

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 512 440**

51 Int. Cl.:

C08F 220/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.05.2011** **E 11721941 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.10.2014** **EP 2571906**

54 Título: **Arquitecturas ordenadas en polímeros acrílicos**

30 Prioridad:

19.05.2010 US 346056 P

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

24.10.2014

73 Titular/es:

AVERY DENNISON CORPORATION (100.0%)
150 North Orange Grove Blvd.
Pasadena, CA 91103, US

72 Inventor/es:

MILLER, BRANDON S.;
HEIMBACH, KYLE R.;
BOTTORF, WILLIAM L.;
LESTER, CHRISTOPHER L. y
BARTHOLOMEW, ERIC L.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 512 440 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

Arquitecturas ordenadas en polímeros acrílicos

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a polímeros ordenados, y particularmente a polímeros acrílicos ordenados que tienen concentraciones específicas de uno o más grupos funcionales reactivos en regiones seleccionadas del polímero. La invención también se refiere a composiciones de adhesivo que utilizan los polímeros ordenados. La invención se refiere adicionalmente a métodos de formación de los polímeros ordenados y los adhesivos.

Antecedentes de la invención

10 Se conoce en la técnica que ciertas estructuras de polímero conducen a características particulares en el polímero resultante. Por ejemplo, la presencia de ramificaciones de cadena larga puede mejorar ciertas características del polímero, tales como la procesabilidad y resistencia del fundido. La presencia de ramificaciones de cadena larga en un polímero se caracteriza normalmente por la aparición de restos de polímero de una longitud superior a la de cualquier comonomero de olefina remanente unido a la cadena de polímero del esqueleto principal. En técnicas de la técnica anterior, las ramificaciones de cadena larga pueden generarse en un polímero por incorporación de un
15 macrómero terminado en vinilo (tanto añadido como formado *in situ* durante la polimerización) tanto por la acción del propio catalizador de polimerización como por el uso de un agente de enlace. Estos métodos generalmente permiten la incorporación incompleta del macrómero terminado en vinilo o resto de enlace en el polímero, y/o una falta de control con respecto al grado de ramificaciones de cadena larga para las condiciones de proceso dadas.

20 También se conoce en la técnica que la incorporación selectiva de restos particulares en los extremos terminales de un polímero puede producir polímeros que tienen propiedades físicas particulares o permiten su uso en aplicaciones específicas. Se ha realizado investigación significativa en tales síntesis y estrategias relacionadas. Por consiguiente, el controlar la estructura del polímero es un tópico de mucha investigación.

25 Es muy conocido que los polímeros acrílicos pueden producirse teniendo una variedad de formas diferentes tales como copolímeros de bloques, polímeros aleatorios y polímeros telequéricos. Los polímeros acrílicos se usan en un amplio espectro de aplicaciones, tales como aplicaciones adhesivas, y así son de gran interés para desarrolladores y formuladores. También se conocen técnicas para poner grupos funcionales en los extremos de cadenas de polímeros acrílicos con el fin de aumentar el peso molecular. La modificación del peso molecular y otras características de los polímeros acrílicos permite el ajuste de propiedades de composiciones de adhesivo cuando
30 tales polímeros se usan en ellas. Aunque es satisfactorio en ciertos aspectos, sigue existiendo una necesidad significativa de producir polímeros para formulaciones de adhesivo que tienen estructuras particulares con el fin de proporcionar propiedades finales deseadas asociadas al adhesivo formado a partir del polímero.

35 Por lo que se sabe, las estrategias actualmente conocidas no permiten la colocación precisa de monómeros con grupos funcionales en regiones particulares de un polímero. Además, las estrategias actualmente conocidas no proporcionan polímeros que tengan concentraciones particulares o densidades de carga de grupos funcionales en regiones seleccionadas de los polímeros, y particularmente polímeros que tengan una razón precisa de concentraciones en peso de grupos funcionales en diferentes regiones de los polímeros. Por consiguiente, existe la necesidad de tales métodos y de polímeros que tengan arquitecturas ordenadas producidas usando tales métodos.

Resumen de la invención

40 Las dificultades e inconvenientes asociados a los intentos previos por producir disposiciones de grupos funcionales particulares en polímeros con densidades de grupos funcionales especificadas se tratan en la presente invención para polímeros que tienen una arquitectura ordenada, adhesivos que utilizan tales polímeros ordenados y métodos relacionados de formación de los adhesivos.

45 En un aspecto, la presente invención proporciona un polímero ordenado que comprende al menos dos bloques diferentes y al menos un grupo funcional reactivo asignado entre los al menos dos bloques en una razón de distribución de 2:1 a 90:1. En una realización preferida, los al menos dos bloques diferentes incluyen un primer bloque seleccionado del grupo que consiste en monómeros de acrilato, monómeros de metacrilato, y combinaciones de los mismos; y un segundo bloque que incluye un comonomero de acrilato polimerizable. El primer y segundo bloques incluyen al menos un grupo funcional reactivo seleccionado del grupo que consiste en grupos acrilonitrilo, grupos acrilamida, grupos metacrilamida, grupos éster vinílico, grupos éter vinílico, grupos vinilamida, grupos
50 vinilcetona, grupos estireno, grupos que contienen halógeno, grupos iónicos, grupos que contienen ácido, grupos que contienen base, grupos olefina, grupos silano, grupos epoxi, grupos hidroxilo, grupos anhídrido, grupos sililo, grupos carboxilo, grupos carbonilo, grupos éster de carbonato, grupos isocianato, grupos amino, grupos amida, grupos imida, grupos mercapto, grupos acetoacetilo, y combinaciones de los mismos.

55 En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición de adhesivo que comprende un polímero ordenado que incluye al menos dos bloques diferentes y al menos un grupo funcional reactivo asignado entre los al menos dos bloques en una razón de distribución de 2:1 de 90:1. En una realización preferida, los al menos dos

bloques diferentes incluyen un primer bloque seleccionado del grupo que consiste en monómeros de acrilato, monómeros de metacrilato, y combinaciones de los mismos; y un segundo bloque que incluye un comonómero de acrilato polimerizable. El primer y segundo bloques incluyen al menos un grupo funcional reactivo seleccionado del grupo que consiste en grupos acrilonitrilo, grupos acrilamida, grupos metacrilamida, grupos éster vinílico, grupos éter vinílico, grupos vinilamida, grupos vinilcetona, grupos estireno, grupos que contienen halógeno, grupos iónicos, grupos que contienen ácido, grupos que contienen base, grupos olefina, grupos silano, grupos epoxi, grupos hidroxilo, grupos anhídrido, grupos sililo, grupos carboxilo, grupos carbonilo, grupos éster de carbonato, grupos isocianato, grupos amino, grupos amida, grupos imida, grupos mercapto, grupos acetoacetilo, y combinaciones de los mismos.

- 5 En otro aspecto más, la presente invención proporciona un método de preparación de una composición de adhesivo. El método comprende formar un polímero ordenado por polimerización viva mediante la cual el polímero ordenado comprende al menos dos bloques diferentes y al menos un grupo funcional reactivo asignado entre los al menos dos bloques en una razón de distribución de 2:1 a 90:1. El método también comprende reticular el polímero ordenado mezclando el polímero ordenado con una cantidad eficaz de uno o más agente(s) de enlace. Y, el método
15 comprende secar el polímero ordenado reticulado.

Como se sabrá, la invención es capaz de otras realizaciones y realizaciones diferentes y sus varios detalles son capaces de modificaciones en diversos aspectos, todos sin apartarse de la invención. Por consiguiente, la descripción debe considerarse como ilustrativa y no restrictiva.

Breve descripción de los dibujos

- 20 La Figura 1 es una representación esquemática de un polímero preferido que tiene un grupo funcional reactivo selectivamente localizado dentro de regiones particulares del polímero, según la presente invención. La Figura 1 también ilustra un polímero correspondiente y grupos funcionales reactivos formados usando técnicas de polimerización aleatoria convencionales.

- 25 La Figura 2 es una gráfica de pruebas de pelado a 180° de diversas muestras y un adhesivo de control usando el mismo grado de reticulación, pero diferentes configuraciones de disposición de un grupo funcional reactivo.

La Figura 3 es una gráfica de pruebas de pelado a 180° de diversas muestras y un adhesivo de control usando el mismo grado de reticulación, pero diferentes configuraciones de disposición de un grupo funcional reactivo.

- 30 La Figura 4 es una gráfica de los valores del índice de plasticidad de Williams de diversas muestras y un adhesivo de control usando el mismo grado de reticulación, pero diferentes configuraciones de disposición de un grupo funcional reactivo.

La Figura 5 es una gráfica de temperaturas de fallo de la adhesión por cizallamiento de diversas muestras y un adhesivo de control usando el mismo grado de reticulación, pero diferentes configuraciones de disposición de un grupo funcional reactivo.

- 35 La Figura 6 es una gráfica de mediciones de cizallamiento estático de diversas muestras y un control usando el mismo grado de reticulación, pero diferentes configuraciones de disposición de un grupo funcional reactivo.

La Figura 7 es una gráfica de Tan (Delta) en función de la temperatura de diversas muestras y un control usando el mismo grado de reticulación, aunque diferentes configuraciones de disposición de un grupo funcional reactivo.

- 40 La Figura 8 es una gráfica de pruebas de pelado a 180° de diversas muestras y un adhesivo de control que tiene el mismo índice de plasticidad de Williams (IPW), pero diferentes configuraciones de disposición de un grupo funcional reactivo.

La Figura 9 es una gráfica de pruebas de pelado a 180° de diversas muestras y un adhesivo de control que tiene el mismo IPW, pero diferentes configuraciones de disposición de un grupo funcional reactivo.

- 45 La Figura 10 es una gráfica de temperaturas de fallo de la adhesión por cizallamiento de diversas muestras y un adhesivo de control que tiene el mismo IPW, pero diferentes configuraciones de disposición de un grupo funcional reactivo.

La Figura 11 es una gráfica de mediciones de cizallamiento estático de diversas muestras y un control que tiene el mismo IPW, pero diferentes configuraciones de disposición de un grupo funcional reactivo.

La Figura 12 es una gráfica de Tan (Delta) en función de la temperatura de diversas muestras y un control que tiene el mismo IPW, aunque diferentes configuraciones de disposición de un grupo funcional reactivo.

- 50 La Figura 13 es una gráfica de pruebas de pelado a 180° de diversas muestras y un adhesivo de control que tiene diferentes configuraciones de disposición de un grupo funcional reactivo.

La Figura 14 es una gráfica de pruebas de pelado a 180° de diversas muestras y un adhesivo de control que tiene diferentes configuraciones de disposición de un grupo funcional reactivo.

La Figura 15 es una gráfica de mediciones de cizallamiento estático de diversas muestras y un control que tiene diferentes configuraciones de disposición de un grupo funcional reactivo.

5 Descripción detallada de las realizaciones

La presente invención proporciona una novedosa clase de polímeros ordenados que puede usarse en un amplio espectro de aplicaciones diferentes, y en particular como constituyente o como aditivo en adhesivos sensibles a la presión. Se ha descubierto que la incorporación de los polímeros ordenados en una composición de adhesivo potencia significativamente las propiedades del adhesivo resultante. Según la presente invención, incorporando selectivamente uno o más grupos funcionales reactivos a concentraciones o proporciones deseadas dentro de regiones seleccionadas de la molécula de polímero, por ejemplo, incorporando un grupo funcional en una mayor concentración en regiones terminales del polímero en comparación con regiones internas del polímero, el polímero resultante puede usarse en adhesivos sensibles a la presión que presentan equilibrio potenciado de la cohesión-adhesión. Un ejemplo particular es el siguiente. Puede producirse un polímero acrílico que presenta adhesión al pelado muy alta junto con alto cizallamiento estático y cizallamiento a alta temperatura. Controlando selectivamente la concentración y posición de los grupos funcionales dentro del polímero, la masa molecular puede aumentarse reticulando de una forma que las propiedades del adhesivo deseables no se afecten perjudicialmente. Por consiguiente, los polímeros ordenados como se describen en el presente documento puede ser de menor peso molecular que los polímeros derivados de radicales libres convencionales y, por tanto, los polímeros ordenados pueden prepararse y usarse a un contenido de sólidos relativamente alto en disolventes o pueden usarse al 100 % de contenido de sólidos, tal como en un adhesivo de fusión templado/en caliente.

Más específicamente, la presente invención proporciona polímeros ordenados que tienen uno o más grupos funcionales reactivos incorporados en bloques seleccionados o regiones del polímero a concentraciones designadas dentro de aquellas regiones. Preferentemente, los polímeros son polímeros acrílicos. Los grupos funcionales reactivos pueden incorporarse en los polímeros por uno o más monómeros polimerizables como se describe en el presente documento. Así, un monómero y/o comonómero polimerizable como se describe en el presente documento puede constituir uno o más grupos funcionales reactivos. La presente invención proporciona adicionalmente adhesivos que utilizan los polímeros ordenados. La presente invención también proporciona métodos de formación de los polímeros ordenados y los adhesivos. Los métodos de formación de los polímeros se basan en una o más técnicas de polimerización por radicales controlada. Estos aspectos se describen todos en mayor detalle en el presente documento.

Polímeros ordenados

Generalmente, los polímeros ordenados comprenden al menos dos bloques o regiones diferentes entre sí, localizados en cualquier parte a lo largo del esqueleto del polímero o cadena, o en cualquier parte dentro del polímero. Así, un polímero ordenado como se describe en el presente documento puede contener uno o más bloques A, uno o más bloques B, y uno o más bloques C en cualquier parte dentro del polímero. Los polímeros preferidos pueden comprender otros tipos de bloques o regiones tales como bloques D, bloques E, etc. En un aspecto preferido, cantidades particulares de grupos funcionales reactivos se proporcionan en asociación con al menos dos de los bloques, denominados los bloques A y B para fines de conveniencia. Y, en un aspecto más preferido, las cantidades de grupos funcionales reactivos están controladas en los bloques A y B de forma que la cantidad total de un grupo funcional reactivo se distribuya entre dos bloques, por ejemplo, los bloques A y B, dentro de un cierto intervalo de relaciones en peso. Generalmente, esta razón se denomina en el presente documento una "razón de distribución" y se define como la razón del porcentaje en peso de un grupo funcional reactivo asociado al bloque A con respecto al porcentaje en peso del grupo funcional reactivo asociado al bloque B. Generalmente, un intervalo útil de relaciones, es decir, relaciones asignadas, para los polímeros ordenados en el presente documento se describe de aproximadamente 1,1:1 a aproximadamente 10.000:1. Preferentemente, las relaciones asignadas de los polímeros ordenados son de 1,1:1 a 1.000:1, más preferentemente de 1,1:1 a 100:1, y lo más preferentemente de 6:1 a 80:1. Sin embargo, se apreciará que la presente invención incluye polímeros con uno o más grupos funcionales reactivos distribuidos entre bloques poliméricos a relaciones asignadas inferiores o superiores a estos intervalos. Por ejemplo, la invención incluye polímeros como se describe en el presente documento que sin embargo tienen relaciones asignadas superiores a 10.000:1, tales como, por ejemplo, aproximadamente 50.000:1, aproximadamente 75.000:1 y aproximadamente 100.000:1.

Los polímeros ordenados se forman preferentemente a partir de (i) monómeros de acrilatos y/o metacrilatos y (ii) comonómeros de acrilato polimerizables que tienen uno o más grupos funcionales reactivos. El término "monómero" o "comonómero" como se usa en el presente documento se refiere a una molécula, unidad inicial o especie química que puede unirse para formar un polímero. El término también incluye una unidad de repetición dentro del polímero. Como se indica, estos monómeros o comonómeros se denominan generalmente en el presente documento bloques o regiones tales como "A", "B" y/o "C". Los monómeros de acrilato incluyen acrilatos de alquilo C₁ a aproximadamente C₂₀, arilo o cíclicos tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de fenilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isobornilo y derivados funcionales de estos acrilatos, tales como acrilato de

2-hidroxietilo, acrilato de 2-cloroetilo, y similares. Estos compuestos contienen normalmente de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y en una realización aproximadamente 3 a aproximadamente 8 átomos de carbono. Los monómeros de metacrilato incluyen metacrilatos de alquilo C₁ a aproximadamente C₂₀, arilo o cíclicos tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de fenilo, metacrilato de isobornilo y derivados funcionales de estos metacrilatos tales como metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-cloroetilo, y similares. Estos compuestos normalmente contienen de aproximadamente 4 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y en una realización aproximadamente 4 a aproximadamente 8 átomos de carbono. También pueden usarse combinaciones de acrilatos y metacrilatos.

Aunque los polímeros ordenados comprenden preferentemente (i) monómeros de acrilatos y/o metacrilatos, y (ii) comonómeros de acrilato polimerizables, es decir, bloques A y B, la presente invención incluye el uso de monómeros adicionales y/o diferentes como bloques en el polímero. Casi cualquier monómero polimerizable por radicales libres o combinación de monómeros podría usarse como los bloques A, B, C, D, E, etc., en los polímeros ordenados descritos en el presente documento. Por consiguiente, se entenderá que de ninguna forma la invención se limita a los polímeros ordenados que incluyen bloques de acrilato y/o metacrilato.

La Tabla 1 expuesta a continuación enumera porcentajes en peso representativos a modo de ejemplo de un grupo funcional reactivo en bloques A y B en un polímero ordenado como se describe en el presente documento, y también enumera la razón en peso correspondiente de ese grupo funcional reactivo como se asigna entre los bloques A y B. Se apreciará que de ninguna forma la invención se limita a los porcentajes en peso particulares o a las relaciones en peso particulares indicadas en la Tabla 1. En su lugar, la Tabla 1 se presenta simplemente para ilustrar adicionalmente las relaciones asignadas descritas en el presente documento, es decir, la razón en peso de un grupo funcional reactivo en bloques A y B, en un polímero. Por ejemplo, la primera fila en la Tabla 1 se refiere a un polímero ordenado que tiene al menos dos bloques diferentes, por ejemplo, los bloques A y B, y un grupo funcional reactivo dentro de cada bloque. La concentración en porcentaje en peso del grupo funcional reactivo en el bloque A es del 28,38 %, basado en el peso del bloque A. Y, la concentración en porcentaje en peso del grupo funcional reactivo en el bloque B es del 0,46 %, basado en el peso del bloque B. Por tanto, la razón de distribución del grupo funcional reactivo particular dentro del polímero es 62:1. La disposición selectiva de los bloques A y B dentro de un polímero permite entonces la formación de polímeros que tienen concentraciones deseadas de grupos funcionales reactivos específicos dentro de una o más regiones seleccionadas del polímero.

Tabla 1: Porcentajes en peso representativos del grupo funcional reactivo en los bloques A y B y razón de distribución correspondiente

Bloque/Región A	Bloque/Región B	Razón A:B
28,38%	0,46%	62:1
25,23%	0,92%	27:1
22,07%	1,37%	16:1
15,77%	2,29%	7:1
6,31%	3,67%	1,7:1

Los monómeros y comonómeros polimerizables puede incluir como grupos funcionales reactivos grupos acrilonitrilo, grupos acrilamida, grupos metacrilamida, grupos éster vinílico, grupos éter vinílico, grupos vinilamida, grupos vinilcetona, grupos estireno, grupos que contienen halógeno, grupos iónicos, grupos que contienen ácido, grupos que contienen base, grupos olefina, grupos silano, grupos epoxi, grupos hidroxilo, grupos anhídrido, y mezclas de dos o más grupos de los mismos. También se contempla incluir grupos sililo, grupos carboxilo, grupos carbonilo, grupos éster de carbonato, grupos isocianato, grupos amino, grupos amida, grupos imida, grupos mercapto y grupos acetoacetilo en cualquier combinación y/o en combinación con uno o más de cualquiera de los grupos previamente indicados.

Los grupos acrilonitrilo pueden incluir acrilonitrilo y acrilonitrilos sustituidos con alquilo. Los grupos alquilo normalmente contienen de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y en una realización de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, y en otra realización de 1 a aproximadamente 5 átomos de carbono. Ejemplos incluyen metacrilonitrilo y etacrilonitrilo.

Los grupos acrilamida pueden incluir acrilamida y sus derivados que incluyen los derivados de alquilo y arilo N-sustituidos de los mismos. Éstos incluyen N-metilacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, t-octilacrilamida, acrilato de N-aminoetilo, metacrilato de N-aminoetilo y similares.

Los grupos metacrilamida pueden incluir metacrilamida y sus derivados que incluyen los derivados de alquilo y arilo N-sustituidos de los mismos.

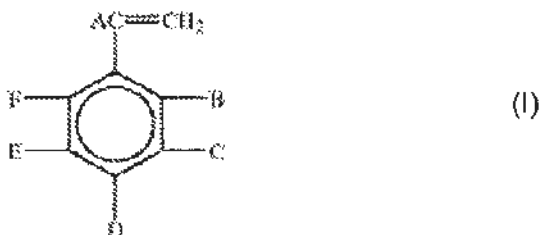
Los grupos éster vinílico pueden incluir acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, valerato de vinilo, versitato de vinilo, isobutirato de vinilo y similares.

Los grupos éter vinílico pueden incluir éteres vinílicos que tienen 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono que incluye éter etilvinílico, éter butilvinílico, éter 2-etilhexilvinílico y similares.

- 5 Los grupos vinilamida pueden incluir vinilamidas que tienen 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono que incluyen vinilpirrolidona y similares.

Los grupos vinilcetona pueden incluir vinilcetonas que tienen 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono que incluyen etilvinilcetona, butilvinilcetona y similares.

Los grupos estireno pueden incluir estireno, indeno y estirenos sustituidos representados por la fórmula (I):



- 10 en la que cada uno de A, B, C, D, E y F está seleccionado independientemente de hidrógeno, grupos alquilo C₁ a aproximadamente C₄ o alcoxi (especialmente grupos metilo o metoxi,) grupos halo (especialmente cloro), grupos tio, ciano, ácido carboxílico o éster, o alquilo fluorado de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono. Ejemplos incluyen metilestireno (algunas veces denominado viniltolueno), alfa-metilestireno, divinilbenceno, cloroestireno, clorometilestireno y similares.
- 15

Los grupos que contienen halógeno pueden incluir cloruro de vinilo, bromuro de vinilo, fluoruro de vinilo, cloruro de vinilideno, bromuro de vinilideno, fluoruro de vinilideno, monómeros de propileno sustituidos con halógeno y similares, prefiriéndose bromuro de vinilo y cloruro de vinilideno.

- 20 Los grupos iónicos pueden incluir vinilsulfonato de sodio, estirenosulfonato de sodio, metalilsulfonato de sodio, acrilato de sodio, metacrilato de sodio y similares, prefiriéndose vinilsulfonato de sodio, estirenosulfonato de sodio y metalilsulfonato de sodio.

Los grupos que contienen ácido pueden incluir ácidos carboxílicos insaturados que contienen de 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Grupos preferidos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido vinilsulfónico, ácido itacónico, acrilato de beta-carboxietilo, succinato de mono-2-acriloxipropilo y similares.

- 25 Los grupos que contienen base puede incluir vinilpiridina y similares.

Los grupos olefina pueden incluir isopreno, butadieno, alfa-olefinas C₂ a aproximadamente C₈ de cadena lineal y ramificadas tales como etileno, propileno, butileno, isobutileno, diisobutileno, 4-metil penteno-1, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y similares.

- 30 Los grupos silano puede incluir 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, γ -acriloxipropilmetildipropoxisilano y similares
- 35

Los grupos epoxi pueden incluir, por ejemplo, metacrilato de glicidilo y acrilato de glicidilo.

Los grupos hidroxilo pueden incluir, por ejemplo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilatos de hidroxisopropilo, metacrilato de hidroxisopropilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de hidroxibutilo y similares.

- 40 Los grupos anhídrido pueden incluir, por ejemplo, anhídrido maleico, anhídrido itacónico, anhídrido citracónico y similares.

Grupos funcionales reactivos preferidos representativos para incorporarse en los polímeros descritos en el presente documento incluyen, pero no se limitan a, ácido acrílico, ácido 2-metacriloxietilftálico (PAMA), y combinaciones de

los mismos. Se apreciará que puede usarse un amplio espectro de otros grupos funcionales reactivos en lugar de o conjuntamente con cualquiera de estos grupos funcionales reactivos.

Los polímeros de la realización preferida pueden presentar distribuciones particulares de grupos funcionales reactivos en todo el polímero. La distribución de cada tipo de grupo funcional reactivo incorporado en un polímero puede expresarse en términos de una razón en peso de la cantidad en porcentaje en peso de ese grupo funcional reactivo en un bloque o región, es decir, el bloque A, y la cantidad en porcentaje en peso de ese grupo funcional reactivo en otro bloque o región, es decir, el bloque B. Como se indica, esta razón en peso se denomina en el presente documento la razón de distribución. Para muchas aplicaciones de interés, se prefiere incorporar mayores cantidades de grupos funcionales reactivos en un bloque A de un polímero en comparación con cantidades de grupos funcionales reactivos en un bloque diferente, es decir, un bloque B. Por tanto, localizando estratégicamente bloques particulares que tienen ciertos porcentajes en peso de grupos funcionales reactivos especificados dentro de un polímero, pueden producirse arquitecturas poliméricas precisas, cada una con carga y disposición deseadas de grupos funcionales dentro del polímero. Esta estrategia permite la formación de polímeros que tienen bloques particulares localizados en regiones deseadas dentro del polímero, y teniendo el polímero resultante concentraciones particulares de grupos funcionales dentro de las regiones deseadas. Por ejemplo, puede desearse producir un polímero que tiene una cierta combinación de bloques, por ejemplo A, B y C, y para que tal polímero presente una concentración relativamente alta de grupos funcionales dentro del interior u otras localizaciones del polímero en comparación con otras regiones, tales como las regiones terminales del polímero.

La presente invención es aplicable a un amplio espectro de tamaños y pesos del polímero. Normalmente, la invención es aplicable a polímeros que tienen un peso molecular de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 300.000, preferentemente de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 200.000, y lo más preferentemente de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 150.000. Sin embargo, se entenderá que de ninguna forma la presente invención se limita a estos pesos moleculares. Se apreciará que estos pesos moleculares para los polímeros indicados son pesos moleculares promedio y, a menos que se indique lo contrario, son pesos moleculares promedio en peso.

También se entenderá que los polímeros de la invención pueden incluir dos o más tipos diferentes de grupos funcionales reactivos. Así, diferentes grupos funcionales reactivos pueden incorporarse en una o más regiones terminales y/o en una o más regiones internas del (de los) polímero(s) de interés. Por tanto, un polímero de la presente invención puede incluir 1, 2, 3 o más grupos funcionales reactivos diferentes. Y, cada grupo puede definirse como asignado a lo largo del polímero en una razón particular como se describe en el presente documento. Por ejemplo, un polímero ordenado puede incluir un primer grupo funcional reactivo asignado entre los bloques A y B a una primera razón de distribución, y un segundo grupo funcional reactivo asignado entre los bloques A y B a una segunda razón de distribución diferente de la primera razón de distribución. Además, también se contempla que el segundo grupo funcional reactivo o un tercer grupo funcional reactivo puedan asignarse entre uno de los bloques A y B, y otro bloque, el bloque C. Alternativamente, el segundo o tercer grupo funcional reactivo puede asignarse entre un conjunto de bloques diferente de los bloques A y B, tal como los bloques C y D.

Un polímero preferido comprende un primer monómero de acrilato de 2-etilhexilo y un segundo monómero de acrilato de n-butilo. Como se apreciará, éstos constituyen bloques de repetición dentro del polímero resultante. Aunque estos bloques pueden incorporarse en el polímero a diversas proporciones los unos con respecto a los otros, para el polímero particular en discusión, el acrilato de 2-etilhexilo constituye aproximadamente el 51 % y el acrilato de n-butilo constituye aproximadamente el 45 % del polímero. Se seleccionó un grupo funcional reactivo como ácido acrílico y se incorporó en el polímero a una proporción de aproximadamente el 4 %. Según la presente invención, el polímero resultante mostró una arquitectura de polímero particular fácilmente diferenciable de arquitecturas que pueden obtenerse usando técnicas de polimerización aleatorias convencionales. En el polímero en revisión, las regiones de bloques terminales se limitaron a un peso molecular de aproximadamente 15.000, y la región de bloque central o intermedia del polímero se limitó a un peso molecular del polímero resultante que es aproximadamente 200.000.

Usando las estrategias de la presente invención pueden producirse diversos polímeros que tienen distribuciones específicas de ácido acrílico u otro(s) grupo(s) funcional(es) reactivo(s) dentro del polímero. Por ejemplo, en un aspecto, puede formarse un copolímero de acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de n-butilo que incluye ácido acrílico como grupo funcional reactivo distribuido dentro del polímero en proporciones particulares, tales como (i) 80 % del ácido acrílico localizado dentro de los bloques terminales y 20 % del ácido acrílico localizado dentro del bloque central del polímero, (ii) 50 % del ácido acrílico localizado dentro de los bloques terminales y 50 % del ácido acrílico localizado dentro del bloque central, y (iii) 20 % del ácido acrílico localizado dentro de los bloques terminales y 80 % del ácido acrílico localizado dentro del bloque central. A diferencia, usando técnicas de polimerización aleatoria convencionales, para el copolímero en discusión, generalmente solo es posible obtener una distribución del 10 % de ácido acrílico en los bloques terminales y del 90 % del ácido acrílico en el bloque central. Estos polímeros se describen en mayor detalle en las descripciones de los ejemplos en el presente documento.

La Figura 1 ilustra un copolímero representativo como se describe en la presente discusión con grupos funcionales reactivos de ácido acrílico selectivamente localizados en regiones de bloques terminales y de bloque central del polímero, según la invención. Para comparación, la Figura 1 también ilustra un copolímero similar, pero formado

usando técnicas de polimerización aleatoria convencionales. El polímero resultante tiene grupos ácido acrílico dispersos a lo largo del polímero de una forma relativamente uniforme.

Otro polímero preferido comprende un primer monómero de acrilato de 2-etilhexilo y un segundo monómero de acrilato de isobornilo. Estos bloques pueden incorporarse en el polímero en diversas proporciones el uno con respecto al otro, pero un polímero preferido representativo incluye aproximadamente 70 % de acrilato de 2-etilhexilo y aproximadamente 20 % de acrilato de isobornilo. Se seleccionó un grupo funcional reactivo como ácido 2-metacriloxietilftálico (PAMA), y se usó al 10 %. Según la invención, el polímero resultante mostró una arquitectura polimérica particular diferenciable de las arquitecturas resultantes de técnicas de polimerización aleatoria convencionales. En el polímero en discusión, las regiones de bloques terminales se limitaron a un peso molecular de aproximadamente 20.000 y la región de bloque central del polímero se limitó a un peso molecular de aproximadamente 160.000. Tras la inclusión del grupo funcional reactivo indicado, el peso molecular del polímero resultante es aproximadamente 200.000.

Usando las estrategias de la presente invención pueden producirse diversos polímeros que tienen distribuciones específicas del grupo funcional reactivo ácido indicado dentro del polímero. Por ejemplo, en un aspecto, puede formarse un copolímero de acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de isobornilo que incluye ácido 2-metacriloxietilftálico como grupo funcional reactivo distribuido dentro del polímero en proporciones particulares, tales como (i) 70 % del ácido en los bloques terminales y 30 % del ácido con el bloque central, (ii) 50 % del ácido localizado dentro de los bloques terminales y 50 % del ácido dentro del bloque central, y (iii) 30 % del ácido localizado dentro de los bloques terminales y 70 % localizado dentro del bloque central. A diferencia, usando técnicas de polimerización aleatoria convencionales para el copolímero en discusión, generalmente solo es posible obtener una distribución del 10 % del ácido indicado en los bloques terminales y del 90 % en la región de bloque central del polímero. Se cree que estos diversos polímeros en discusión, es decir, copolímeros de acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de isobornilo con PAMA como grupo funcional reactivo, proporcionan un amplio intervalo de adhesivos únicamente adaptado para adherirse a sustratos de baja energía superficial. Estos polímeros se describen en mayor detalle junto con los ejemplos en el presente documento.

Detalles adicionales de polímeros y, en particular, polímeros acrílicos, se proporcionan en la solicitud de patente publicada de EE.UU. 2006/0263600; patentes de EE.UU. 6.828.339; 6.743.880; 6.706.836; 6.608.134; 6.569.949; y 6.465.591.

Los polímeros ordenados de la realización preferida también pueden incluir otros monómeros, además de los monómeros de acrilato y/o metacrilato descritos en el presente documento. La selección de uno o varios de otros monómeros particulares dependerá principalmente de la aplicación de uso final del polímero ordenado resultante.

Métodos

Generalmente, y como se describe en mayor detalle en el presente documento, el (los) grupo(s) funcional(es) reactivo(s) de interés se añaden a un sistema de reacción en momentos, fases o puntos particulares del proceso para formar regiones deseadas del polímero que tienen concentraciones o cargas particulares del (de los) grupo(s) funcional(es) reactivo(s). Sin embargo, también se contempla que el (los) grupo(s) funcional(es) reactivo(s) pudieran incorporarse en el monómero polimerizable antes de la polimerización e introducirse en el polímero de esa manera.

Puede usarse casi cualquier método de polimerización por radicales controlada para formar los polímeros ordenados descritos en el presente documento. La polimerización por radicales controlada también se conoce como polimerización viva. La polimerización viva es una forma de polimerización por adición en la que se ha eliminado la capacidad de terminar una cadena de polímero en crecimiento. Esto puede llevarse a cabo en una variedad de formas. Las reacciones de terminación de cadenas y de transferencia de cadenas están ausentes y la velocidad de iniciación de cadenas también es mucho mayor que la velocidad de propagación de cadenas. El resultado es que las cadenas del polímero crecen a una velocidad más constante que la observada en la polimerización de cadenas tradicional y sus longitudes siguen siendo similares, es decir, tienen un índice de polidispersidad muy bajo. La polimerización viva es un método popular para sintetizar copolímeros de bloques ya que el polímero puede sintetizarse en etapas, conteniendo cada etapa un monómero diferente. Ventajas adicionales son masa molar predeterminada y control mediante grupos terminales.

Un tipo particular de polimerización viva es la polimerización viva por radicales libres. Técnicas preferidas asociadas a este tipo de polimerización incluyen, pero no se limitan a, polimerización por radicales por transferencia de átomos (ATRP), polimerización por transferencia de cadenas con adición-fragmentación reversible (RAFT) y polimerización por radicales libres estables (SFRP) que incluye polimerización mediada por nitróxido (NMP). Técnicas adicionales de polimerización viva por radicales libres incluyen, pero no se limitan a, por ejemplo, polimerización catalítica por transferencia de cadenas, polimerización por iniferter, polimerización por transferencia de yodo, polimerización mediada por radicales centrada en selenio, polimerización mediada por teluridos y polimerización mediada por estibina. Una visión general informativa de la polimerización viva por radicales libres se proporciona en Braunecker y col., "Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives", *Progress in Polymer Science*, vol. 33, edición 1, pág. 165 (2008).

La polimerización por radicales por transferencia de átomos (ATRP) forma enlaces carbono-carbono mediante un catalizador de metal de transición. Como el nombre implica, la etapa de transferencia de átomos es la etapa clave en la reacción responsable del crecimiento uniforme de cadenas de polímero.

- 5 El crecimiento uniforme de cadenas de polímero, que conduce a baja polidispersidad, surge del catalizador basado en metal de transición. Este catalizador proporciona un equilibrio entre una forma activa y, por tanto, que se propaga, del polímero y una forma inactiva del polímero, conocida como la forma durmiente. Como el estado durmiente del polímero es enormemente preferido en este equilibrio, se suprimen las reacciones secundarias.

Este equilibrio reduce a su vez la concentración de radicales que se propagan, suprimiendo así la terminación accidental y controlando los pesos moleculares.

- 10 Las reacciones de ATRP son muy robustas porque son tolerantes de muchos grupos funcionales como grupos alilo, amino, epoxi, hidroxilo y vinilo que pueden estar presentes en tanto el monómero como el iniciador. Los métodos de ATRP también son ventajosos debido a la facilidad de preparación, catalizadores comercialmente disponibles y económicos (tales como, por ejemplo, complejos de cobre) y ligandos basados en piridina e iniciadores (tales como, por ejemplo, haluros de alquilo).
- 15 Generalmente, hay varios componentes variables significativos de las polimerizaciones por radicales por transferencia de átomos. Estos factores variables se refieren al monómero, iniciador, catalizador, disolvente y temperatura, y se tratan a continuación.

- 20 Los monómeros que se usan normalmente en ATRP incluyen moléculas con sustituyentes que pueden estabilizar los radicales que se propagan; por ejemplo, estirenos, (met)acrilatos, (met)acrilamidas y acrilonitrilo. Los métodos de ATRP son satisfactorios en conducir a polímeros de alto peso molecular promedio en número y un estrecho índice de polidispersidad cuando la concentración del radical que se propaga compensa la velocidad de terminación por radicales. Además, la velocidad de propagación es única para cada monómero individual. Por tanto, es importante que los otros componentes de la polimerización (tales como, por ejemplo, iniciador, catalizadores, ligandos y disolventes) se optimicen con el fin de que la concentración de las especies durmientes sea superior a la
- 25 concentración del radical que se propaga y además no sea tan grande como para ralentizar o detener la reacción.

- El número de cadenas de polímero en crecimiento se determina por el iniciador. Cuanto más rápida sea la iniciación habrá menos terminaciones y transferencias, más coherente será el número de cadenas que se propagan que conducen a estrechas distribuciones de peso molecular. Los haluros orgánicos que son similares en el armazón orgánico al radical que se propaga se eligen frecuentemente como iniciadores. Los haluros de alquilo tales como
- 30 bromuros de alquilo son más reactivos que los cloruros de alquilo y ambos tienen buen control del peso molecular.

- El catalizador es el componente más importante de ATRP debido a que determina la constante de equilibrio entre las especies activas y durmientes. Este equilibrio determina la velocidad de polimerización y una constante de equilibrio demasiado pequeña puede inhibir o ralentizar la polimerización mientras que una constante de equilibrio demasiado grande conduce a una alta distribución de las longitudes de cadena. Hay varios requisitos para el catalizador
- 35 metálico: (i) necesita haber dos estados de oxidación accesibles que se separan por un electrón, (ii) el centro metálico necesita tener una afinidad razonable por halógenos, (iii) la esfera de coordinación del metal necesita ser expandible cuando está oxidada con el fin de acomodar el halógeno, y (iv) una fuerte complejación de ligandos. Los catalizadores más estudiados son aquellos usados en polimerizaciones que implican cobre, que ha mostrado tener la mayor versatilidad, demostrada por las satisfactorias polimerizaciones independientemente del monómero.

- 40 Los disolventes normalmente incluyen, por ejemplo, tolueno, 1,4-dioxano.

Los procesos de ATRP pueden realizarse en un intervalo relativamente amplio de temperaturas.

- Información adicional referente a los métodos de ATRP se proporciona en Wang, J., Matyjaszewski, K., "Controlled/"living" Radical Polymerization. Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes", J. Am. Chem. Soc., 117: 5614-5615 (1995); Cowie, J. M. G., Arrighi, V., Polymers: Chemistry and
- 45 Physics of Modern Materials, CRC Press Taylor and Francis Group: Boca Raton, FL, 2008, 3ª ed., pág 82-84; Patten, T. E., Matyjaszewski, K., "Atom Transfer Radical Polymerization and the Synthesis of Polymeric Materials", Adv. Mater., 10: 901 (1998); Odian, G., Radical Chain Polymerization; Principles of Polymerization, Wiley-Interscience: Staten Island, Nueva York, 2004, pág. 316-321; y Matyjaszewski, K., Xia, J., "Atom Transfer Radical Polymerization", Chem. Rev., 101 (9): 2921-2990 (2001).

- 50 La polimerización por transferencia de cadenas con adición-fragmentación reversible (RAFT) ofrece el beneficio de poder sintetizar fácilmente polímeros con peso molecular predeterminado y estrechas distribuciones de peso molecular con respecto a un amplio intervalo de monómeros con grupos terminales reactivos que pueden manipularse intencionadamente, que incluyen adicionalmente polimerización, con arquitectura compleja. Además, puede usarse RAFT en todos los modos de polimerización por radicales libres: polimerizaciones por disolución, emulsión y suspensión. La implementación de la técnica RAFT puede ser tan simple como introducir un agente de
- 55 transferencia de cadenas (CTA) adecuado, conocido como un agente de RAFT, en una reacción de polimerización por radicales libres convencional, que debe estar ausente de oxígeno, que termina la propagación. Este CTA es la

especie principal en la polimerización RAFT. Generalmente, el CTA es un compuesto de di- o tri-tiocarbonilto, que produce la forma durmiente de las cadenas de radicales. Un agente de RAFT preferido es tritocarbonato de dibencilo (DBTTC). El control en la polimerización RAFT se logra de una forma mucho más complicada que la formación de enlaces-escisión de enlaces homolítico de la polimerización por radicales libres estables y la polimerización por radicales por transferencia de átomos. El CTA para la polimerización RAFT debe elegirse cuidadosamente debido a que tiene un efecto sobre la longitud del polímero, composición química, velocidad de la reacción y el número de reacciones secundarias que pueden producirse.

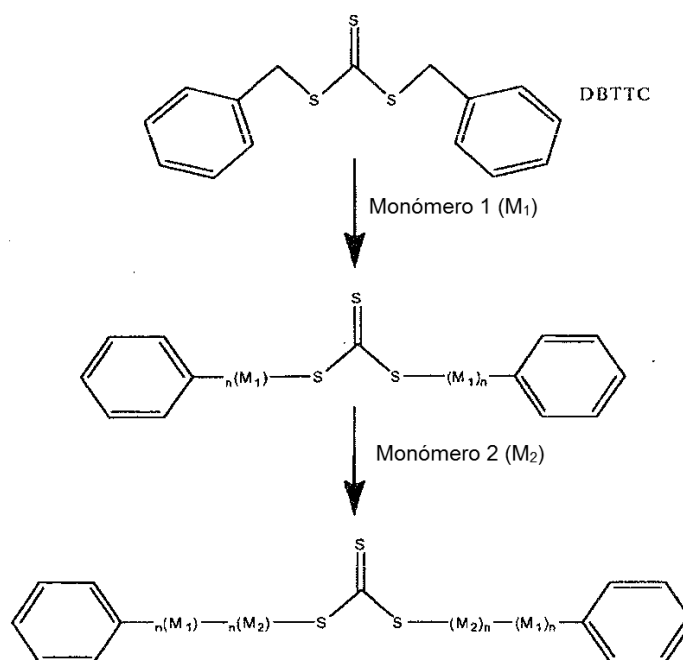
El mecanismo de RAFT empieza con una etapa de iniciación convencional como la escisión de enlaces homolíticos de la molécula de iniciador y da un radical libre reactivo. Este radical libre reacciona entonces con una molécula del monómero para formar el centro activo con moléculas adicionales de monómero que luego se añaden de un modo secuencial para producir una cadena de polímero en crecimiento. La cadena que se propaga se añade al CTA para dar un producto intermedio de radical. La fragmentación de este producto intermedio da lugar a tanto la cadena del polímero original como a un nuevo radical, que debe poder él mismo reiniciar la polimerización. Este radical libre genera su propio centro activo mediante reacción con el monómero y con el tiempo se forma una nueva cadena que se propaga. Por último lugar, se produce el equilibrado de cadenas en el que hay un rápido equilibrio entre los radicales que crecen activamente y los compuestos durmientes, permitiendo así que todas las cadenas crezcan a la misma velocidad. Normalmente se produce una cantidad limitada de terminación. Sin embargo, el efecto de la terminación sobre la polimerización cinética es despreciable.

El cálculo del peso molecular para un polímero sintetizado es relativamente directo, a pesar del complejo mecanismo para la polimerización RAFT. Como se ha indicado previamente, durante la etapa de equilibrado, todas las cadenas están creciendo a velocidades iguales o, en otras palabras, el peso molecular del polímero aumenta linealmente con la conversión. Multiplicando la razón de monómero consumido a la concentración de CTA usado por el peso molecular del monómero puede determinarse un cálculo estimado fidedigno del peso molecular promedio en número.

RAFT es un proceso de transferencia de cadenas degenerativas y es de naturaleza libre de radicales. Los agentes de RAFT contienen grupos di- o tri-tiocarbonilo, y es la reacción con un iniciador, normalmente AIBN, la que crea una cadena que se propaga o radical de polímero. Esta cadena de polímero se añade entonces a C=S y conduce a la formación de un producto intermedio de radicales estabilizado. En un sistema ideal, estos productos intermedios de radicales estabilizados no se someten a reacciones de terminación, pero en su lugar re-introducen un radical capaz de re-iniciación o propagación con monómero, mientras que ellos mismos vuelven a formar su enlace C=S. El ciclo de adición al enlace C=S, seguido de la fragmentación de un radical, continúa hasta que se consume todo el monómero o iniciador. La terminación está limitada en este sistema por la baja concentración de radicales activos y cualquier terminación que se produzca es despreciable.

Están comercialmente disponibles agentes de RAFT tipo tritocarbonato. Estos agentes son de color normalmente claro y son normalmente de amarillos a blanquecinos. Estos agentes también presentan poco olor. Los agentes de RAFT de tritocarbonato son altamente eficaces con acrilatos, estirénicos y metacrilatos. Estos agentes permiten un crecimiento de "dentro a fuera" de las especies de polímero de interés durante la formación. El uso de estos agentes permite la formación de versiones tri-bloque simétricas en dos etapas.

Un esquema de reacción representativo se representa a continuación como el esquema (A) en el que se usa tritocarbonato de dibencilo (DBTTC) como agente de transferencia de cadenas o de RAFT después de la adición del monómero:



Información adicional referente a los procesos de RAFT se proporciona en Chiefari y col., "Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process", *Macromolecules*, 31 (16), pág. 5559-5562, (1998); Moad y col., "Living Free Radical Polymerization With Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer", *Macromolecules 1999 Conference: Polymers in the New Millennium*, Bath, RU, 5-9 de sept de 1999; y Mayadunne y col., "Living Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization) Using Dithiocarbamates as Chain Transfer Agents", *Macromolecules*, 32 (21), pág. 6977-6980, (1999).

La polimerización por radicales libres estables (SFRP) es una tecnología orientada a proceso que facilita la preparación de polímeros lineales o ramificados que tienen estrechas distribuciones de peso molecular y grupos terminales reactivos sobre cada cadena de polímero. El proceso también puede producir copolímeros de bloques que tienen propiedades únicas. Las condiciones de proceso permiten altas conversiones (esencialmente del 100 %) a temperaturas de proceso razonables (inferiores a 130 °C). El proceso es especialmente aplicable a acrilatos, estirenos y dienos. Además, la polimerización por radicales libres estables basada en nitróxido es particularmente apta para la polimerización en emulsión o microsuspensión. Información adicional referente a técnicas de SFRP se proporciona en Matyjaszewski y col., "Simple and Efficient Synthesis of Various Alkoxyamines for Stable Free Radical Polymerization", *Macromolecules*, 31 (17), pág. 5955-5957, (1998).

Dependiendo de la técnica de polimerización, el catalizador de polimerización puede ser, por ejemplo, compuestos de organoestaño, complejos metálicos, compuestos de amina y otros compuestos básicos, compuestos de fosfato orgánico y ácidos orgánicos. Ejemplos de compuestos de organoestaño incluyen dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, ftalato de dibutilestaño, octoato estannoso, metóxido de dibutilestaño, diacetilacetato de dibutilestaño y diversatato de dibutilestaño. 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 metal-acetilacetato 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 γ -aminopropiltrimetoxisilano y γ -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 una múltiples átomos de nitrógeno. Los compuestos de fosfato orgánico incluyen fosfato de monometilo, fosfato de di-n-butilo y fosfato de trifenilo. Ejemplos de catalizadores de ácido orgánico incluyen ácidos alquilsulfónicos tales como ácido metanosulfónico, ácidos arilsulfónicos tales como ácido p-toluenosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido estirenosulfónico y similares.

Composiciones de adhesivo

Como se indica, los polímeros ordenados descritos en el presente documento encuentran aplicación particular en composiciones de adhesivos sensibles a la presión. Preferentemente, los polímeros son polímeros acrílicos que tienen uno o más grupos funcionales reactivos incorporados y asignados en el polímero como se describe en el presente documento.

La composición de adhesivo también puede incluir un agente de adhesividad. Los agentes de adhesividad son generalmente resinas de hidrocarburo, resinas de madera, colofonias, derivados de colofonia y similares. Se contempla que cualquier agente de adhesividad conocido por aquellos expertos en la materia compatible con las composiciones de polímero elastomérico pueda usarse con la presente realización de la invención. Un agente de adhesividad tal que se ha encontrado que es útil es una resina politerpénica sintética que es líquida a temperatura ambiente. Esta resina es una resina de agente de adhesividad sintética que comprende predominantemente un polímero derivado de piperileno e isopreno. Otros aditivos de adhesividad adecuados pueden incluir resinas de hidrocarburo alifático y una resina C₅-C₉ (que incluye, por ejemplo, una alifática modificada con aromáticos). Por supuesto, como puede apreciarse por aquellos expertos en la materia, puede usarse una variedad de aditivos de adhesividad diferentes según la presente invención.

Además de los agentes de adhesividad, pueden incluirse otras adiciones en los adhesivos para conferir propiedades deseadas. Por ejemplo, pueden incluirse plastificantes y son conocidos por reducir la temperatura de transición vítrea de una composición de adhesivo que contiene polímeros elastoméricos.

También pueden incluirse antioxidantes en las composiciones de adhesivo. Antioxidantes adecuados incluyen, pero no se limitan a, Irgafos 168 e Irganox 565 disponibles de Ciba-Geigy, Hawthorne, NY.

Otros materiales opcionales que pueden añadirse a la composición de adhesivo en cantidades menores, es decir, normalmente inferiores a aproximadamente el 25 % en peso de la fase elastomérica, incluyen controladores del pH, medicamentos, bactericidas, factores de crecimiento, componentes de la cicatrización tales como colágeno, desodorantes, perfumes, antimicrobianos y fungicidas. También pueden incluirse en los adhesivos agentes de corte tales como ceras y tensioactivos.

El adhesivo puede reticularse durante el curado posterior del adhesivo para aumentar la fuerza cohesiva del adhesivo sensible a la presión. Esto puede lograrse mediante reticulación covalente tal como usando calor, radiación actínica o de haces de electrones, o reticulación iónica basada en metales entre grupos funcionales. El agente de reticulación se usa normalmente a un nivel de aproximadamente el 0,05 % a aproximadamente el 5 %, o de aproximadamente el 0,075 % a aproximadamente el 2 %, o de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 1,5 % en peso de sólidos adhesivos. Un agente de reticulación preferido es acetilacetato de aluminio.

Los adhesivos de la presente invención pueden comprender además aditivos tales como pigmentos, cargas, diluyentes y similares. Si se desea, se proporciona pigmento en una cantidad suficiente para conferir el color deseado al adhesivo. Ejemplos de pigmentos incluyen, sin limitación, cargas inorgánicas sólidas tales como negro de carbono, dióxido de titanio y similares, y colorantes orgánicos. También son útiles cargas inorgánicas adicionales tales como trihidrato de aluminio, cristobalita, fibras de vidrio, caolín, sílice precipitada o pirogénica, cobre, cuarzo, wollastonita, mica, hidróxido de magnesio, silicatos (por ejemplo, feldespato), talco, níquel y carbonato cálcico. Óxidos metálicos tales como trihidrato de aluminio e hidróxido de magnesio son particularmente útiles como retardantes de la llama.

Detalles adicionales de adhesivos, formulaciones de adhesivos relacionadas, aditivos, usos y aplicaciones se exponen en las solicitudes de patente publicadas de EE.UU. 2009/0130363 y 2004/0266965; y las patentes de EE.UU. 7.459.193; 7.019.067; 6.953.602; 6.844.391; y 6.780.231.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación del polímero acrílico segmentado de la realización preferida que tiene funcionalidad de ácido acrílico escalonada usando agente de RAFT

Se preparó un copolímero acrílico con grupos funcionales reactivos posicionados en toda la cadena del polímero, pero con una mayor concentración de funcionalidad en las regiones terminales del polímero, del siguiente modo. En un reactor de 500 ml equipado con una camisa calefactora, agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y entrada de gas nitrógeno se cargaron 52,1 g de acetato de butilo. Se añadieron los monómeros y el agente de RAFT en las siguientes cantidades para generar el segmento terminal:

16,0 g de acrilato de 2-etilhexilo
14,0 g de acrilato de butilo
6,0 g de ácido acrílico
0,30 g de tritiocarbonato de dibencilo (agente de RAFT)

La carga del reactor se calentó a 75 °C con una purga de nitrógeno constante. Una vez se obtuvo el reflujo de disolvente, se añadió al reactor una disolución de iniciador de 0,05 g de 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo) (AIBN, Vazo-64) y 1,50 g de acetato de etilo. Después de obtenerse un intervalo de temperatura pico de 80-85 °C, las condiciones de reacción se mantuvieron durante 60 minutos, momento en el cual más del 80 % de los monómeros se habían consumido para generar segmentos reactivos dando una M_n teórica de 10.000-15.000 g/mol. Después de mantenerse 60 minutos, se añadió una mezcla de alimentación de reactivo con una purga de nitrógeno activo de 83,92 g de acetato de etilo, 143,4 g de acrilato de 2-etilhexilo, 126,5 g de acrilato de butilo, 6,0 g de ácido acrílico y 0,05 g de Vazo-64 durante un periodo de dos horas y media al reactor. Durante la alimentación del reactivo, la

temperatura de la reacción se dejó aumentar de 76-78 °C a 84-88 °C. Las condiciones de reacción se mantuvieron durante 30 minutos después de completarse la alimentación del reactivo, momento en el cual más del 85,0 % de los monómeros se habían consumido. Se alimentó una disolución de acabado a la caldera que consistía en 0,25 g de peroxipivalato de terc-amilo y 26,2 g de acetato de etilo para consumir todos los monómeros restantes dando un

segundo segmento reactivo con una M_n teórica de aproximadamente 270.000 g/mol. Entonces, el polímero en disolución resultante se enfrió a temperatura ambiente y se descargó del reactor.

El copolímero acrílico resultante contuvo 51,0 % de acrilato de 2-etilhexilo, 45,0 % de acrilato de butilo y 4,00 % de ácido acrílico basado en el 100 % en peso del copolímero acrílico. Este polímero tuvo el fraccionamiento de ácido acrílico a una razón de 50:50 entre las regiones terminales y la región interna. La razón de distribución del polímero fue 7,68:1.

Las propiedades físicas del polímero resultante fueron las siguientes:

Contenido total de sólidos - 58,5 %
Viscosidad - 5800 centipoise Husillo nº 5 a 50 rpm Brookfield RVT
Monómeros residuales totales - menos del 2,0 %

El polímero en disolución resultante se reticuló al 0,75 % basado en el contenido total de sólidos con acetilacetato de aluminio (1:3:9 de aluminio:2,4-pentanodiona:tolueno). La composición de adhesivo se secó a temperatura ambiente durante 10 minutos, luego se puso en un horno durante 10 minutos a 140 °C.

Se usaron los siguientes métodos de prueba para evaluar las propiedades adhesivas de los adhesivos

Tabla 2: Métodos de prueba del rendimiento de PSA

Prueba	Condición
Pelado a 180°	a, b, c
Muestreo de 15 minutos	
Muestreo de 24 horas	
Muestreo de 72 horas	
Resistencia al cizallamiento	d

- (a) Pelado, muestra aplicada a un panel de acero inoxidable con un rodillo de 5 libras con 1 pase en cada dirección. Las muestras se acondicionaron y se probaron a 23 °C.
- (b) Pelado, muestra aplicada a un panel de polietileno de alta densidad con un rodillo de 5 libras con 5 pases en cada dirección. Las muestras se acondicionaron y se probaron a 23 °C.
- (c) Pelado, muestra aplicada a un panel de polipropileno con un rodillo de 5 libras con 5 pases en cada dirección. Las muestras se acondicionaron y se probaron a 23 °C.
- (d) Cizallamiento: 2 kg de peso con un solapamiento de ½ pulgada por 1 pulgada. Muestra aplicada a un panel de acero inoxidable con un rodillo de 10 libras con 5 pases en cada dirección. Las muestras se acondicionaron y se probaron a 23 °C.

El adhesivo del Ejemplo 1 se recubrió sobre poli(tereftalato de etileno) de 2 milésimas de pulgada a 58-62 gramos por metro cuadrado (gmc) y se secó a 140 °C durante 10 minutos.

Tabla 3: Resultados de las pruebas

Prueba	Ejemplo 1	Control comercial
(a) Pelado a 180°, a acero inoxidable, muestreo de 15 minutos (lb/in)	3,3	3,5
(a) Pelado a 180°, a acero inoxidable, muestreo de 24 horas (lb/in)	5,1	5,0

Prueba	Ejemplo 1	Control comercial
(a) Pelado a 180°, a acero inoxidable, muestreo de 96 horas (lb/in)	5,3	5,5
(b) Pelado a 180°, a polipropileno de alta densidad, muestreo de 96 horas (lb/in)	2,25	1,1 zip
(d) Cizallamiento estático, ½ x 1 x 2 kg, inoxidable (minutos)	1000-1500 minutos	40-60 minutos

Ejemplo 2: Preparación de polímero acrílico segmentado de la realización preferida que tiene funcionalidad de ácido acrílico escalonada usando agente de RAFT

Se preparó un copolímero acrílico con grupos funcionales reactivos posicionados en toda la cadena del polímero, pero con una mayor concentración de funcionalidad en las regiones terminales, del siguiente modo. En un reactor de 1500 ml equipado con una camisa calefactora, agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y entrada de gas nitrógeno se cargaron 86,98 g de acetato de etilo. Se añadieron monómeros y agente de RAFT en las siguientes cantidades para generar el segmento terminal:

48,33 g de acrilato de 2-etilhexilo
18,86 g de ácido acrílico
6,48 g de acrilato de isobornilo
2,95 g de nn-dimetilacrilamida
0,57 g de tritiocarbonato de dibencilo (agente de RAFT)

La carga del reactor se calentó a condiciones de reflujo (camisa del reactor 90 °C) con una purga de nitrógeno constante. Una vez se obtuvo el reflujo de disolvente, se añadió al reactor una disolución de iniciador de 0,06 g de 2,2-azo-bis(isobutironitrilo) (AIBN, Vazo-64) y 5,00 g de acetato de etilo. Después de obtenerse un intervalo de temperatura pico de 80-85 °C, las condiciones de reacción se mantuvieron durante 60 minutos, momento en el cual más del 70 % de los monómeros se habían consumido para generar segmentos reactivos dando una M_n teórica de aproximadamente 13.000 g/mol cada uno. Se añadió una mezcla de alimentación de reactivo con una purga de nitrógeno activo de 255,28 g de acetato de etilo, 434,99 g de acrilato de 2-etilhexilo, 58,35 g de acrilato de isobornilo, 26,52 g de nn-dimetilacrilamida, 4,72 g de ácido acrílico y 0,06 g de Vazo-64 durante un periodo de dos horas y media al reactor. Durante la alimentación del reactivo, la temperatura de la reacción se mantuvo a 82-86 °C. Las condiciones de reacción se mantuvieron durante 30 minutos después de completarse la alimentación del reactivo, momento en el cual más del 80,0 % de los monómeros se habían consumido. Se alimentó una disolución de acabado a la caldera que consistía en 0,32 g de peroxipivalato de terc-amilo y 50,52 g de acetato de etilo para consumir todos los monómeros restantes dando un segundo segmento reactivo con una M_n teórica de aproximadamente 270.000 g/mol. Entonces, el polímero en disolución resultante se enfrió a temperatura ambiente y se descargó del reactor.

El copolímero acrílico resultante contuvo 80,40 % de acrilato de 2-etilhexilo, 10,78 % de acrilato de isobornilo, 4,90 % de nn-dimetilacrilamida y 3,92 % de ácido acrílico basado en el 100 % en peso del copolímero acrílico. Este polímero tuvo el fraccionamiento de ácido acrílico a una razón de 80:20 entre los segmentos externos e internos. El peso molecular teórico (M_n) del copolímero acrílico fue 86,112 g/mol, el peso molecular medido (M_w) del copolímero acrílico fue 231,210 g/mol (determinado por cromatografía de exclusión molecular con respecto a patrones de poliestireno) y la polidispersidad fue 2,685. La razón de distribución de este polímero es 27,34:1.

Las propiedades físicas del polímero resultante fueron las siguientes:

Contenido total de sólidos - 62,73 % 40 min a 135 °C
Viscosidad - 27.600 centipoise Husillo nº 4 a 5 rpm Brookfield RVT
Acrilato de 2-etilhexilo residual -1,63 % = 96,63 % convertido

El polímero en disolución resultante se reticuló al 0,75 % basado en el contenido total de sólidos con acetilacetato de aluminio (1:3:9 de aluminio:2,4-pentanodiona:tolueno). La composición de adhesivo se secó a temperatura ambiente durante 10 minutos, luego se puso en un horno durante 10 minutos a 140 °C.

La composición de adhesivo se sometió entonces a los métodos de prueba de rendimiento de PSA descritos en el Ejemplo 1 y se indica en la Tabla 2.

El adhesivo del Ejemplo 2 se recubrió sobre poli(tereftalato de etileno) de 2 milésimas de pulgada a 58-62 gramos por metro cuadrado (gmc) y se secó a 140 °C durante 10 minutos.

Tabla 4: Resultados de las pruebas

Prueba	Ejemplo 2
(a) Pelado a 180°, a acero inoxidable, muestreo de 15 minutos (lb/in)	4,29
(a) Pelado a 180°, a acero inoxidable, muestreo de 24 horas (lb/in)	5,17
(a) Pelado a 180°, a acero inoxidable, muestreo de 96 horas (lb/in)	6,28
(b) Pelado a 180°, a polietileno de alta densidad, muestreo de 96 horas (lb/in)	1,23
(c) Pelado a 180°, a polipropileno, muestreo de 96 horas (lb/in)	3,33
(d) Cizallamiento estático, ½ x 1 x 1 kg inoxidable (minutos)	6313,13 2- Pop, 1- eliminado

Ejemplo 3: Preparación de polímero acrílico segmentado de la realización preferida que tiene funcionalidad de ácido acrílico escalonada usando agente de RAFT

- 5 Se preparó un copolímero acrílico con funcionalidades reactivas posicionadas en toda la cadena del polímero, pero con una mayor concentración de funcionalidad en los segmentos externos, del siguiente modo. En un reactor de 1500 ml equipado con una camisa calefactora, agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y entrada de gas nitrógeno se cargaron 57,41 g de acetato de butilo y 16,62 g de metanol. Se añadieron monómeros y agente de RAFT en las siguientes cantidades para generar el segmento terminal:

- 10 33,39 g de acrilato de 2-etilhexilo
17,53 g de acrilato de metilo
12,69 g de ácido acrílico
1,03 g de tritocarbonato de dibencilo (agente de RAFT)

- 15 La carga del reactor se calentó a 76,0 °C con una purga de nitrógeno constante. Una vez se obtuvo el reflujo de disolvente, se añadió al reactor una disolución de iniciador de 0,073 g de 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo) (AIBN, Vazo-64) y 1,50 g de acetato de butilo. Después de obtenerse un intervalo de temperatura pico de 78-82 °C, una mezcla de alimentación de reactivo con una purga de nitrógeno activo de 60,44 g de acetato de etilo, 19,64 g de metanol, 33,24 g de acrilato de 2-etilhexilo, 17,38 g de acrilato de metilo, 12,69 g de ácido acrílico y 0,073 g de Vazo-64 se añadió durante un periodo de 20 minutos. Después de añadirse la mezcla de alimentación de reactivo, las
- 20 condiciones de reacción se mantuvieron durante 18 minutos, momento en el que se añadieron 0,07 g de Vazo 64 y 1,5 g de acetato de etilo al reactor. Las condiciones de reacción se mantuvieron durante 2 minutos, después de lo cual se habían consumido más del 80 % del ácido acrílico y más del 50 % del acrilato de 2-etilhexilo para generar segmentos reactivos dando una M_n teórica de 15.000-20.000 g/mol. Después del mantenimiento de 2 minutos, se
- 25 añadió una segunda mezcla de alimentación de reactivo con una purga de nitrógeno activo de 317,29 g de acetato de etilo, 599,67 g de acrilato de 2-etilhexilo, 314,11 g de acrilato de metilo, 6,04 g de ácido acrílico y 0,145 g de Vazo-64 durante un periodo de dos horas y 40 minutos al reactor. Durante la alimentación del reactivo, la temperatura de la reacción se dejó aumentar de 76-78 °C a 82-84 °C. Las condiciones de reacción se mantuvieron durante 20 minutos después de completarse la alimentación del reactivo, momento en el que se añadieron 0,03 g de
- 30 Vazo 64 y 2,92 g de acetato de etilo al reactor. Este proceso se repitió dos veces más durante un total de tres mantenimientos de 20 minutos, y tres adiciones de Vazo 64/acetato de etilo. Después de la tercera adición, las condiciones de reacción se mantuvieron durante 30 minutos, momento en el que se habían consumido más del 95 % de los monómeros. Se alimentó una disolución de acabado a la caldera que consistía en 1,03 g de peroxipivalato de terc-amilo (75 %) y 93,67 g de tolueno para consumir todos los monómeros restantes dando un segundo segmento reactivo con una M_n teórica de aproximadamente 260.000 g/mol. Entonces, el polímero en disolución resultante se
- 35 enfrió a temperatura ambiente, y se añadieron una carga de dilución de 45,33 g de alcohol isopropílico y 81,59 g de tolueno al reactor. Después de mezclar, la disolución se descargó.

- El copolímero acrílico resultante contuvo 63,65 % de acrilato de 2-etilhexilo, 33,35 % de acrilato de metilo, 3,00 % de ácido acrílico basado en el 100 % en peso del copolímero acrílico. Este polímero tuvo el fraccionamiento de ácido acrílico a una razón de 80:20 entre los segmentos externos e internos. La razón de distribución de este polímero es
- 40 30,3:1.

Las propiedades físicas del polímero resultante fueron las siguientes:

Contenido total de sólidos - 59 %
 Viscosidad - 20000 centipoise Husillo nº 5 a 10 rpm Brookfield RVT
 Monómeros residuales totales - menos del 2,0 %

- 5 El polímero en disolución resultante se reticuló al 0,55 % basado en el contenido total de sólidos con acetilacetato de aluminio (1:3:9 de aluminio:2,4-pentanodiona:tolueno). La composición de adhesivo se secó a temperatura ambiente durante 10 minutos, luego se puso en un horno durante 10 minutos a 140 °C.

La composición de adhesivo se sometió entonces a los métodos de prueba de rendimiento de PSA descritos en el Ejemplo 1 y se indica en la Tabla 2.

- 10 El adhesivo se recubrió sobre poli(tereftalato de etileno) de 2 milésimas de pulgada a 58-62 gramos por metro cuadrado (gmc) y se secó a 140 °C durante 10 minutos.

Tabla 5: Resultados de las pruebas

Prueba	Ejemplo 1	Control comercial
(a) Pelado a 180°, a acero inoxidable, muestreo de 15 minutos (lb/in)	4,01	3,90
(a) Pelado a 180°, a acero inoxidable, muestreo de 24 horas (lb/in)	4,53	4,40
(a) Pelado a 180°, a acero inoxidable, muestreo de 72 horas (lb/in)	5,01	NA
(b) Pelado a 180°, a polipropileno de alta densidad, muestreo de 96 horas (lb/in)	1,68 ZIP	NA
(d) Cizallamiento estático, ½ x 1 x 2 kg inoxidable (min)	10000 minutos	4100 minutos

- 15 Ejemplo 4: Preparación de polímero acrílico segmentado de la realización preferida que tiene funcionalidad de ácido acrílico escalonada usando agente de RAFT

- 20 Se preparó un copolímero acrílico con funcionalidades reactivas posicionadas en toda la cadena del polímero, pero con una mayor concentración de funcionalidad en los segmentos externos, del siguiente modo. En un reactor de 1500 ml equipado con una camisa calefactora, agitador, condensador de reflujo, tanques de alimentación y entrada de gas nitrógeno se cargaron 173,79 g de acetato de etilo. Se añadieron monómeros y agente de RAFT en las siguientes cantidades para generar el segmento terminal:

70,80 g de acrilato de 2-etilhexilo
 62,47 g de acrilato de butilo
 36,14 g de ácido acrílico
 2,18 g de tritocarbonato de dibencilo (agente de RAFT)

- 25 La carga del reactor se calentó a 76,0 °C con una purga de nitrógeno constante. Una vez se obtuvo el reflujo de disolvente, se añadió una disolución de iniciador de 0,12 g de 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo) (AIBN, Vazo-64) y 5,00 g de acetato de etilo al reactor. Después de obtenerse un intervalo de temperatura pico de 80-85 °C, las condiciones de reacción se mantuvieron durante 30 minutos, momento en el cual más del 80 % de los monómeros se habían consumido para generar segmentos reactivos dando una M_n teórica de 10.000-4500 g/mol. Después del
- 30 mantenimiento de 30 minutos, se añadió una mezcla de alimentación de reactivo con una purga de nitrógeno activo de 201,39 g de acetato de etilo, 505,23 g de acrilato de 2-etilhexilo, 445,71 g de acrilato de butilo, 9,04 g de ácido acrílico y 0,12 g de Vazo-64 durante un periodo de dos horas y media al reactor. Durante la alimentación del reactivo, la temperatura de la reacción se dejó aumentar de 76-78 °C a 84-88 °C. Después de completarse la alimentación del reactivo, la reacción se mantuvo durante 20 minutos. Después del mantenimiento de 20 minutos, se
- 35 añadieron 0,026 g de Vazo-64 y 2,00 gramos de acetato de etilo al reactor. Esto se repitió dos veces más. Después de la tercera adición de Vazo-64, la reacción se mantuvo 30 minutos, momento en el cual más del 85,0 % de los monómeros se habían consumido. Se alimentó una disolución de acabado a la caldera que consistía en 0,93 g de peroxipivalato de terc-amilo y 95,42 g de acetato de etilo para consumir todos los monómeros restantes, dando un segundo segmento reactivo con una M_n teórica de aproximadamente 150.000 g/mol. Entonces, el polímero en
- 40 disolución resultante se enfrió a temperatura ambiente y se descargó del reactor.

El copolímero acrílico resultante contuvo 51,0 % de acrilato de 2-etilhexilo, 45,0 % de acrilato de butilo, 4,00 % de ácido acrílico basado en el 100 % en peso del copolímero acrílico. Este polímero tuvo el fraccionamiento de ácido acrílico a una razón de 80:20 entre los segmentos externos e internos. La razón de distribución de este polímero es 22,69:1.

- 5 Las propiedades físicas del polímero resultante fueron las siguientes:

Contenido total de sólidos - 67,70 %
Viscosidad - 53000 centipoise Husillo nº 5 a 5 rpm Brookfield RVT
Monómeros residuales totales - menos del 2,0 %

- 10 El polímero en disolución resultante se reticuló al 0,50 % basado en el contenido total de sólidos con acetilacetato de aluminio (1:3:9 de aluminio:2,4-pentanodiona:tolueno). La composición de adhesivo se secó a temperatura ambiente durante 10 minutos, luego se puso en un horno durante 10 minutos a 140 °C.

La composición de adhesivo se sometió entonces a los métodos de prueba de rendimiento de PSA descritos en el Ejemplo 1 y se indica en la Tabla 2.

- 15 El adhesivo se recubrió sobre poli(tereftalato de etileno) de 2 milésimas de pulgada a 58-62 gramos por metro cuadrado (gmc) y se secó a 140 °C durante 10 minutos.

Tabla 6: Resultados de las pruebas

Prueba	Ejemplo 1	Control de copolímero aleatorio
(a) Pelado a 180°, a acero inoxidable, muestreo de 15 minutos (lb/in)	4,53	5,45 TR
(a) Pelado a 180°, a acero inoxidable, muestreo de 24 horas (lb/in)	8,19 SP	5,26 TR
(a) Pelado a 180°, a acero inoxidable, muestreo de 96 horas (lb/in)	7,97 SP	5,08 TR
(b) Pelado a 180°, a polipropileno de alta densidad, muestreo de 96 horas (lb/in)	1,86	3,59 Z/TR
(d) Cizallamiento estático, ½ x 1 x 2 kg inoxidable (min)	575 SP	19,40 SP

- 20 Ejemplo 5: Investigación de propiedades de un adhesivo de la realización preferida que comprende polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad de ácido acrílico escalonada formado por SFRP y catalizador de polimerización de complejo metálico

- 25 Se prepararon copolímeros acrílicos formados a partir de 51 % de acrilato de 2-etilhexilo, 45 % de acrilato de n-butilo y 4 % de ácido acrílico como grupo funcional con distribuciones variables de ácido acrílico dentro del polímero, es decir, (i) 80 % de ácido acrílico en los bloques terminales y 20 % de ácido acrílico en el bloque central, (ii) 50 % de ácido acrílico en los bloques terminales y 50 % de ácido acrílico en el bloque central, y (iii) 20 % de ácido acrílico en los bloques terminales y 80 % de ácido acrílico en el bloque central. Estos polímeros se prepararon usando las técnicas de polimerización por radicales libres estables (SFRP) descritas en el presente documento. Se formó un polímero de control que tenía proporciones idénticas de monómeros y el grupo funcional ácido acrílico, pero usando técnicas de polimerización aleatoria convencionales. Todos los polímeros se reticularon usando 0,75 % en peso (basado en el peso del polímero) de 1:3:9 de acetilacetato de aluminio (AlAcAc).

- 30 Se prepararon muestras que contenían los polímeros reticulados por recubrimiento directo del material polimerizado y reticulado sobre sustratos Mylar de 2 milésimas de pulgada de espesor a un peso de recubrimiento de 60 gmc. Las muestras recubiertas se secaron al aire durante 10 minutos y luego se secaron en el horno durante 10 minutos a 140 °C.

- 35 Entonces, los cuatro conjuntos, es decir, conjuntos de muestra (i) - (iii) y los controles, se sometieron a tres pruebas de pelado a 180°, una prueba de cizallamiento estático y una prueba de plasticidad de Williams. Los resultados de estas pruebas se exponen a continuación en la Tabla 7.

Tabla 7: Resultados de las pruebas

Prueba	200k g/mol *Control 0,75 % de AlAcAc	200k g/mol 80:20 de ácido-0,75 % de AlAcAc	200k g/mol 50:50 de ácido-0,75 % de AlAcAc	200k g/mol 20:80 de ácido- 0,75 % de AlAcAc
Pelado a 180°, a acero inoxidable, muestreo de 15 minutos (lb/in)	2,73	3,10	7,15 Transferencia fuerte	2,00
Pelado a 180°, a acero inoxidable, muestreo de 72 h (lb/in)	4,22	4,35	8,20 Transferencia fuerte	4,34
Pelado a 180°, a polipropileno, muestreo de 72 h (lb/in)	1,48	1,66	2,49	1,45
½" x 1" x 1 kg, minutos (promedio)	5477,5 Transferencia fraccionada	10.000+ Eliminado	3510,0 Cohesivo	6481,4 Transferencia fraccionada
Índice de plasticidad de Williams (mm)	3,10	4,42	3,25	3,00

Las Figuras 2-7 ilustran gráficamente los datos presentados en la Tabla 7. Específicamente, la Figura 2 es un gráfico de columnas de los pelados a 180° de acero inoxidable de muestras de formadas con el mismo grado de reticulación, pero diferentes configuraciones de disposición del grupo funcional reactivo. La Figura 3 es un gráfico de columnas de los pelados a 180° de polipropileno de muestras formadas con el mismo grado de reticulación, pero diferentes configuraciones de disposición del grupo funcional reactivo. La Figura 4 es una gráfica que ilustra el índice de plasticidad de Williams (IPW) de las muestras formadas con el mismo grado de reticulación, pero diferentes configuraciones de disposición del grupo funcional reactivo. La Figura 5 es un gráfico de columnas de la temperatura de fallo de la adhesión por cizallamiento (SAFT) de las diversas muestras y control en discusión. La Figura 6 es una gráfica que ilustra mediciones de cizallamiento estático usando un área de 1 pulgada por ½ pulgada y 1 kg de fuerza para las muestras y control en discusión. La Figura 7 es una gráfica de Tan (Delta) en función de la temperatura de las diversas muestras y control en discusión.

Ejemplo 6: Investigación de propiedades de un adhesivo de la realización preferida que comprende polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad de ácido acrílico escalonada formado por SFRP y catalizador de polimerización de complejo metálico

Se prepararon copolímeros acrílicos formados a partir de 51 % de acrilato de 2-etilhexilo, 45 % de acrilato de n-butilo y 4 % de ácido acrílico como grupo funcional con distribuciones variables de ácido acrílico dentro del polímero, es decir, (i) 80 % de ácido acrílico en los bloques terminales y 20 % de ácido acrílico en el bloque central, (ii) 50 % de ácido acrílico en los bloques terminales y 50 % de ácido acrílico en el bloque central, y (iii) 20 % de ácido acrílico en los bloques terminales y 80 % de ácido acrílico en el bloque central. Se formó un polímero de control que tenía proporciones idénticas de monómeros y el grupo funcional ácido acrílico, pero usando técnicas de polimerización aleatoria convencionales. Los polímeros se reticularon usando diferentes cantidades en peso, es decir, 0,80 %, 0,44 % y 0,83 % (basados en el peso del polímero) de 1:3:9 de acetilacetato de aluminio (AlAcAc). Todos los polímeros se reticularon para lograr un índice de plasticidad de Williams (IPW) de 3,3 a 3,7.

Se prepararon muestras que contenían los polímeros reticulados por recubrimiento directo del material polimerizado y reticulado sobre sustratos Mylar de 2 milésimas de pulgada de espesor a un peso de recubrimiento de 60 gmc. Las muestras recubiertas se secaron al aire durante 10 minutos y luego se secaron en el horno durante 10 minutos a 140 °C.

Entonces, los cuatro conjuntos, es decir, conjuntos de muestra (i) - (iii) y los controles, se sometieron a tres pruebas de pelado a 180°, una prueba de cizallamiento estático y una prueba de plasticidad de Williams. Los resultados de estas pruebas se exponen a continuación en la Tabla 8.

Tabla 8: Resultados de las pruebas

Prueba	200k g/mol *Control 0,80 % de AlAcAc	200k g/mol 80:20 de ácido-0,44 % de AlAcAc	200k g/mol 50:50 de ácido-0,80 % de AlAcAc	200k g/mol 20:80 de ácido- 0,83 % de AlAcAc
Pelado a 180°, a acero inoxidable, muestreo de 15 minutos (lb/in)	2,52	4,34	7,64 Transferencia fuerte	2,36
Pelado a 180°, a acero inoxidable, muestreo de 72 h (lb/in)	4,21	7,20 Transferencia parcial	8,64 Transferencia fraccionada	3,55
Pelado a 180°, a polipropileno, muestreo de 72 h (lb/in)	1,05	1,81	2,52	1,01
½" x 1" x 1 kg, minutos (promedio)	3244,4 Adhesivo	10.000+ Eliminado	3566,8 Cohesivo	4168,77 Adhesivo
Índice de plasticidad de Williams (mm)	3,29	3,70	3,53	3,50

Las Figuras 8-12 ilustran gráficamente los datos presentados en la Tabla 8. Específicamente, la Figura 8 es un gráfico de columnas de los pelados a 180° de acero inoxidable de muestras que presentan el mismo IPW, pero diferentes configuraciones de disposición del grupo funcional reactivo. La Figura 9 es un gráfico de columnas de los pelados a 180° de polipropileno de muestras formadas con el mismo IPW, pero diferentes configuraciones de disposición del grupo funcional reactivo. La Figura 10 es un gráfico de columnas de la temperatura de fallo de la adhesión por cizallamiento (SAFT) de las diversas muestras y control en discusión. La Figura 11 es una gráfica que ilustra mediciones de cizallamiento estático usando un área de 1 pulgada por ½ pulgada y 1 kg de fuerza para las muestras y control en discusión. La Figura 12 es una gráfica de Tan (Delta) en función de la temperatura de las diversas muestras y control en discusión.

Ejemplo 7: Investigación de propiedades de un adhesivo de la realización preferida que comprende polímero acrílico segmentado que tiene funcionalidad de PAMA escalonada

Se prepararon copolímeros acrílicos formados a partir de 70 % de acrilato de 2-etilhexilo, 20 % acrilato de isobornilo y 10 % de ácido 2-metacriloxietilftálico (PAMA) como grupo funcional con distribuciones variables de PAMA dentro del polímero, es decir, (i) 70 % de PAMA en los bloques terminales y 30 % de PAMA en el bloque central (ii) 50 % de PAMA en los bloques terminales y 50 % de PAMA en el bloque central, y (iii) 30 % de PAMA en los bloques terminales y 70 % de PAMA en el bloque central. Se formó un polímero de control que tenía proporciones idénticas de monómeros y el grupo funcional PAMA, pero usando técnicas de polimerización aleatoria convencionales. Los polímeros se reticularon usando diferentes cantidades en peso, es decir, 1,30 % y 1,00 % (basados en el peso del polímero) de 1:3:9 de acetilacetato de aluminio (AlAcAc).

Se prepararon muestras que contenían los polímeros reticulados por recubrimiento directo del material polimerizado y reticulado sobre sustratos Mylar de 2 milésimas de pulgada de espesor a un peso de recubrimiento de 60 gmc. Las muestras recubiertas se secaron al aire durante 10 minutos y luego se secaron en el horno durante 10 minutos a 140 °C.

Entonces, los cuatro conjuntos, es decir, conjuntos de muestra (i) - (iii) y los controles, se sometieron a tres pruebas de pelado a 180°, una prueba de cizallamiento estático y una prueba de plasticidad de Williams. Los resultados de estas pruebas se exponen a continuación en la Tabla 9.

Tabla 9: Resultados de las pruebas

Prueba	200k g/mol *Control 1,30 % de AlAcAc	200k g/mol 70:30 de ácido-1,00 % de AlAcAc	200k g/mol 50:50 de ácido-1,30 % de AlAcAc	200k g/mol 30:70 de ácido- 1,00 % de AlAcAc
Pelado a 180°, a acero inoxidable, muestreo de 15 minutos (lb/in)	2,51	4,08	5,24	4,48
Pelado a 180°, a acero inoxidable, muestreo de 72 h (lb/in)	3,97	4,21	4,31	5,95
Pelado a 180°, a polipropileno, muestreo de 72 h (lb/in)	1,66	3,10	2,93	2,71
½" x 1" x 1 kg minutos (promedio)	7404,65 Cohesivo	2913,43 Adhesivo	4580,2 Adhesivo	10000 Eliminado
Índice de plasticidad de Williams (mm)	4,18	3,10	3,55	4,31

Las Figuras 13-15 ilustran gráficamente los datos presentados en la Tabla 9. Específicamente, la Figura 13 es un gráfico de columnas de los pelados a 180° de acero inoxidable de muestras que tienen diferentes configuraciones de disposición del grupo funcional reactivo. La Figura 14 es un gráfico de columnas de los pelados a 180° de polipropileno de muestras que tienen diferentes configuraciones de disposición del grupo funcional reactivo. La Figura 15 es una gráfica que ilustra mediciones de cizallamiento estático usando un área de 1 pulgada por ½ pulgada y 1 kg de fuerza para las muestras y control en discusión.

Muchos otros beneficios serán sin duda evidentes de la futura aplicación y desarrollo de esta tecnología.

Todas las patentes, solicitudes publicadas y artículos indicados en el presente documento se incorporan por este documento por referencia en su totalidad.

Se entenderá que una cualquiera o más características, etapas o componentes de una realización descrita en el presente documento pueden combinarse con una o varios de otras características, etapas o componentes de otra realización. Así, la presente invención incluye todas y cada una de las combinaciones de componentes o características, etapas de las realizaciones descritas en el presente documento.

Como se describe anteriormente en este documento, la presente invención resuelve muchos problemas asociados a las estrategias y métodos previos. Sin embargo, se apreciará que pueden hacerse diversos cambios en los detalles, materiales y disposiciones de partes, que se han descrito e ilustrado en el presente documento con el fin de explicar la naturaleza de la invención, por aquellos expertos en la materia sin apartarse del principio y alcance de la invención, como se expresa en las reivindicaciones adjuntas

REIVINDICACIONES

1. Un polímero ordenado que comprende al menos dos bloques diferentes, que incluye uno o más bloques A y uno o más bloques B, y al menos un grupo funcional reactivo asignado entre dichos bloques A y B en una razón de distribución de aproximadamente 1,1:1 a aproximadamente 10.000:1.
- 5 2. El polímero ordenado de la reivindicación 1, en el que la razón de distribución es de 1,1:1 a 1.000:1, preferentemente la razón de distribución es de 1,1:1 a 100:1.
3. El polímero ordenado de la reivindicación 1 ó 2, en el que los al menos dos bloques diferentes incluyen dicho bloque A seleccionado del grupo que consiste en monómeros de acrilato, monómeros de metacrilato, y combinaciones de los mismos; y dicho bloque B que incluye un comonómero de acrilato polimerizable, incluyendo los bloques A y B al menos un grupo funcional reactivo seleccionado del grupo que consiste en grupos acrilonitrilo, grupos acrilamida, grupos metacrilamida, grupos éster vinílico, grupos éter vinílico, grupos vinilamida, grupos vinilcetona, grupos estireno, grupos que contienen halógeno, grupos iónicos, grupos que contienen ácido, grupos que contienen base, grupos olefina, grupos silano, grupos epoxi, grupos hidroxilo, grupos anhídrido, grupos sililo, grupos carboxilo, grupos carbonilo, grupos éster de carbonato, grupos isocianato, grupos amino, grupos amida, grupos imida, grupos mercapto, grupos acetoacetilo, y combinaciones de los mismos.
- 10 4. El polímero ordenado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el polímero tiene un peso molecular de 10.000 a 300.000, preferentemente de 50.000 a 200.000, más preferentemente de 100.000 a 150.000.
5. Una composición de adhesivo que comprende un polímero ordenado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 20 6. La composición de adhesivo de la reivindicación 5, en la que la composición comprende además al menos un agente seleccionado del grupo que consiste en agentes de adhesividad, plastificantes, antioxidantes, controladores del pH, medicamentos, bactericidas, factores de crecimiento, componentes de cicatrización, desodorantes, perfumes, antimicrobianos, fungicidas, agentes de corte, pigmentos, carga, diluyentes, retardantes de la llama y combinaciones de los mismos.
- 25 7. Un método de preparación de una composición de adhesivo, comprendiendo el método: formar un polímero ordenado por polimerización viva, por lo que el polímero ordenado comprende al menos dos bloques diferentes, que incluyen uno o más bloques A y uno o más bloques B, y al menos un grupo funcional reactivo asignado entre dichos bloques A y B en una razón de distribución de aproximadamente 1,1:1 a aproximadamente 10.000:1, reticular el polímero ordenado mezclando el polímero ordenado con una cantidad eficaz de un agente de reticulación; secar el polímero ordenado reticulado.
- 30 8. El método de la reivindicación 7, en el que la razón de distribución está dentro del intervalo de 1,1:1 a 1.000:1, preferentemente la razón de distribución está dentro del intervalo de 1,1:1 a 100:1.
9. El método de la reivindicación 7 u 8, en el que el polímero tiene un peso molecular de 10.000 a 300.000, preferentemente de 50.000 a 200.000, más preferentemente de 100.000 a 150.000.
- 35 10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que la cantidad eficaz del agente de reticulación es del 0,05 % al 5 %, preferentemente del 0,075 % al 2 %, más preferentemente del 0,1 % al 1,5 %.

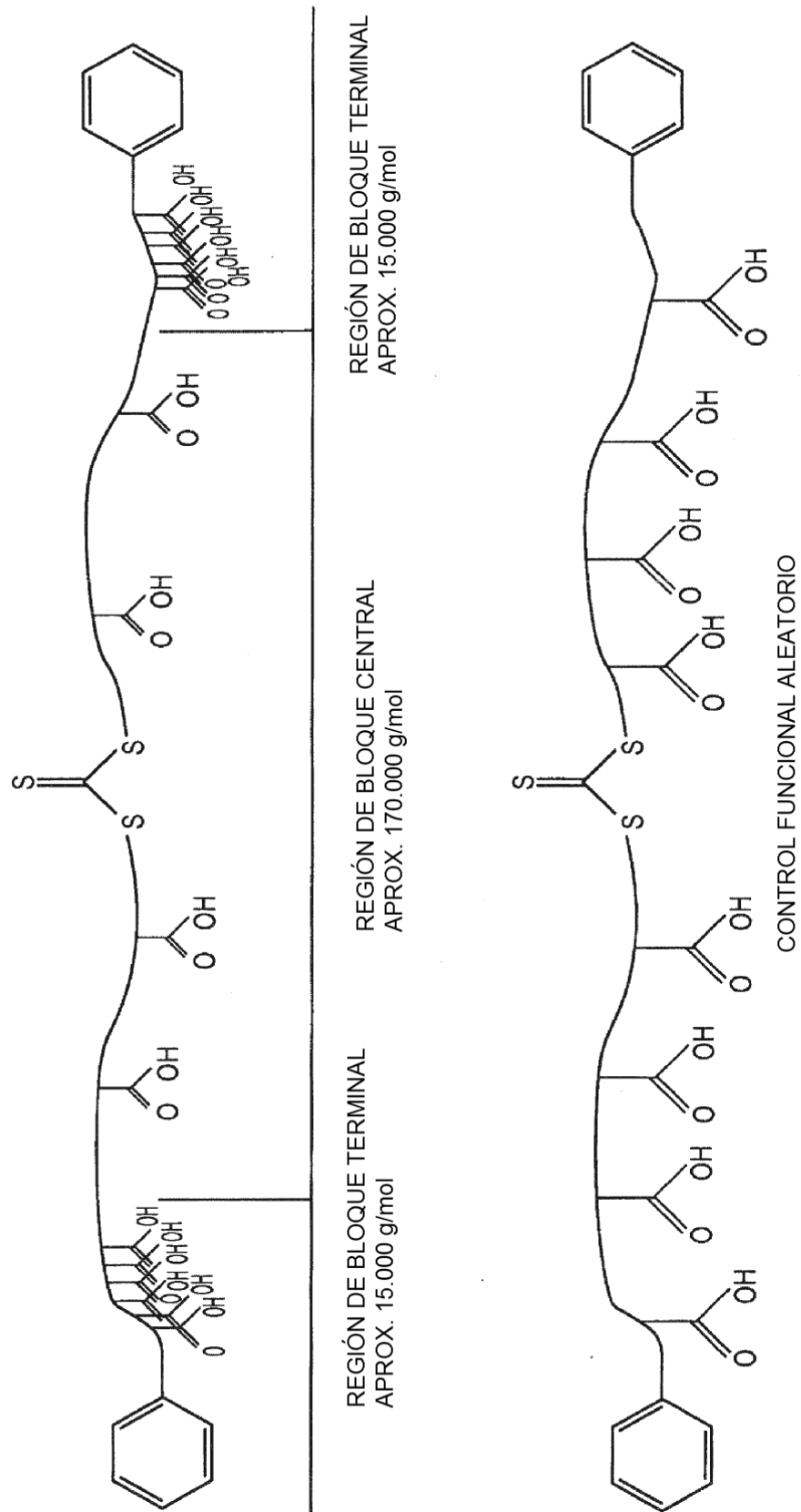


FIG. 1

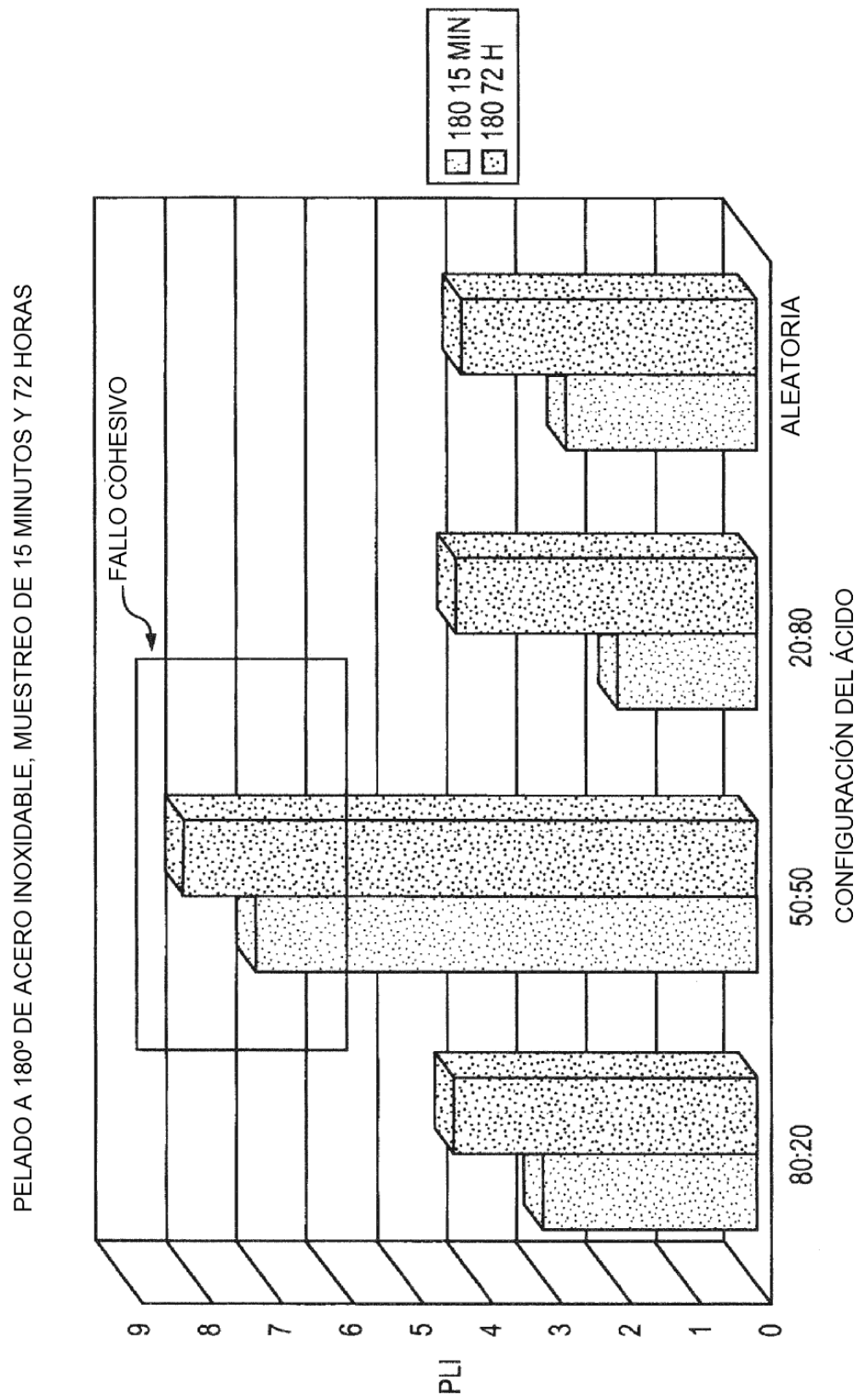


FIG. 2

PELADO A 180° DE POLIPROPILENO, MUESTREO DE 72 HORAS

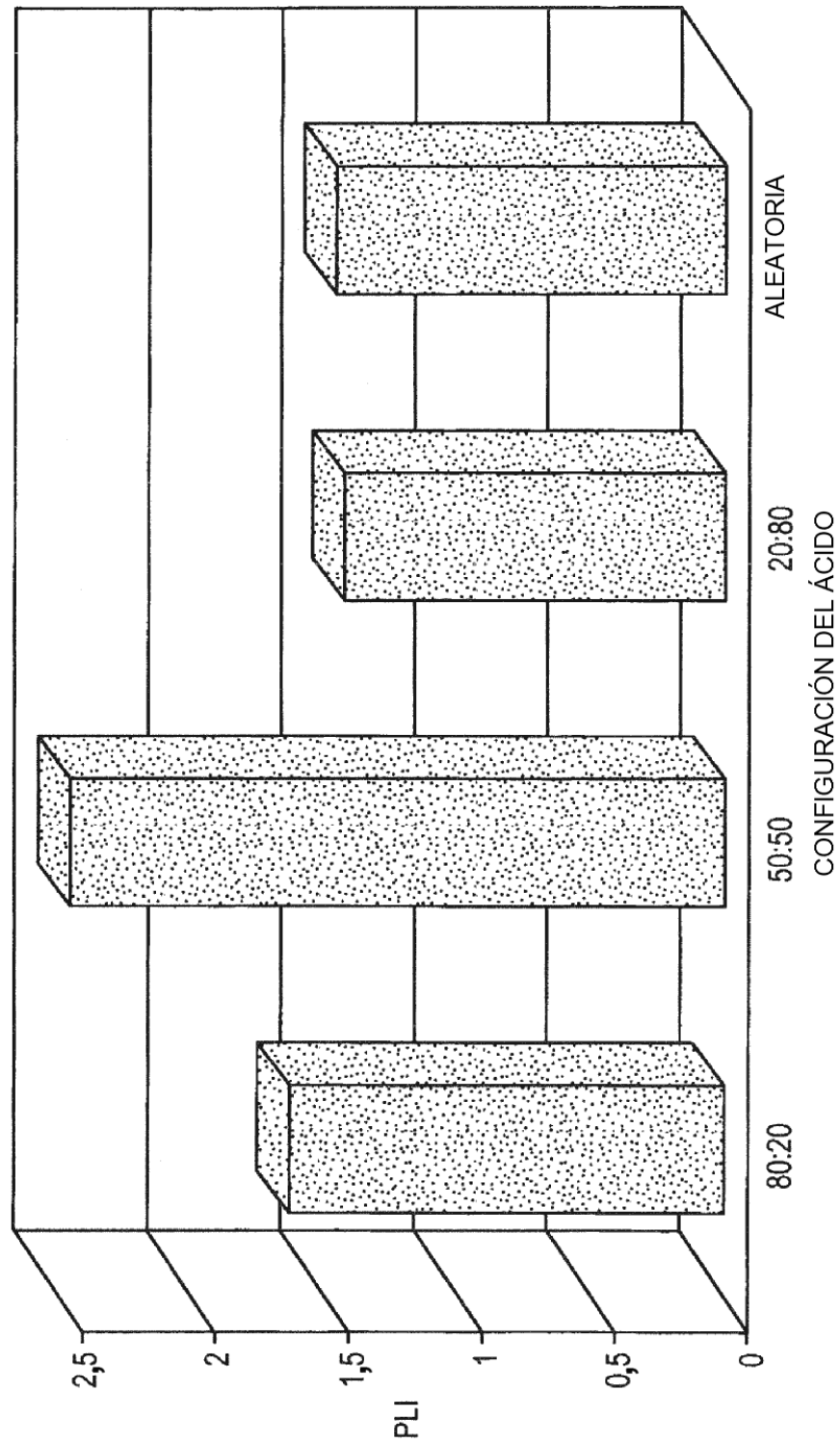


FIG. 3

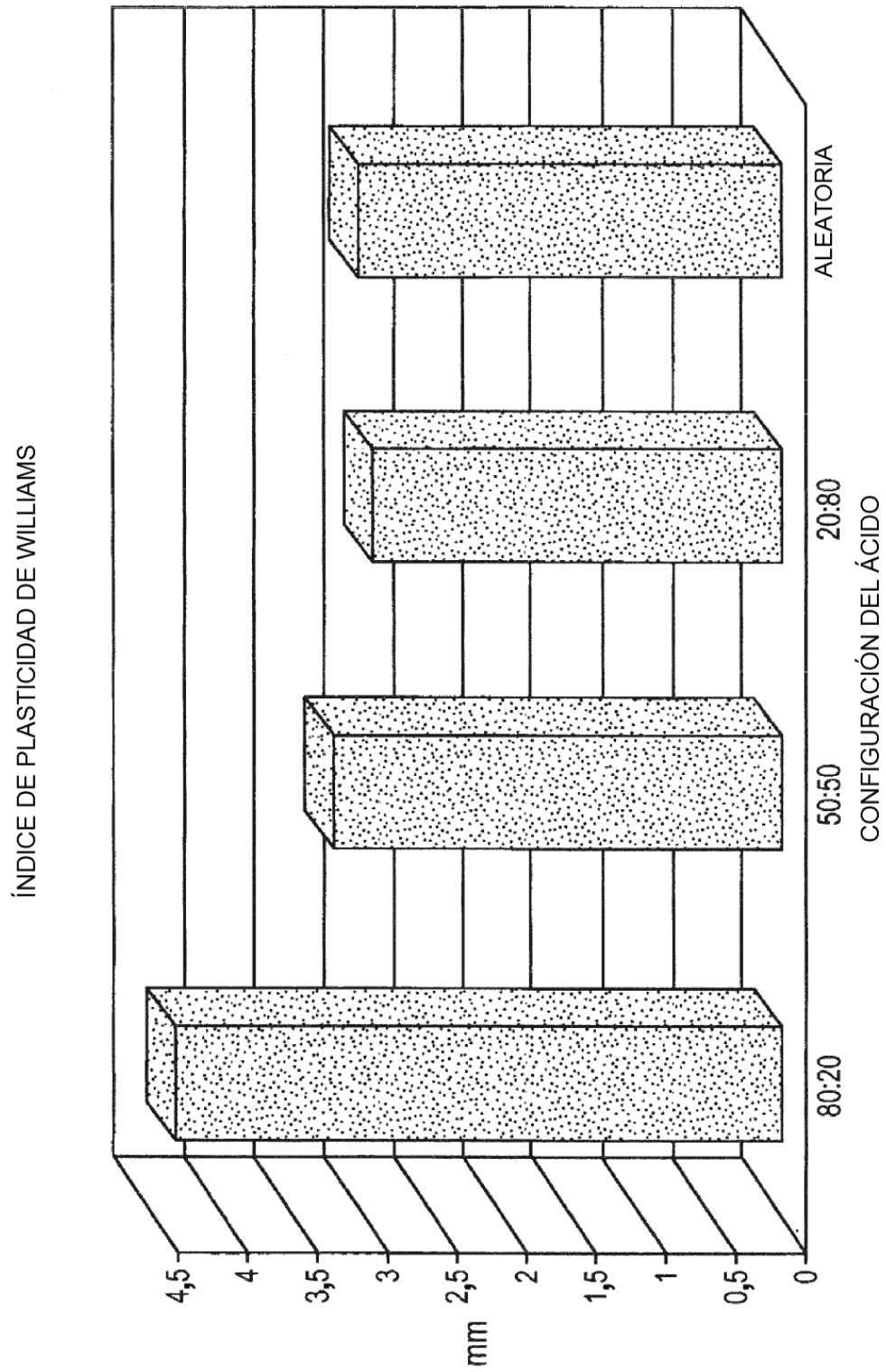


FIG. 4

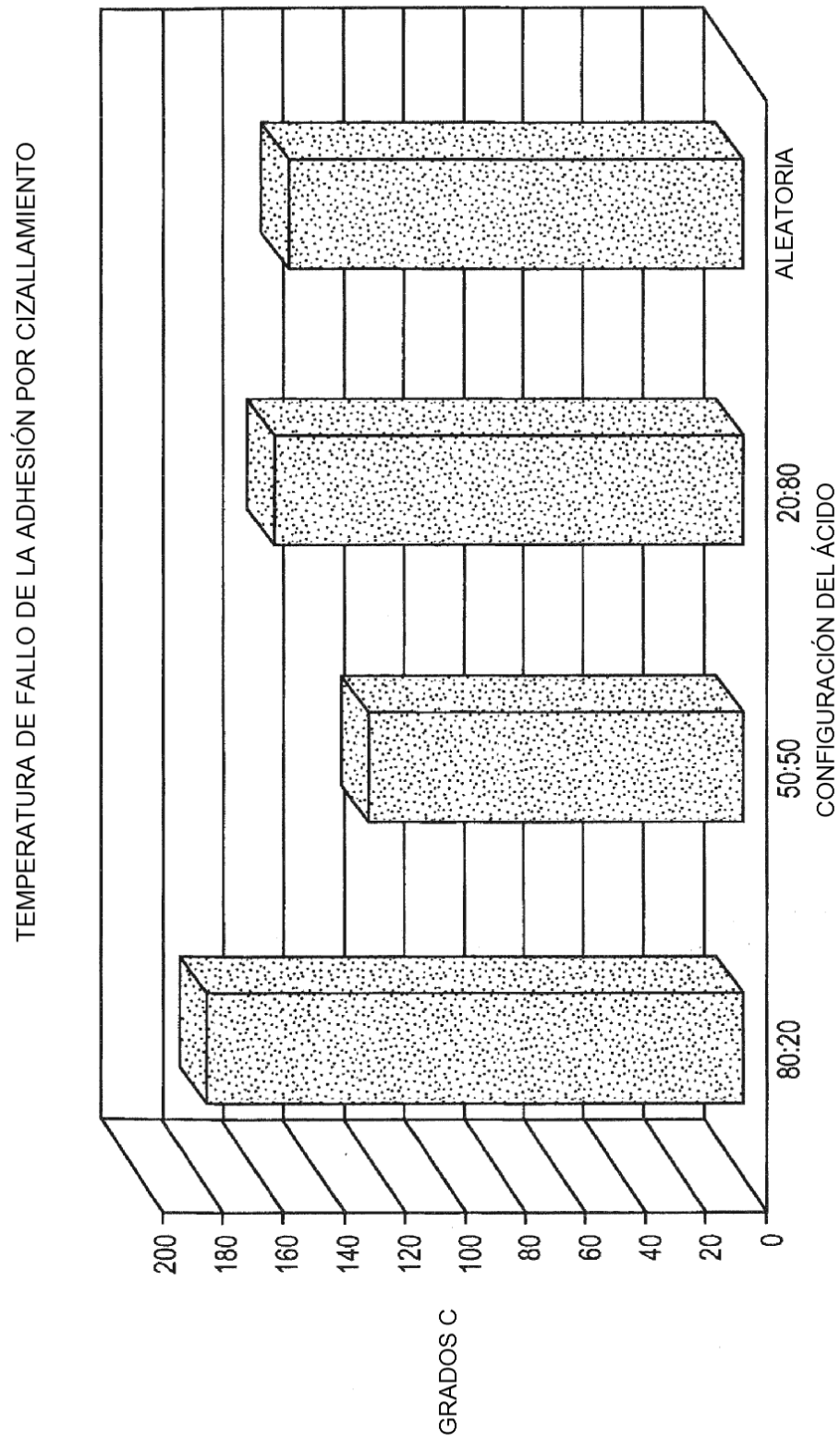


FIG. 5

1" X 1½" X 1 kg. CIZALLAMIENTO ESTÁTICO

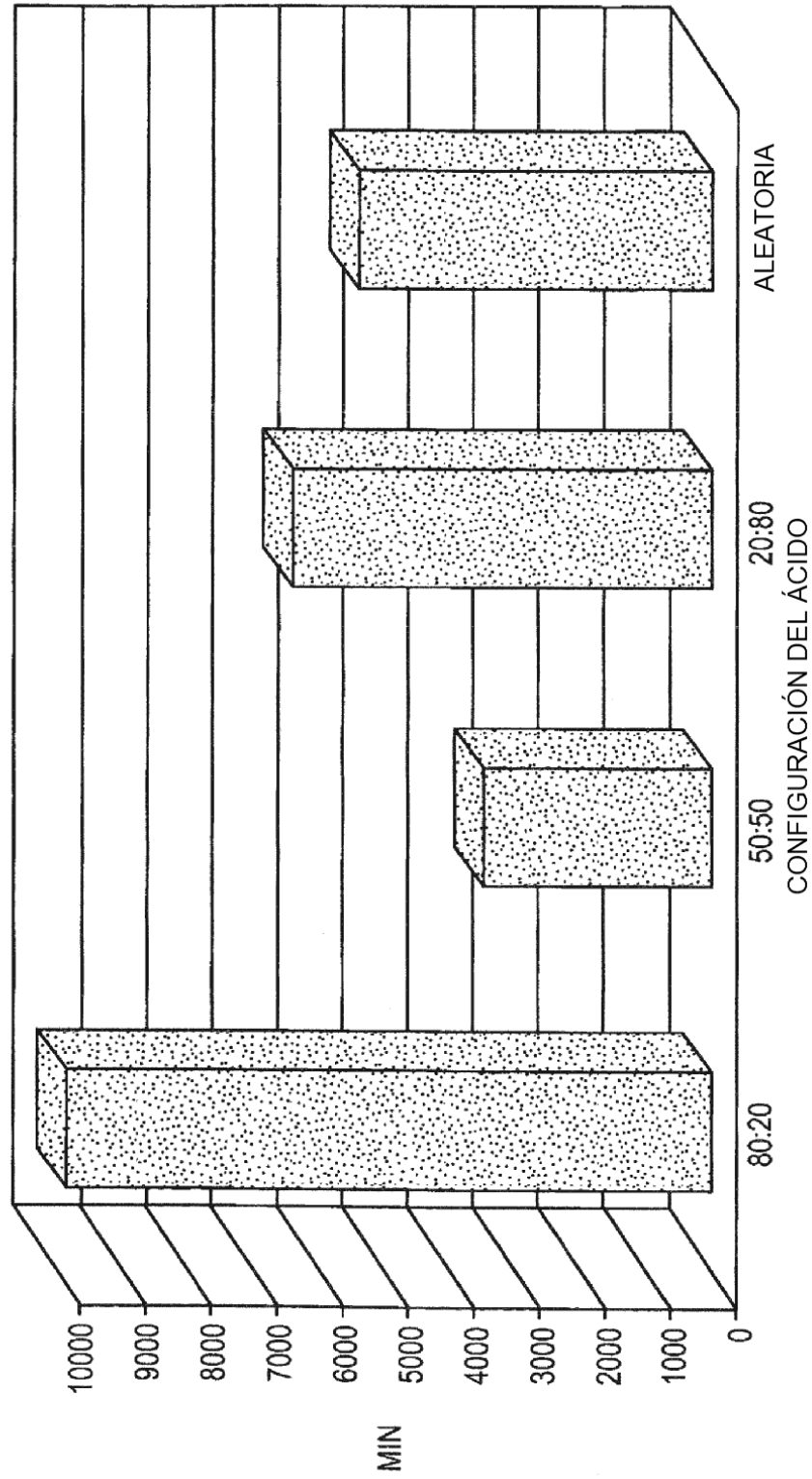


FIG. 6

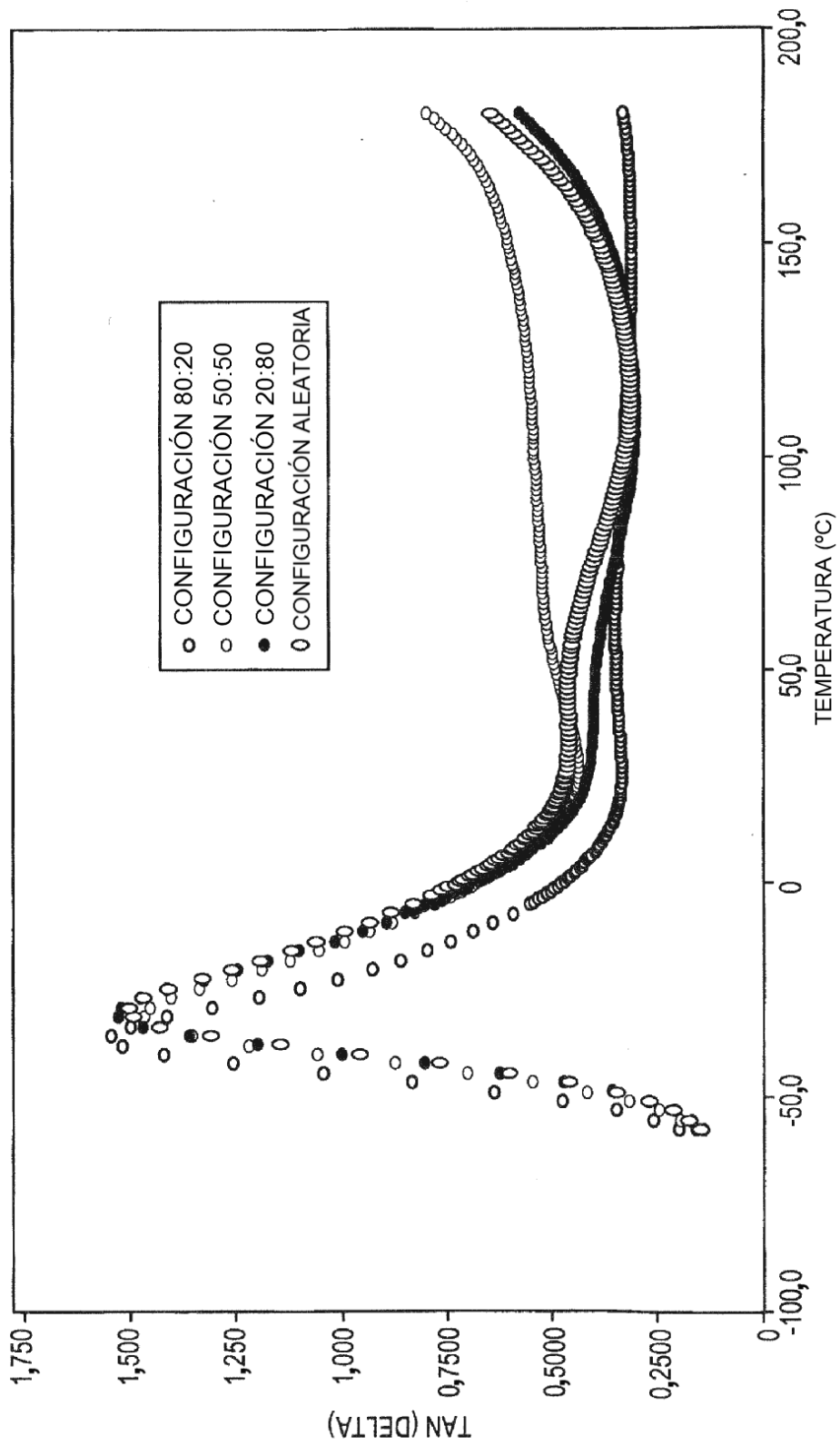


FIG. 7

PELADO A 180° DE ACERO INOXIDABLE, MUESTREO DE 15 MINUTOS Y 72 HORAS

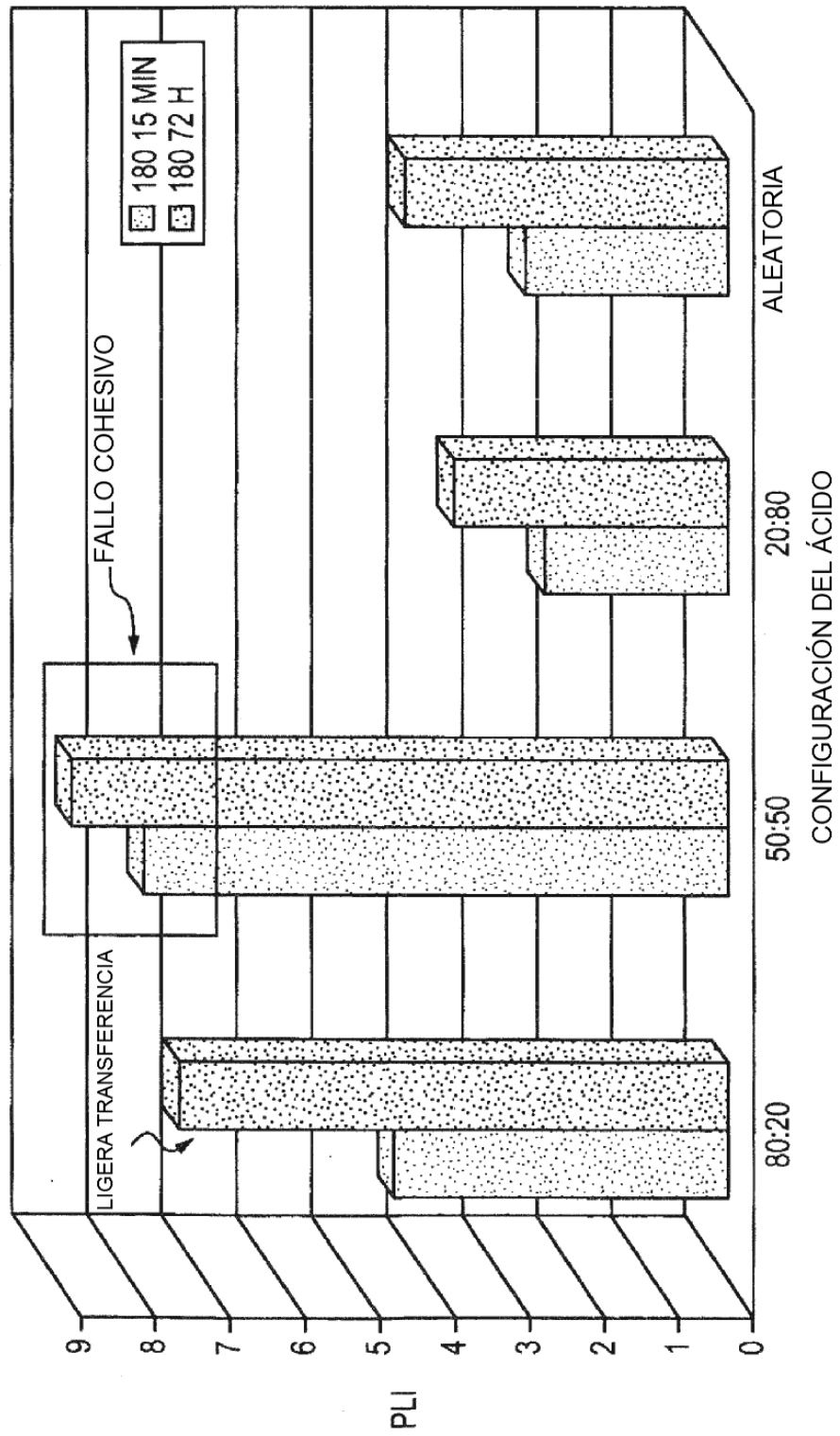


FIG. 8

PELADO A 180° DE POLIPROPILENO, MUESTREO DE 72 HORAS

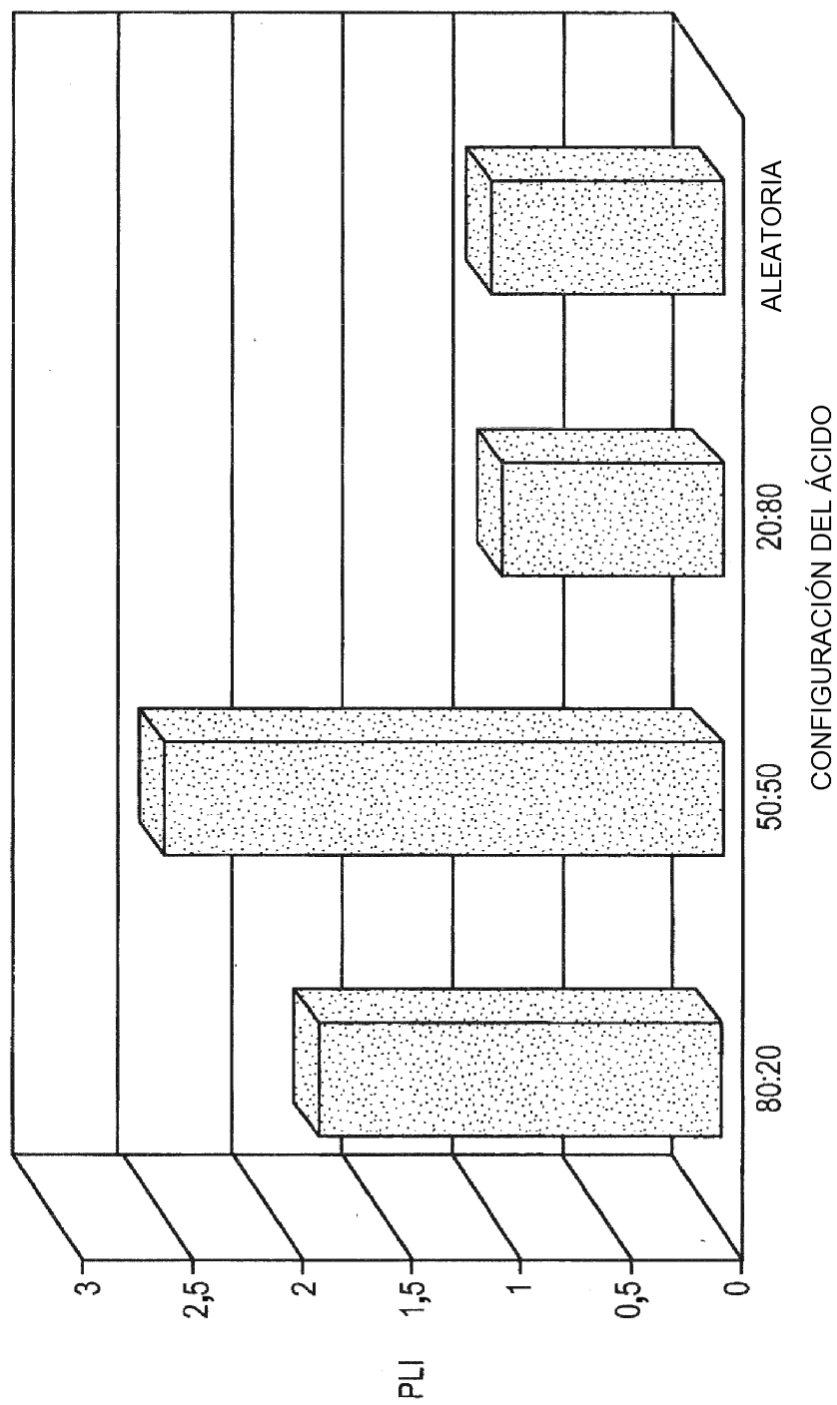


FIG. 9

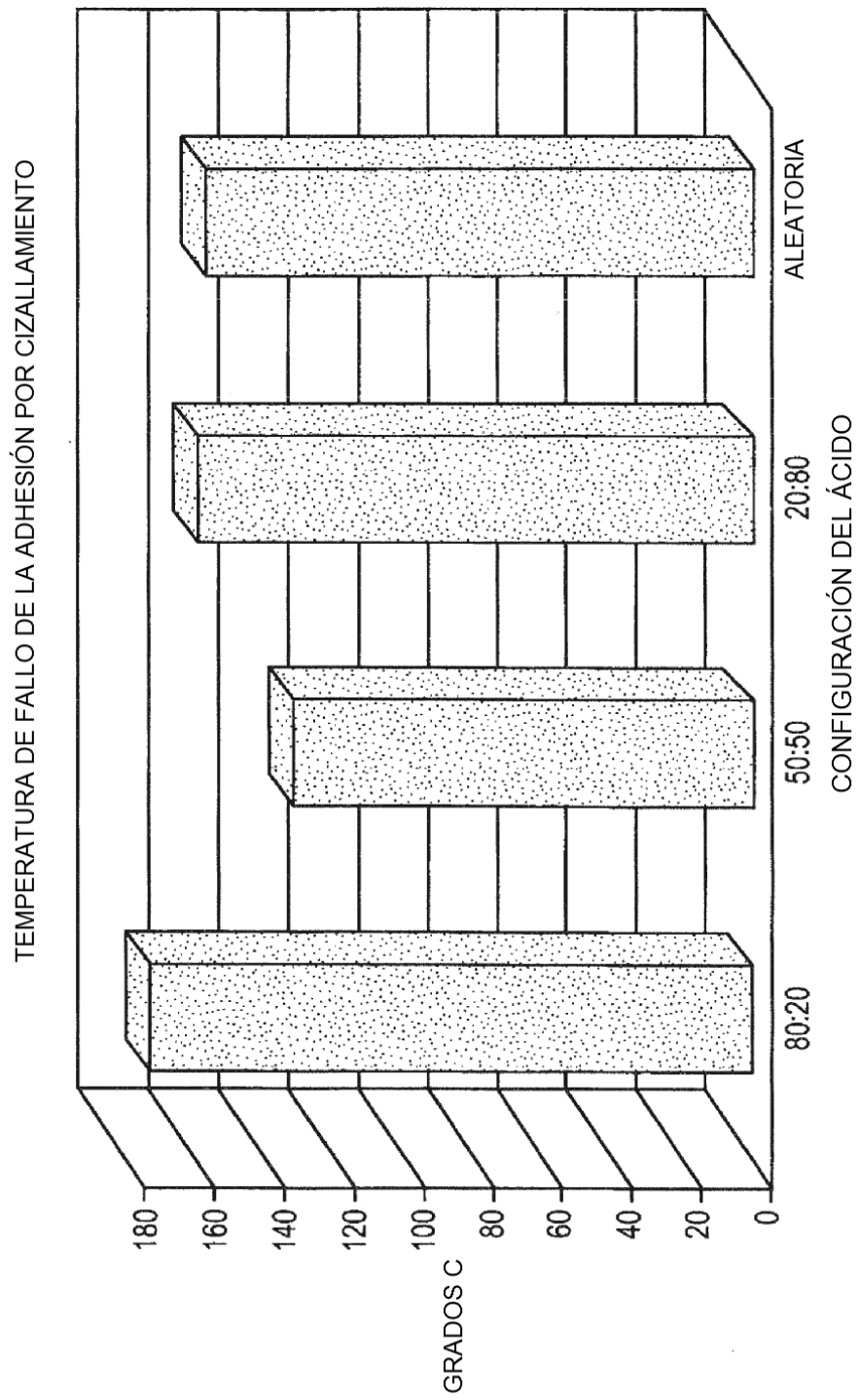


FIG. 10

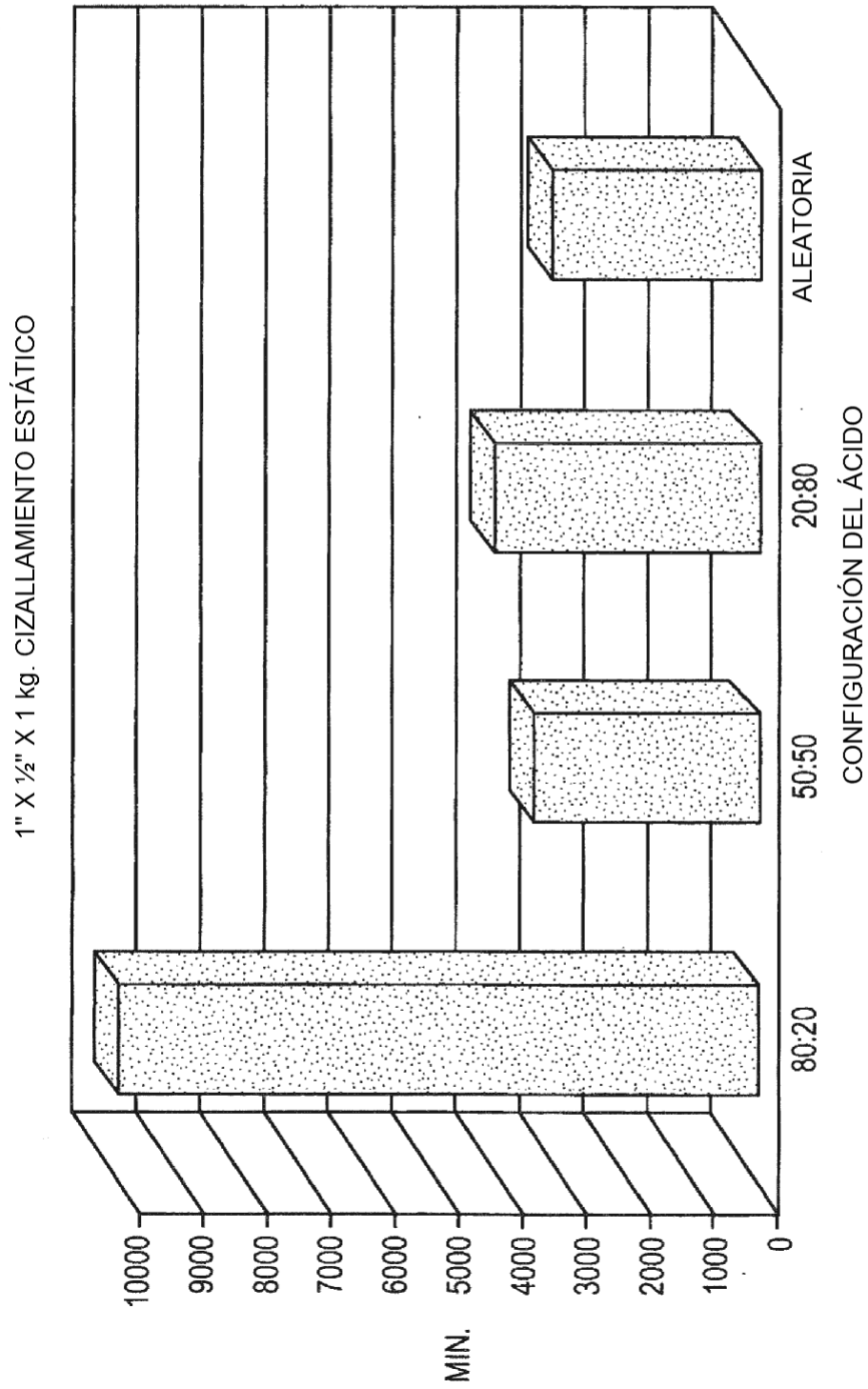


FIG. 11

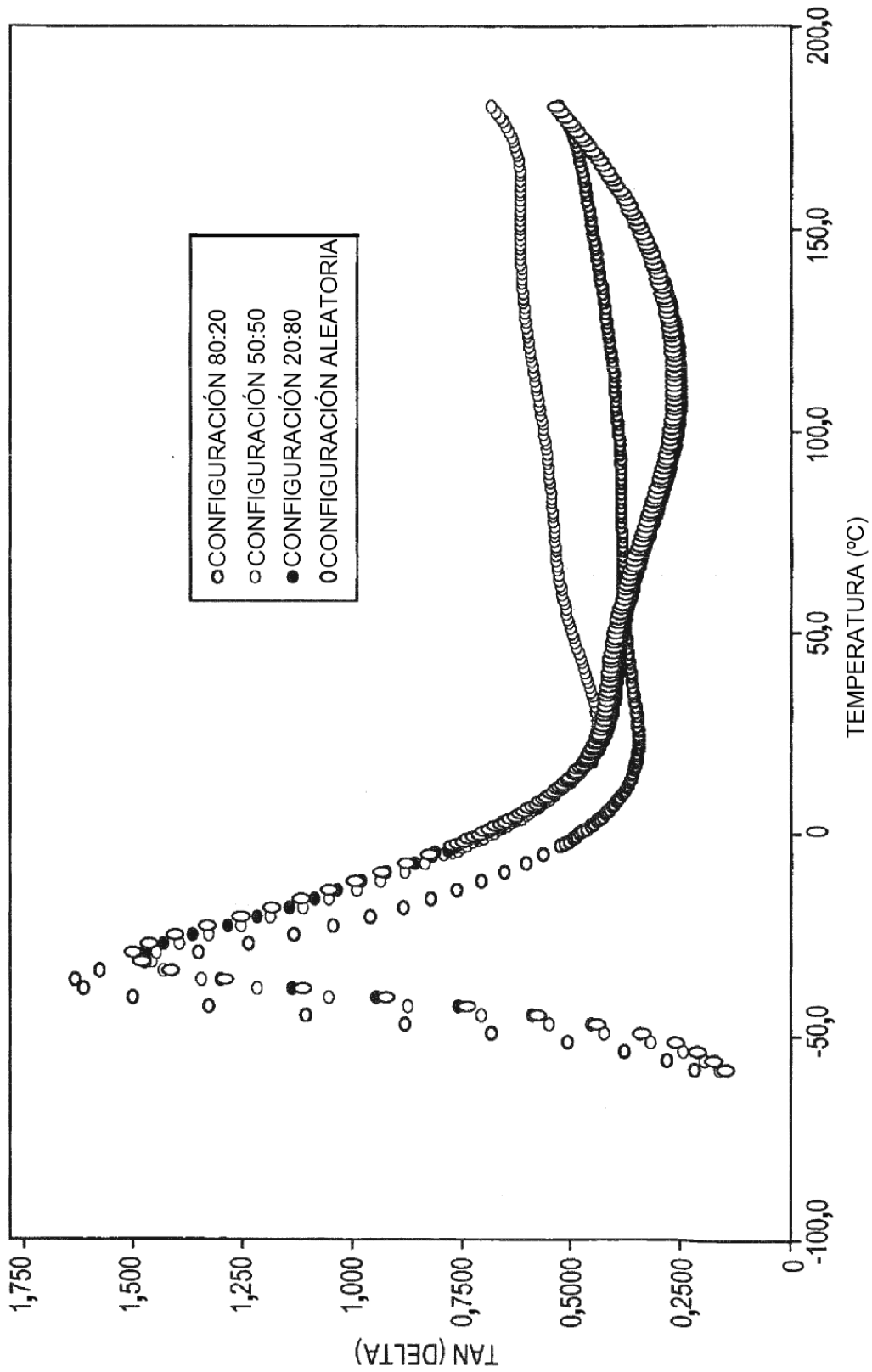


FIG. 12

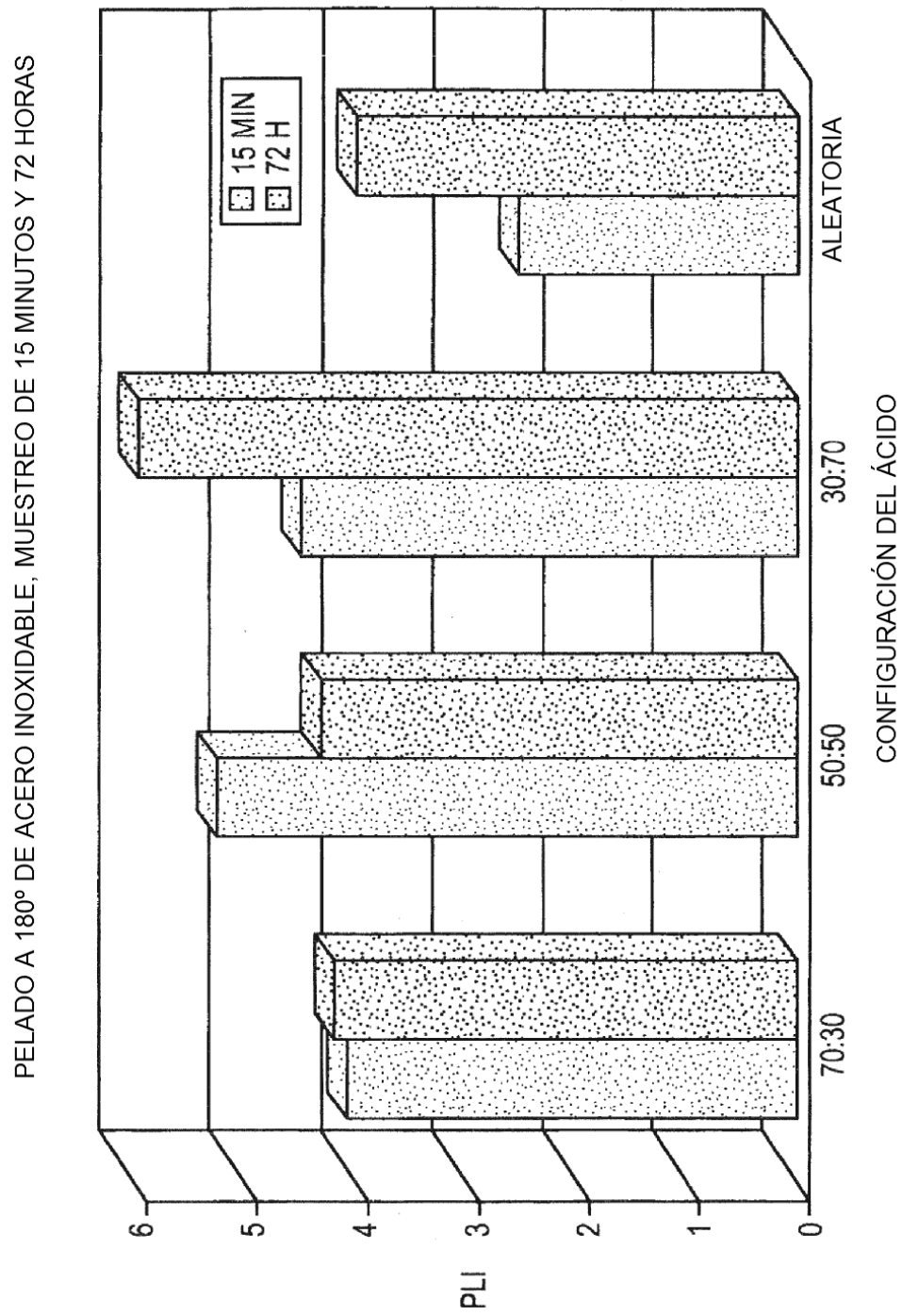


FIG. 13

PELADO A 180° DE POLIPROPILENO, MUESTREO DE 72 HORAS

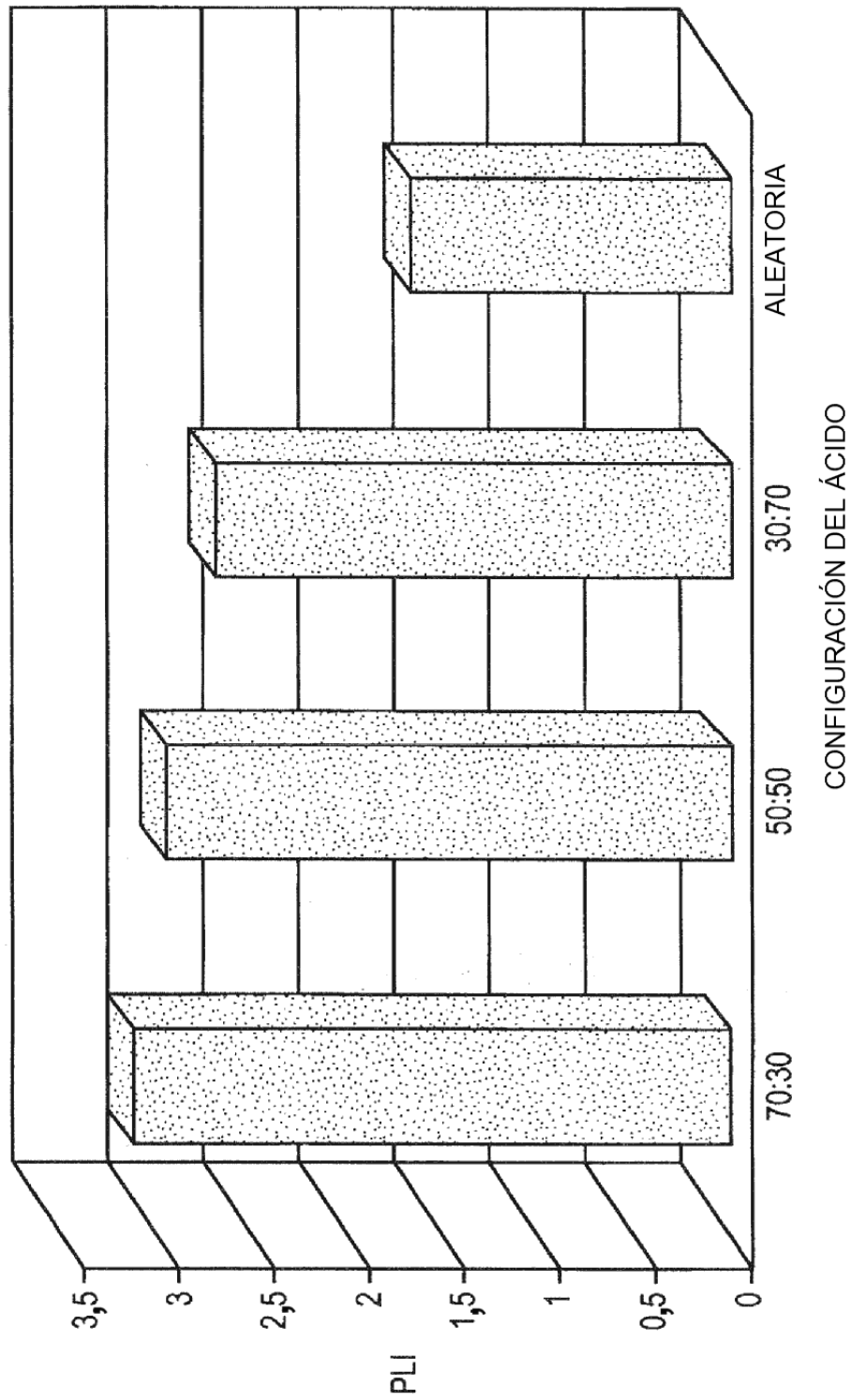


FIG. 14

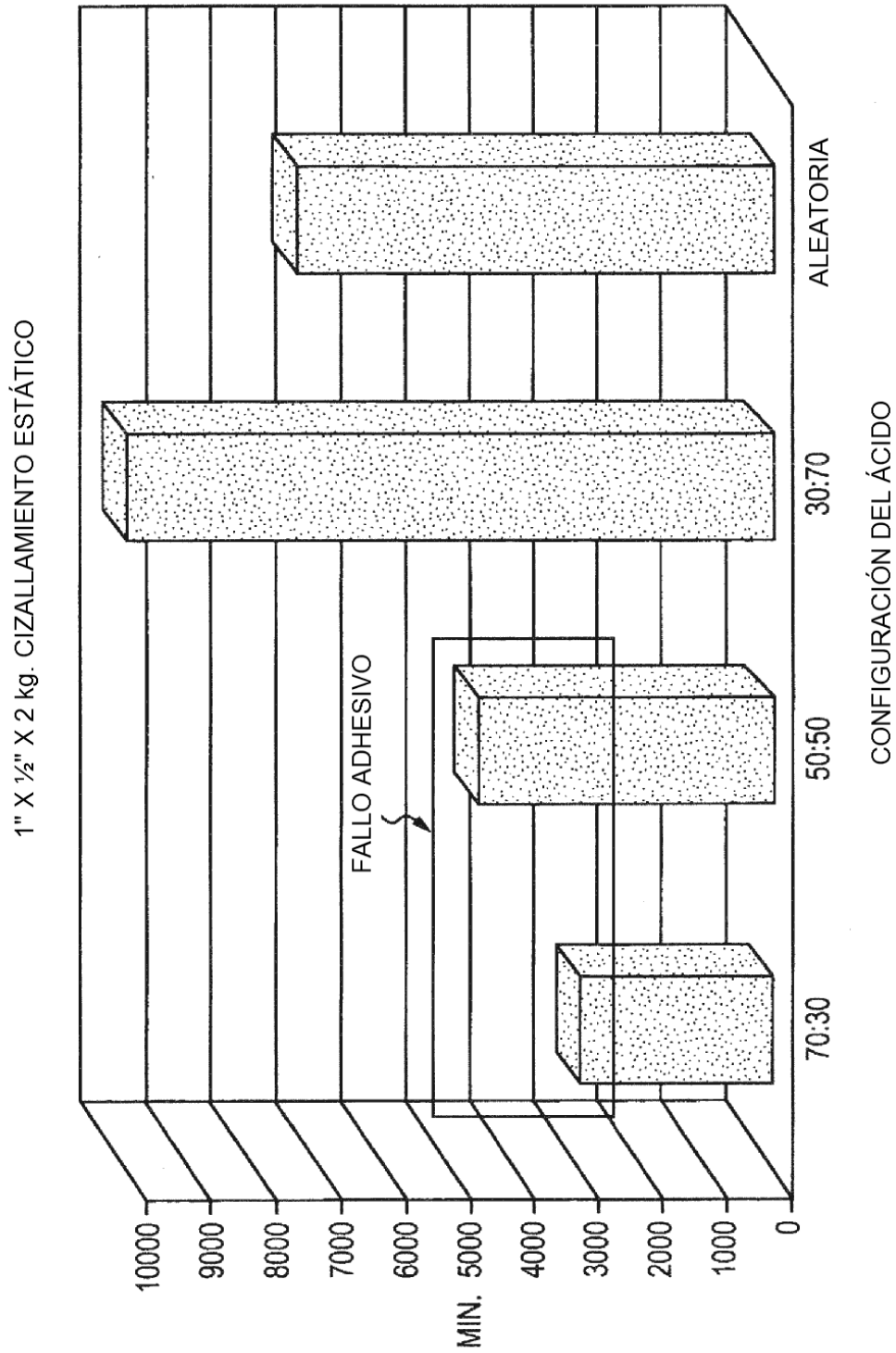


FIG. 15