñado mencionado anteriormente. La Tabla 15 describe polímeros y características físicas de estos polímeros en los que el número de grupos MMA fue variado de uno a ocho (dos a dieciséis por cadena de polímero). El peso molecular y PDI de los polímeros fueron similares todos, y en gran medida, las viscosidades en disolución fueron las mismas. Sin embargo, tras reticular los polímeros la reología de masa y el rendimiento adhesivo sensible a la presión cambiaron drásticamente. La Figura 8 es una representación gráfica del tan (delta) en función de la temperatura para los polímeros descritos en la Tabla 15. Todos los polímeros muestran temperaturas tan delta pico idénticas debido a las idénticas composiciones de la cadena principal. El polímero con un MAA por región terminal exhibe valores tan delta sustancialmente más altos a todas las temperaturas por encima de la transición vítrea, indicando que el material tiene una densidad de retículos muy baja. Al aumentar el nivel de MAA a dos por extremo se observan valores tan delta significativamente más bajos, lo que se correlaciona con un material más reticulado. Esta tendencia continúa en el polímero con cuatro ácidos por región terminal. Sin embargo, cuando se aumenta de cuatro a ocho grupos MAA por región terminal, no son aparentes aumentos adicionales en la densidad de retículos. Los datos del ensayo de PSAs se muestran en la Tabla 16 para los polímeros con cantidades variantes de ácidos. El polímero con un MAA por extremo dio como resultado un adhesivo que exhibe fallos cohesivos en todos los sustratos de ensayo con valores de pelado moderados y cizallamiento bajo. El material con dos MAA por extremo dio un rendimiento significativamente mejorado en que mostró altos pelados en acero inoxidable, aumentando a fallo cohesivo y moderada adhesión sobre olefinas. Se observa un cizallamiento más alto y se pierde de manera estrecha pasando el SAFT máximo. El polímero de cuatro MAA por extremo mostró adhesiones de pelado ligeramente más bajas que el de dos grupos MAA, pero aún mostró valores que serían considerados altos aunque pasando tanto los ensayos de cizallamiento con SAFT. Al aumentar a ocho MAA por región terminal el rendimiento SAFT y de cizallamiento se mantiene, pero el rendimiento de pelado sobre acero empieza a disminuir, en transición hacia un fallo adhesivo. También, la adhesión a olefina ha sido afectada de manera adversa.

25

Tabla 15

Composición de cadena principal 68% BA/32% tBA MAA variante				
Número de MMA por extremo	1	2	4	8
% en peso de MMA	0,28	0,56	0,92	1,84
M <sub>n</sub>	51.921	53.600	56.700	55.300
M <sub>w</sub>	69.587	68.800	69.600	67.900
PDI	1,34	1,30	1,20	1,20
Sólidos	72,5%	74,5%	71,9%	66,5%
Viscosidad en disolución	9.000 cps	16.680 cps	10.300 cps	7.200 cps

Tabla 16

Ensayo	1	2	4	8
Pelado a 180° a acero inoxidable, 15 min de residencia (kg/cm)	0,59 cohesivo	0,84 mixto	0,64	0,40
Pelado a 180° a acero inoxidable, 72 h de residencia (kg/cm)	0,64 cohesivo	1,45 cohesivo	1,45 cohesivo	0,86
Pelado a 180° a HDPE, 72 h de residencia (kg/cm)	0,60 cohesivo	0,10	0,09	0,03
Pelado a 180° a polipropileno, 72 h de residencia (kg/cm)	0,54 cohesivo	0,22 cierre	0,36	ND
SAFT, 1 kg/pulg. cuad. (Temperatura de fallo, °C)	ND	193,0	>200	>200
Cizallamiento, 1 kg/pulg. cuad. (Tiempo de fallo, min)	2,4 cohesivo	8942,6 mixto	>10.000	>10.000

Para ilustrar la versatilidad de sintetizar polímeros acrílicos y adhesivos con técnicas de radicales controlados, la Tabla 17 describe diversas otras composiciones poliméricas y tipos de reticulación. Los rendimientos adhesivos sensibles a la presión de estas formulaciones se muestran en la Tabla 18 más adelante. Los polímeros descritos muestran alto contenido en sólidos, con viscosidades relativamente bajas. La Muestra 1 es un homopolímero de BA polimerizado con tres monómeros de metilolacrilamida (IBMA) autocondensantes por región terminal, y formulada con 20% de un agente de pegajosidad fenólico de terpeno. La Muestra 1 exhibe una adhesión moderada al acero inoxidable, adhesión media a sustratos olefínicos, con cizallamiento relativamente alto. La Muestra 2 es un homopolímero de EHA con tres monómeros de alcoxisilano autocondensantes por región terminal y formulada con 40% de un agente de pegajosidad de politerpeno. De manera interesante, esta formulación particular muestra alta adhesión en todos los sustratos, con moderados resultados de cizallamiento y SAFT. La Muestra 3 es una composición similar a los polímeros descritos en la Tabla 16, pero difiere en que utiliza un monómero de alcoxisilano autocondensante por región terminal en lugar del reticulador de aziridina ácida. Es interesante apuntar que sólo una funcionalidad alcoxisilano dio un cizallamiento sustancialmente más alto que el polímero análogo que contenía MAA. Finalmente, la Muestra 4 es un copolímero de EHA/IBOA con cuatro ácidos metacrílicos por región terminal con reticulador de aziridina. La Muestra 4, como consecuencia de su cadena principal de baja energía superficial, muestra una excelente adhesión no sólo a los sustratos de acero sino a los sustratos olefínicos, así como que exhibe a la vez una fuerza cohesiva relativamente alta, como evidencian los números de cizallamiento y SAFT.

Tabla 17

<b>Diversas composiciones de cadena principal, formulaciones y reticuladores</b>				
<b>Muestra</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Composición de cadena principal	BA	EHA	68BA/32IBA	65 EHA/35IBOA
Monómero reticulador /nº por extremo	IBMA/3	MMtMS/3	MMtMS/1	MAA/4
Nivel de agente de pegajosidad/Tipo	20% fenólico de terpeno	40% politerpeno	ND	ND
M <sub>n</sub>	62.840	35.000	87.100	54.600
M <sub>w</sub>	86.520	61.950	130.000	87.360
PDI	1,38	1,77	1,5	1,6
Sólidos	71,6	73,6	65,8	71,5
Viscosidad en disolución	4.800 cps	2.850 cps	9.800 cps	8.700 cps

Tabla 18

<b>Ensayo</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>8</b>
Pelado a 180° a acero inoxidable, 15 min de residencia (kg/cm)	0,45	1,22 cohesivo	0,75	1,46 cohesivo
Pelado a 180° a acero inoxidable, 72 h de residencia (kg/cm)	0,80	1,27 cohesivo	1,06 mixto	1,55 cohesivo
Pelado a 180° a HDPE, 72 h de residencia (kg/cm)	0,21	1,15 cohesivo	0,07	0,56
Pelado a 180° a polipropileno, 72 h de residencia (kg/cm)	0,27 cierre	1,12 cohesivo	0,28 cierre	0,98 cohesivo cierre
SAFT, 1 kg/pulg. cuad. (Temperatura de fallo, °C)	ND	88,0 adhesivo	89,0	94,0
Cizallamiento, 1 kg/pulg. cuad. (Tiempo de fallo, min)	>10.000	2.460,2 cohesivo	773	5.844

Todos los sistemas mencionados anteriormente consistieron en un único monómero funcional y correspondiente sistema reticulador. Los sistemas ácido/aziridina ofrecen ventajas tales como la promoción de la adhesión de los grupos ácidos y la fácil reticulación covalente. Sin embargo, estos sistemas tienen la desventaja de ser sistemas de dos partes. Los sistemas autocondensantes, en particular los monómeros de alcoxisilano, son ventajosos en que son sistemas de una parte pero carecen de la velocidad de curado de una reacción con aziridina ácida. Los materiales que incorporan ambos tipos de funcionalidades podrían proporcionar las propiedades deseadas de ambos sistemas. La Tabla 19 describe polímeros de la misma composición de cadena principal con cantidad variante de monómero de alcoxisilano autocondensante y arquitectura. Como estos polímeros contienen ácido



acrílico como parte de la composición de la cadena principal y monómeros de alcoxilano autocondensantes en las regiones terminales, existe la oportunidad de tener dos reacciones de reticulación independientes. Los polímeros descritos en la Tabla 19 están formulados todos con acetoacetato de aluminio (AAA) a 0,5% de sólidos, y pentanodiona como estabilizante. El AAA sirve para reticular rápidamente los restos ácidos, así como servir como catalizador ácido de Lewis para las funcionalidades alcoxilano. La Figura 9 es una representación gráfica del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) en función de la temperatura. Todos los polímeros muestran una caída idéntica en el módulo de almacenamiento a aproximadamente menos 35°C, lo que se corresponde aproximadamente con la temperatura de transición vítrea. El polímero RAFT/Diseñado muestra un módulo relativamente llano que se extiende pasado 50°C y es en general más alto en módulo que el control del copolímero aleatorio comercial. El control aleatorio comercial muestra un comportamiento notablemente diferente en que la meseta del módulo no es llana y desciende en pendiente significativamente al aumentar la temperatura. Además, a temperaturas que exceden 150°C, la disminución en  $G'$  se ha acelerado de tal modo que el material podría ser caracterizado como de libre fluidez. La influencia de la reología de masa es evidente en las propiedades adhesivas sensibles a la presión de los polímeros que se detallan en la Tabla 20. Todos los polímeros exhiben un rendimiento de pelado casi idéntico sobre todos los sustratos. Los polímeros diseñados muestran una mejora en la fuerza cohesiva y rendimiento a alta temperatura, como evidencian los resultados de cizallamiento y SAFT.

Tabla 19

<b>51 EHA 45 BA 4 AA</b>		
<b>Tipo</b>	<b>RAFT/Diseñado</b>	<b>Control comercial</b>
Nº de MMtMS	1	0
$M_n$	80.060	61.531
$M_w$	127.540	380.961
PDI	1,6	6,2
Sólidos	69,0	50,0
Viscosidad en disolución	16.000 cps	5.000 cps

Tabla 20

<b>Ensayo</b>	<b>RAFT/Diseñado</b>	<b>Control comercial</b>
Pelado a 180° a acero inoxidable, 15 min de residencia (kg/cm)	0,62	0,68
Pelado a 180° a acero inoxidable, 72 h de residencia (kg/cm)	1,50 cohesivo	1,34
Pelado a 180° a HDPE, 72 h de residencia (kg/cm)	0,05	0,09
Pelado a 180° a polipropileno, 72 h de residencia (kg/cm)	0,42	0,21 cierre
SAFT, 1 kg/pulg. cuad. (Temperatura de fallo, °C)	>200	90
Cizallamiento, 1 kg/pulg. cuad. (Tiempo de fallo, min)	1.200	400

## REIVINDICACIONES

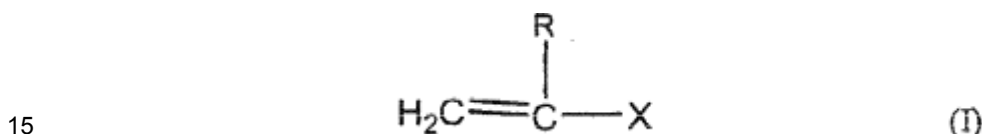
5 1. Una composición reticulable, que comprende: al menos un copolímero acrílico preparado usando un procedimiento de polimerización por radicales controlados, que incluye polimerización por radicales con transferencia de átomos (ATRP), transferencia de cadenas por adición-fragmentación rápida (RAFT) y polimerización por radicales libres estables (SFRP),

comprendiendo dicho copolímero acrílico dos segmentos reactivos de peso molecular y posición controlados y un segmento no reactivo de peso molecular y posición molecular controlados, en donde los segmentos reactivos están posicionados en cada lado del segmento no reactivo central en la cadena del polímero,

10 comprendiendo el segmento reactivo al menos un monómero que tiene al menos un grupo funcional reactivo capaz de sufrir una reacción de reticulación, en donde el grupo funcional está en una posición no terminal en el copolímero, siendo el segmento no reactivo no reactivo con el grupo funcional reactivo del segmento reactivo,

en donde el segmento reactivo y el segmento no reactivo son miscibles molecularmente antes del curado, como expresan sus propiedades en estado masivo, que son indicativas de un comportamiento de fase única,

en donde el segmento reactivo comprende al menos un monómero que tiene la fórmula:



donde R es H o CH<sub>3</sub> y X representa o contiene al menos un grupo funcional capaz de reticular, en donde dicho al menos un grupo funcional se elige de grupos hidroxilo, isocianato, epoxi, amino, siloxi, mercapto, tiol, alcoxi, oxazol, acetoacetoxi y acrilamida,

en donde el segmento reactivo puede comprender adicionalmente al menos un monómero que tiene la fórmula:



donde R<sub>3</sub> es H o CH<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> es un grupo alquilo saturado, ramificado o no ramificado, que tiene 4 a 14 átomos de carbono,

en donde el segmento no reactivo del copolímero acrílico deriva de acrilatos de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, arilo o cíclicos, o metacrilatos de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, arilo o cíclicos, y

25 en donde el peso molecular medio (Mn) del copolímero acrílico está en el intervalo de 10.000 g/mol a 200.000 g/mol.

2. La composición de la reivindicación 1, que comprende un primer segmento reactivo que comprende un monómero que tiene un primer grupo funcional, y un segundo segmento reactivo que comprende un monómero que tiene un segundo grupo funcional.

3. La composición de la reivindicación 1, en donde el segmento reactivo comprende una acrilamida.

30 4. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además un reticulador.

5. Un adhesivo sensible a la presión, que comprende la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

6. Un elastómero, que comprende la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

7. El adhesivo sensible a la presión de la reivindicación 5, que comprende además un agente de pegajosidad.

35 8. La composición de la reivindicación 1, en donde cada segmento reactivo comprende al menos dos grupos funcionales reactivos.

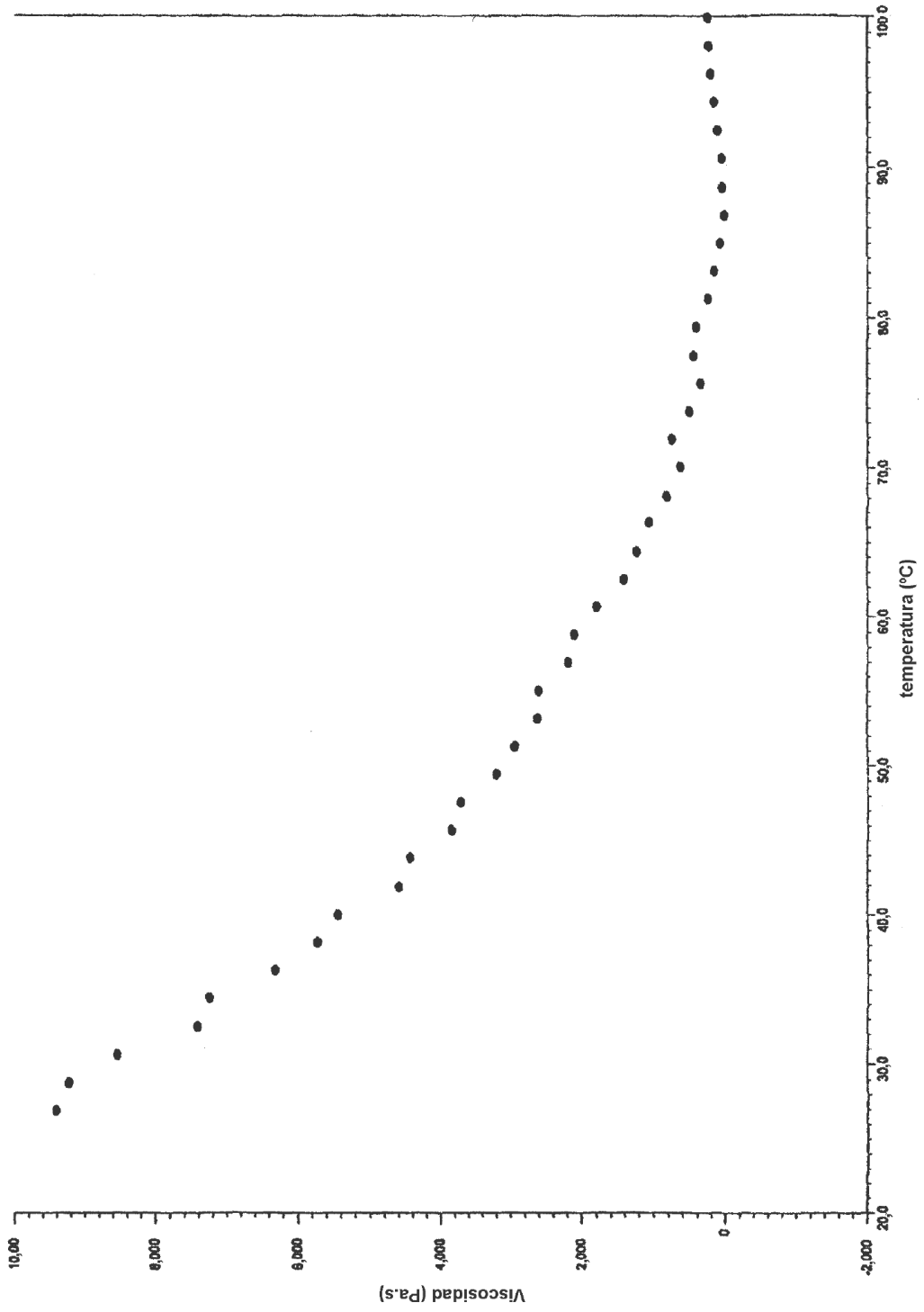


Figura 1

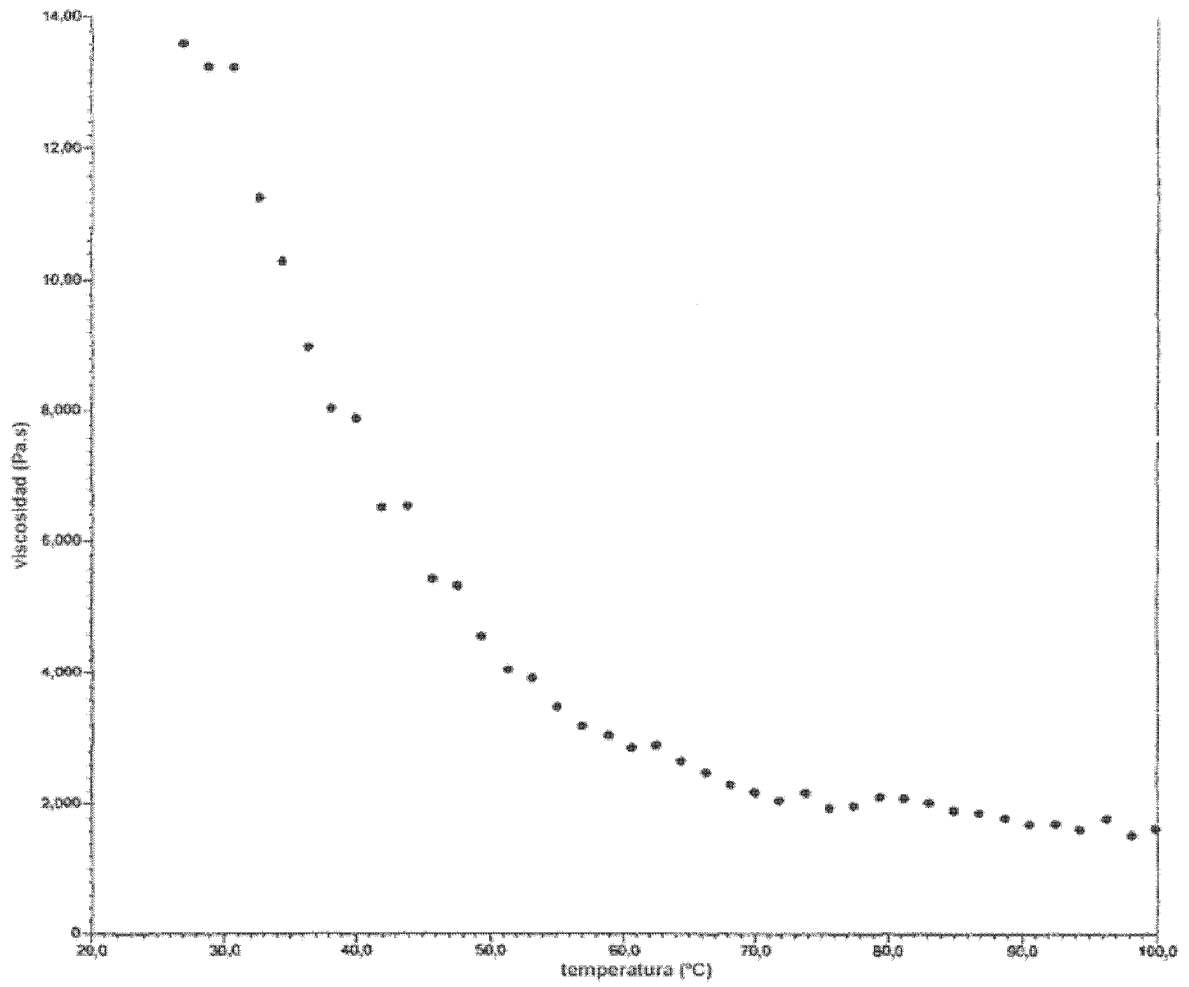


Figura 2

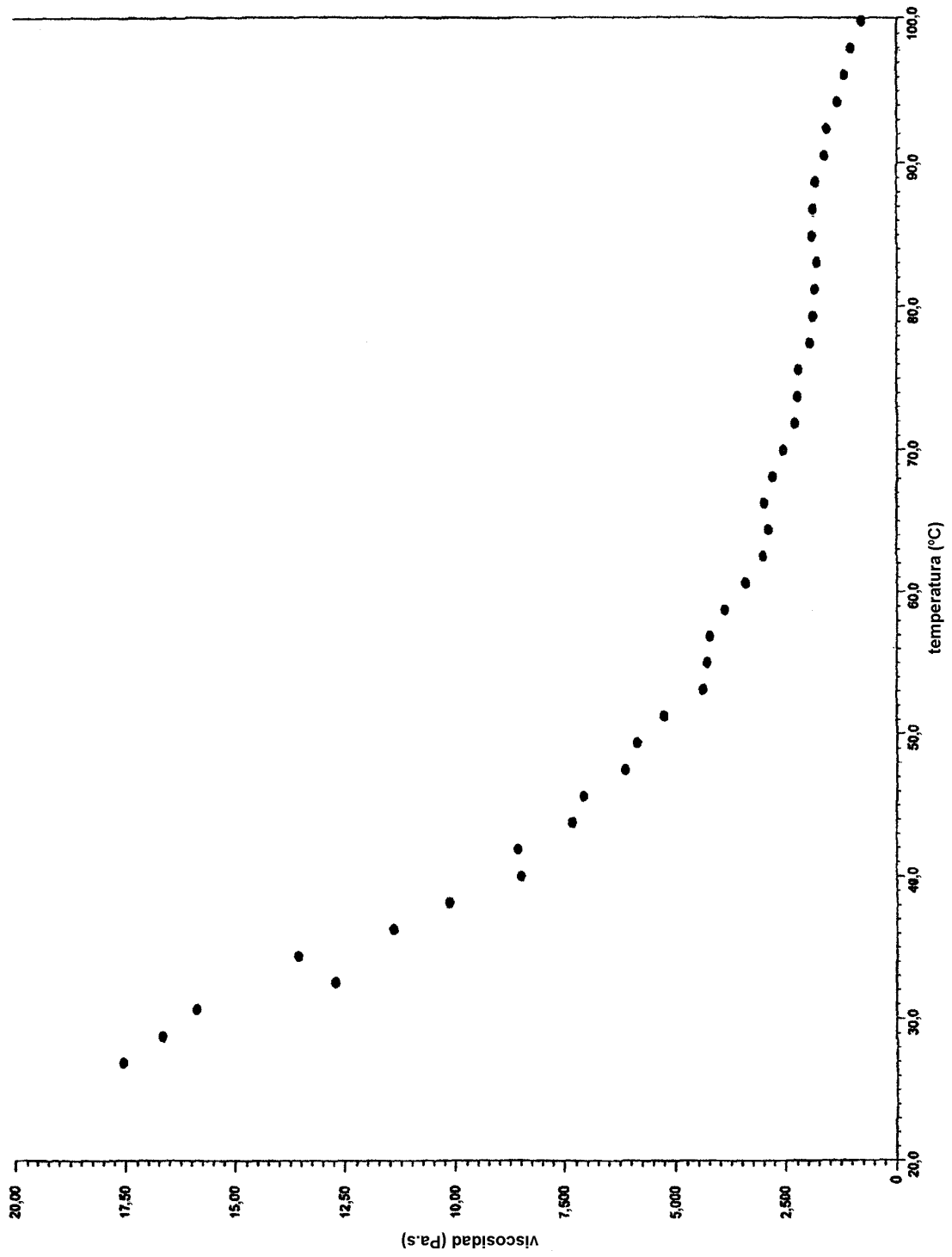


Figura 3

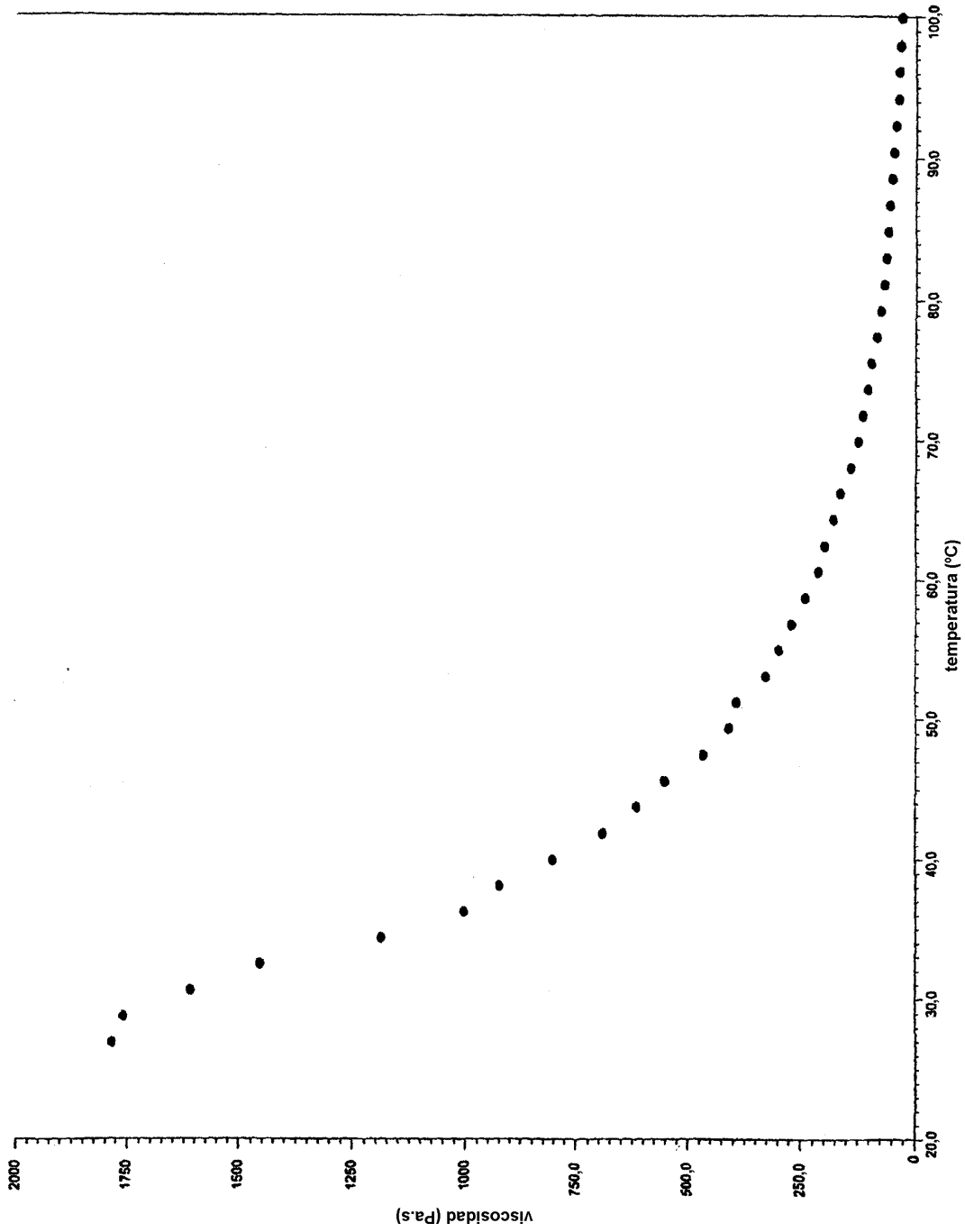


Figura 4

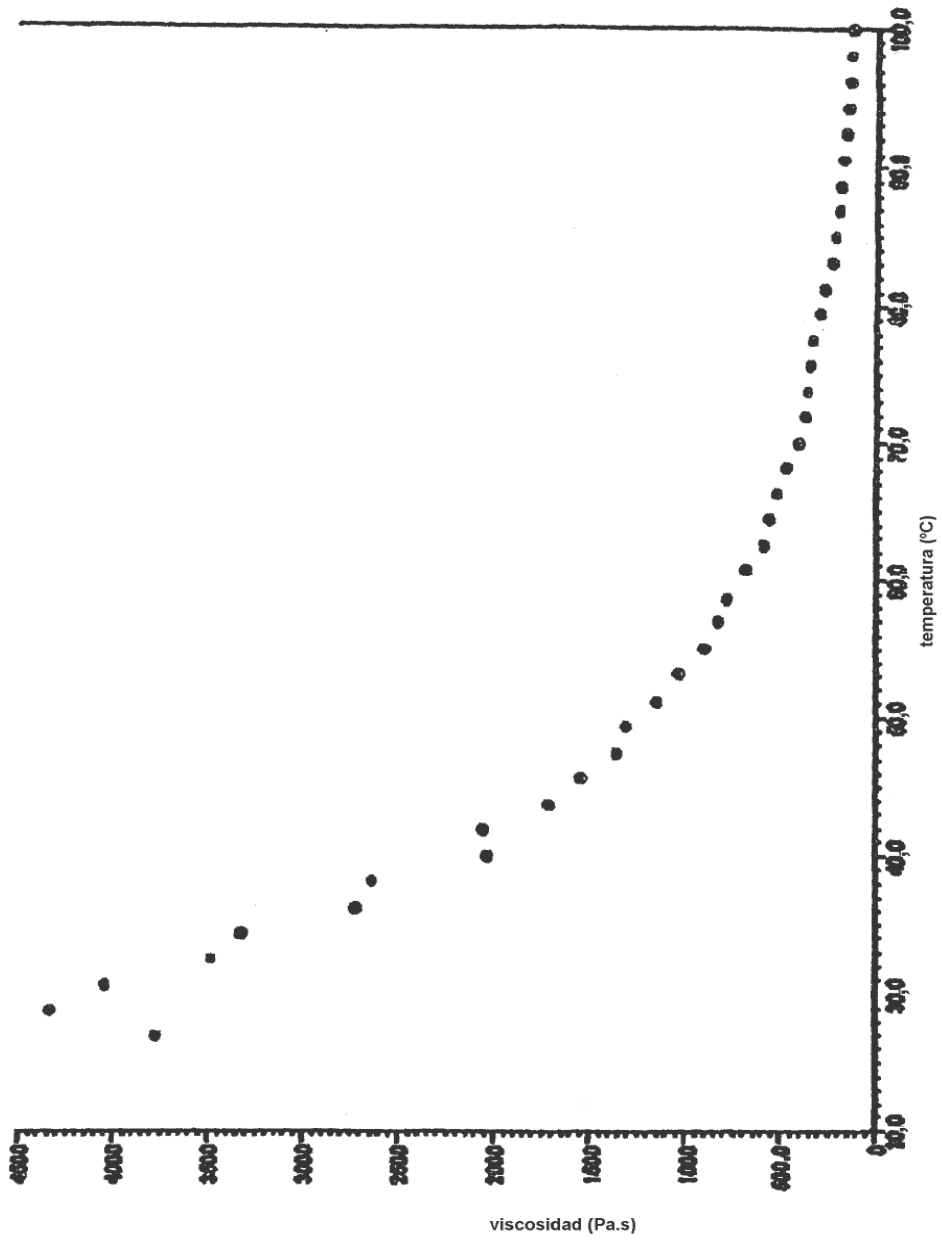


Figura 5

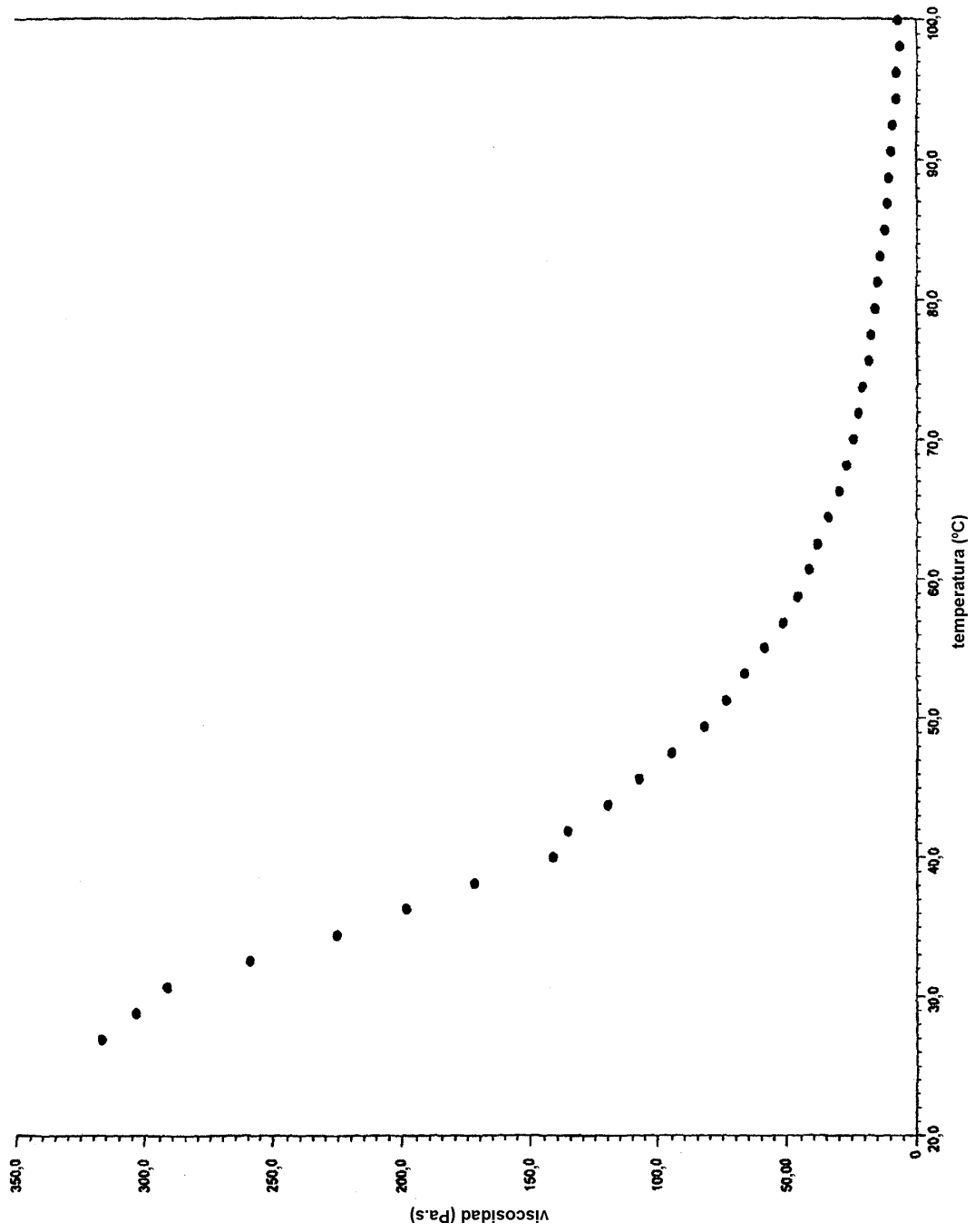


Figura 6



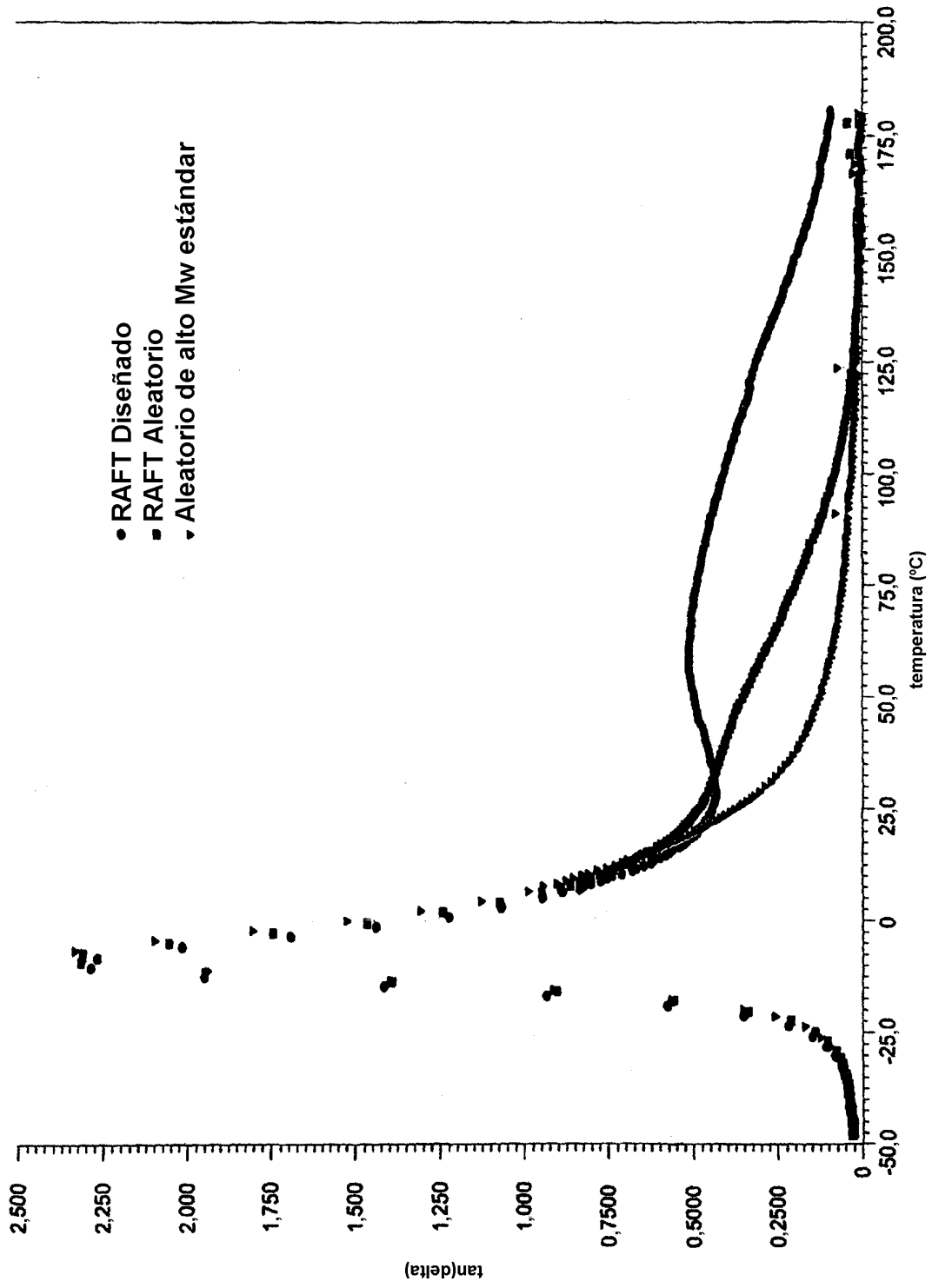


Figura 7

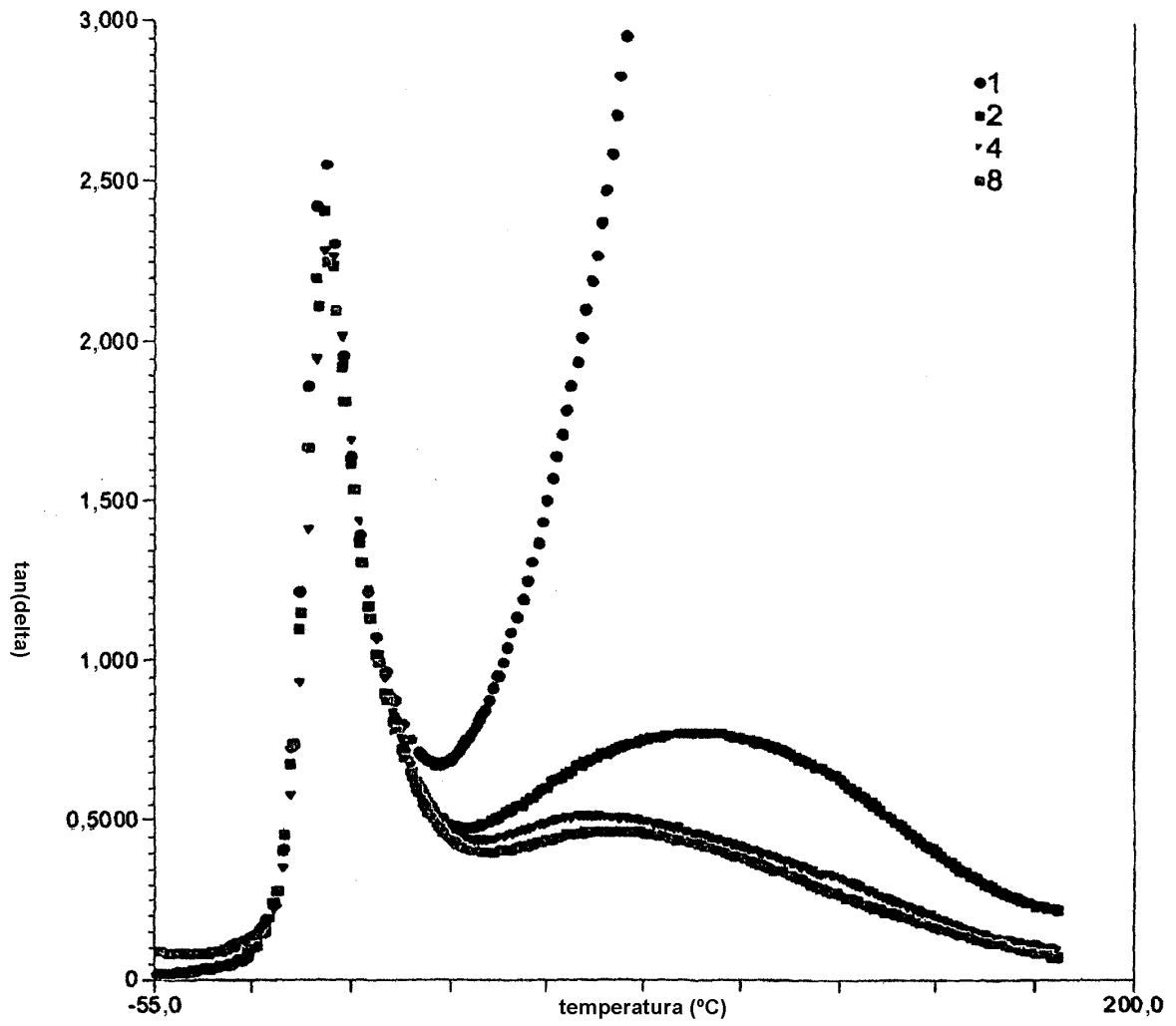


Figura 8

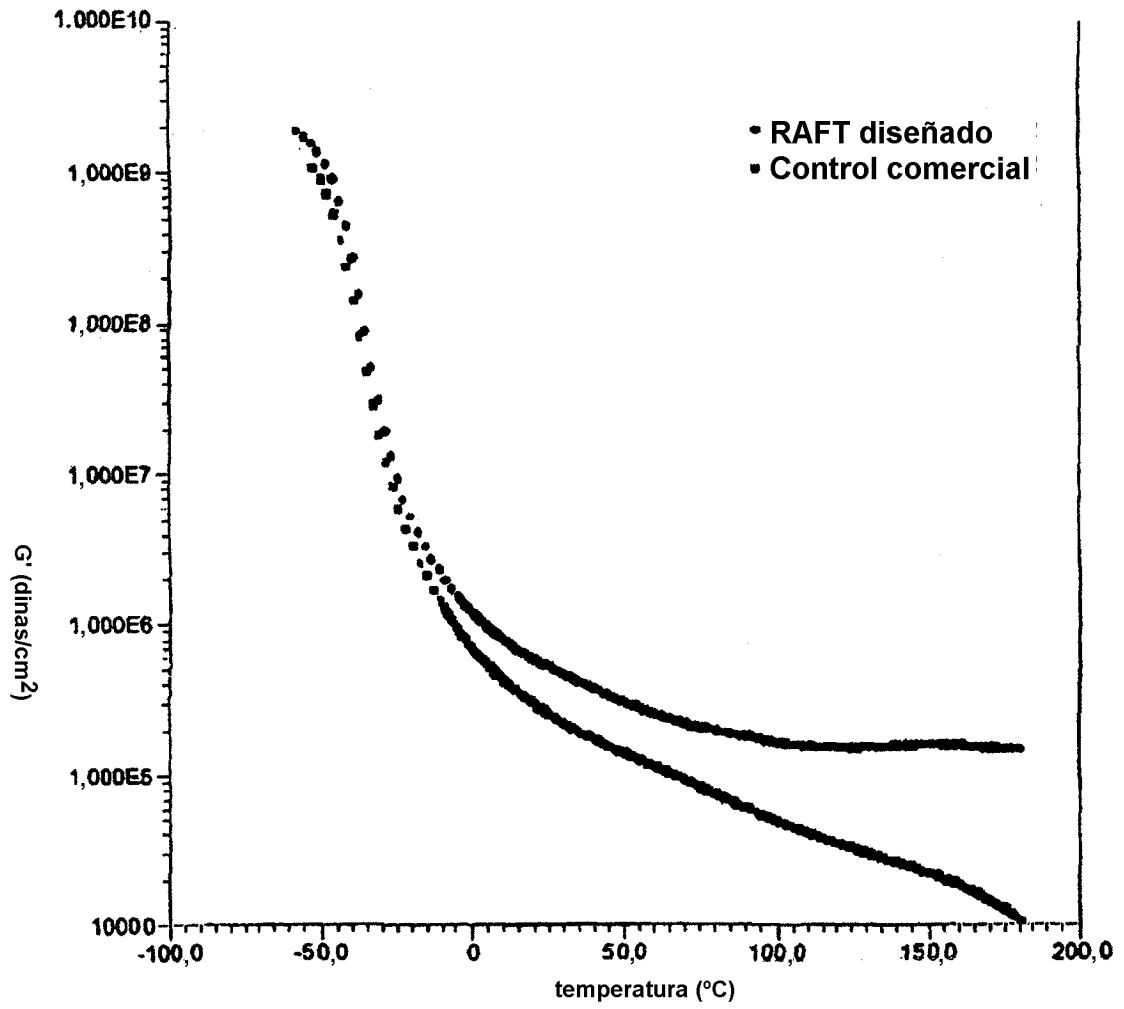


Figura 9