



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0908995-0 B1



(22) Data do Depósito: 20/03/2009

(45) Data de Concessão: 24/04/2019

(54) Título: COMPOSIÇÃO RETICULÁVEL, ADESIVO SENSÍVEL À PRESSÃO, ESPUMA, ELASTÔMERO, E PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE ADESIVO SENSÍVEL À PRESSÃO

(51) Int.Cl.: C09J 153/00.

(30) Prioridade Unionista: 04/03/2009 US 61/157,390; 20/03/2008 US 61/038,063.

(73) Titular(es): AVERY DENNISON CORPORATION.

(72) Inventor(es): CHRISTOPHER L. LESTER; BRANDON S. MILLER; MICHAEL J. ZAJACKOWSKI; WILLIAM L. BOTTORF; KYLE R. HEIMBACH.

(86) Pedido PCT: PCT US2009037800 de 20/03/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/117654 de 24/09/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 20/09/2010

(57) Resumo: RETICULÁVEL, ADESIVO SENSÍVEL À PRESSÃO, ESPUMA, ELASTÔMERO, E PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE ADESIVO SENSÍVEL À PRESSÃO A presente invenção refere-se a copolímeros acrílicos que incluem a colocação controlada de grupos funcionais dentro da estrutura do polímero são fornecidos. Os copolímeros contêm um segmento reativo e um segmento não reativo e são fabricados por um processo de polimerização com radical controlado. Os copolímeros são úteis na fabricação de adesivos e de elastômeros.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÃO RETICULÁVEL, ADESIVO SENSÍVEL À PRESSÃO, ESPUMA, ELASTÔMERO, E PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE ADESIVO SENSÍVEL À PRESSÃO**".

5 Referência Cruzada a Pedidos de Patente Relacionados

O presente pedido de patente reivindica privilégio para um pedido de patente provisório U.S. N.ºs 61/038.063 depositado em 20 de março de 2008 e 61/157.390 depositado em 4 de março de 2009, ambos estando incorporados neste caso em suas totalidades.

10 **Fundamento da Invenção**

A invenção refere-se a polímeros acrílicos e, em particular, a copolímeros acrílicos que incluem a colocação controlada de grupos funcionais dentro da estrutura do polímero. Os copolímeros são úteis na fabricação de adesivos e de elastômeros.

15 Os (co) polímeros (met) acrílicos têm sido estudados e usados industrialmente durante mais de 50 anos. Devido à ampla faixa de monômeros os (co) polímeros (met) acrílicos apresentam um conjunto de propriedades viscoelásticas que se prestam às aplicações em adesivos e elastômeros. Quando comparados a outros copolímeros que são usados para finalidades
20 similares como (met) acrílicos, diversas vantagens significativas de (met) acrílicos se tornam aparentes. Por exemplo, em relação à borracha natural e a copolímeros em bloco de estireno os (met) copolímeros acrílicos possuem transparência óptica, estabilidade a UV e temperatura e resistência à oxidação superiores. Os (met) copolímeros acrílicos do estado da técnica satisfazem
25 muitas características de desempenho em virtude de seu alto peso molecular e reações de reticulação. Por causa do amplo conjunto de monômeros copolimerizáveis os (met) polímeros acrílicos possuem polaridade que pode ser adaptada e a capacidade de sofrer uma variedade de reações de reticulação. Tipicamente os (met) copolímeros acrílicos de alto desempenho são proces-
30 sados com grandes quantidades de solventes orgânicos.

De modo crescente há pressões econômicas e reguladoras significativas para que os produtores de polímeros acrílicos solventes reduzam

o uso de solventes orgânicos em seus processos. Em particular, é comum que os polímeros acrílicos solventes em aplicações para adesivos sejam aplicadas como revestimento de soluções que tenham em média apenas 30-40% de polímero. O solvente precisa ser evaporado e então coletado ou in-
5 cinerado, todas estas operações sendo intensivas em relação à energia e onerosas. Adicionalmente, a remoção de solvente de filmes adesivos espessos pode produzir defeitos no filme adesivo seco.

O controle da estrutura do polímero frequentemente é o assunto de uma pesquisa intensiva com o objetivo de melhorar o desempenho para
10 aplicações cada vez mais desafiadoras. Sabe-se que as estruturas que possuem os polímeros acrílicos incluem copolímeros em bloco, polímeros telequélícos e polímeros desordenados de peso molecular controlado. Até mesmo os progressos na arquitetura de controle ocorreram com muitas vantagens, cada um destes tipos de arquitetura em particular possui desvantagens. Por exemplo, os copolímeros em bloco possuem altas viscosidades no
15 estado fundido que requerem altas temperaturas de processamento, o que torna difícil controlar a reatividade dos grupos funcionais. A produção de polímeros telequélícos frequentemente envolve múltiplas etapas. Os telequélícos envolvem a colocação de um grupo funcional reativo exclusivamente na
20 extremidade final de um polímero e não alhures na cadeia principal do polímero. Os grupos funcionais colocados nas extremidades dos polímeros servem unicamente para aumentar o peso molecular linear de uma maneira em que são eliminadas as extremidades livres da cadeia do polímero. Como um
25 resultado, os polímeros telequélícos podem fornecer materiais com grande resistência, porém não forneceram as propriedades viscoelásticas críticas aos adesivos e algumas aplicações em elastômeros. Os polímeros desordenados de peso molecular controlado requerem grandes quantidades de reticulação para conseguir a formação de reticulado.

Nos últimos 15-20 anos foi desenvolvida uma variedade de técnicas de polimerização de radical controladas para fornecer bom controle
30 estrutural dos monômeros (met) acrílicos. Estas técnicas tipicamente são tolerantes para uma ampla variedade de monômeros e de grupos funcionais

em oposição às técnicas anteriores como polimerização com transferência aniônica ou de grupo. Foi realizada uma quantidade substancial de pesquisa fundamental para entender estes tipos de polimerização e uma revisão cuidadosa foi editada por Matyjewski. A polimerização reversível com adição e fragmentação de cadeia (RAFT) é uma técnica tal como foi apresentada para funcionar muito bem com uma ampla variedade de monômeros (met) acrílicos que fornece um excelente controle de peso molecular e de polidispersidade. O mecanismo RAFT para polimerização controlada é bem entendido e apresentado de forma intensa. Embora alguns exemplos de PSAs com arquitetura controlada tenham sido apresentados muito pouco trabalho foi realizado para explorar a influência da colocação de grupo funcional reativo.

Sumário da invenção

Esta invenção resolve os problemas associados com os polímeros estruturados conhecidos anteriormente por colocação de monômeros reticuláveis e segmentos do polímero de peso molecular e posição controlados. O peso molecular global é baixo o que fornece uma viscosidade desejavelmente baixa, soluções com alto teor de sólidos e massas fundidas. Em associação com a boa processabilidade, são obtidos elastômeros e adesivos de alto desempenho por reticulação. Em particular, os monômeros reticuláveis são colocados em segmentos específicos da cadeia principal do polímero de modo que a densidade de reticulado é controlada para um desempenho ótimo. As composições da presente invenção não contêm heterogeneidade indesejada antes da reticulação. Uma outra vantagem é que em todas as modalidades da invenção, as extremidades da cadeia de polímero são preservadas para fornecer propriedades viscoelásticas e superficiais desejadas. Para o controle da colocação de monômeros reticuláveis, é necessário empregar uma técnica controlada de polimerização com radical livre. Em contraste com os processos padronizados com radical livre é impossível controlar a colocação de monômeros reticuláveis.

Em uma modalidade da invenção é fornecida uma composição reticulável que compreenda: pelo menos um copolímero acrílico que compreenda pelo menos um segmento reativo de tamanho e posição controla-

dos e pelo menos um segmento não reativo de tamanho e posição controlados, o segmento reativo compreendendo pelo menos um monômero que tenha pelo menos um grupo funcional reativo capaz de sofrer uma reação de reticulação, em que o grupo funcional não é uma posição não terminal no copolímero, o segmento não reativo sendo não reativo com o grupo funcional reativo do segmento reativo, em que o segmento reativo e o segmento não reativo são molecularmente miscíveis antes da cura.

O copolímero acrílico pode compreender múltiplos segmentos não reativos e/ou múltiplos segmentos reativos. Por exemplo, o copolímero pode compreender dois segmentos reativos e um segmento não reativo ou um segmento reativo e dois segmentos não reativos ou dois segmentos reativos e dois segmentos não reativos etc. Em uma modalidade, os segmentos reativos podem estar posicionados em cada lado de um segmento central não reativo na cadeia de polímero. Em uma modalidade alternativa, os segmentos não reativos podem estar posicionados em cada lado de um segmento reativo central.

Uma outra modalidade da invenção inclui o uso de polimerização controlada de radical para a síntese de novos polímeros acrílicos de peso molecular controlado e colocação de grupos funcionais reativos. Estes tipos de polímeros acrílicos estruturados fornecem o desenvolvimento de adesivos sensíveis à pressão de alto desempenho com alto teor de sólidos em solventes orgânicos a viscosidades moderadas a baixas. Além disso, com completa remoção do solvente ou por polimerização em massa são possíveis 100% de sólidos nas composições da massa fundida morna.

Breve Descrição dos Desenhos

A FIG. 1 é um gráfico da viscosidade no estado fundido (Pa.s) versus a temperatura para o exemplo 3 da invenção.

A FIG. 2 é um gráfico da viscosidade no estado fundido (Pa.s) versus a temperatura para o exemplo 5 da invenção.

A FIG. 3 é um gráfico da viscosidade no estado fundido (Pa.s) versus a temperatura para o exemplo 6 da invenção.

A FIG. 4 é um gráfico da viscosidade no estado fundido (Pa.s)

versus a temperatura para o exemplo 8 da invenção.

A FIG. 5 é um gráfico da viscosidade no estado fundido (Pa.s) versus a temperatura para o Exemplo Comparativo 10 da invenção.

A FIG. 6 é um gráfico da viscosidade no estado fundido (Pa.s) versus a temperatura para o Exemplo Comparativo 12 da invenção.

A FIG. 7 é um gráfico de $\tan(\delta)$ versus a temperatura para os materiais da Tabela 13.

A FIG. 8 é um gráfico de $\tan(\delta)$ versus a temperatura para os materiais da Tabela 15.

A FIG. 9 é um gráfico do módulo de armazenagem (G') como uma função da temperatura.

Descrição Detalhada da Invenção

São fornecidos copolímeros acrílicos preparados por polimerização sequencial de segmentos de polímero de diferentes monômeros. O copolímero contém pelo menos um segmento não reativo e pelo menos um segmento reativo. O segmento reativo inclui pelo menos um grupo funcional que seja capaz de sofrer uma reação de reticulação. Os segmentos do polímero possuem tamanho controlado e colocação para propriedades adaptadas. Por exemplo, pela colocação seletiva de grupos funcionais em posições desejáveis em uma molécula de polímero, podem ser produzidos polímeros que forneçam adesivos sensíveis à pressão que exibam melhor equilíbrio entre a coesão e a adesão.

Os elastômeros de alto módulo e os adesivos de alta resistência tipicamente apresentam um módulo constante como uma função da temperatura. Inversamente, os elastômeros rígidos altamente extensíveis e os adesivos de alta pegajosidade e de descascamento frequentemente têm um grau de caráter líquido viscoso. Um caminho para este comportamento é pelo controle de densidade de reticulado por colocação de funcionalidades reativas em segmentos específicos do polímero. A colocação de funcionalidades reativas em segmentos adjacentes aos grupos terminais do polímero fornece alto módulo e alta resistência. A colocação das funcionalidades reativas no(s) segmento(s) central(is) do polímero confere um caráter de lí-

quido viscoso significativo.

A presente invenção fornece, em uma modalidade, um processo de polimerização em duas etapas para a obtenção de um copolímero acrílico reticulável que tenha um primeiro segmento com grupo funcionais reativos
5 fornecidos pelo menos por um monômero acrílico. Um segundo segmento é adicionado ao primeiro segmento para formar o copolímero acrílico. O segundo segmento não contém grupos funcionais reticuláveis e é miscível com o primeiro segmento. Como usado neste caso, o termo "molecularmente miscível" significa um composto ou uma mistura de compostos que exibem
10 propriedades no estado a granel que são indicadoras de comportamento em fase simples. Em relação ao copolímero acrílico, a observação de uma única Tg é indicadora de miscibilidade do segmento do polímero. A Tg simples é intermediária entre aquelas dos constituintes segmentos de polímero e varia monotonicamente entre estes valores como as quantidades relativas de cada
15 variação de segmento.

Em uma modalidade alternativa, é fornecido um processo para a obtenção de um copolímero acrílico reticulável que tenha um primeiro segmento que não possua grupos funcionais reativos, em que um segundo segmento que tenha grupos funcionais reativos fornecidos pelo menos por
20 um monômero acrílico é adicionado ao primeiro segmento para formar o copolímero acrílico.

Com polimerização com radical livre convencional, os polímeros são terminados quanto o grupo terminal de radical livre reativo for destruído pelas reações de terminação ou de transferência de cadeia. Os processos
25 de terminação e de transferência de cadeia são tipicamente irreversíveis e fornecem um polímero que é inativo. O resultado disso é uma ampla distribuição de peso molecular e pequeno controle sobre a distribuição de monômeros na cadeia principal do polímero. As polimerizações com radical controladas envolvem processos reversíveis com radical em que a terminação irreversível e a transferência de cadeia são largamente ausentes. Há três tipos
30 principais de metodologias de polimerização controlada com radical que incluem polimerização de radical com transferência de átomo (ATRP), uma

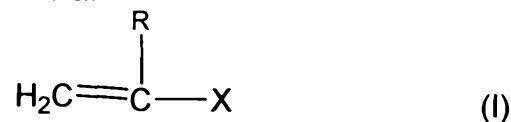
transferência de cadeia com adição-fragmentação reversível (RAFT) e polimerização com radical livre estável (SFRP) (a qual a polimerização mediada por nitróxido (NMP) é um subconjunto). RAFT e SFRP são métodos particularmente úteis por causa de sua tolerância a uma amplo conjunto de grupos funcionais e de sua eficiência e versatilidade na produção de polímeros polimerizados com radical controlado.

Em uma modalidade da invenção é fornecida uma composição reticulável que compreende: pelo menos um copolímero acrílico que compreende pelo menos um segmento reativo de tamanho e posição controlados e pelo menos um segmento não reativo de tamanho e posição controlados, o segmento reativo que compreende pelo menos um monômero que possua pelo menos um grupo funcional reativo capaz de sofrer uma reação de reticulação, em que o grupo funcional está em uma posição não terminal no copolímero, o segmento não reativo sendo não reativo com o grupo funcional reativo do segmento reativo, em que o segmento reativo e o segmento não reativo são molecularmente miscíveis antes da cura. O segmento não reativo pode conter um grupo que seja capaz de sofrer reticulação enquanto permanece não reativo com o segmento reativo.

O segmento não reativo do polímero acrílico pode ser derivado de acrilatos, metacrilatos ou de misturas dos mesmos. Os acrilatos incluem C_1 até aproximadamente C_{20} alquila, arila ou acrilatos cíclicos tais como acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de fenila, acrilato de butila, acrilato de 2-etilhexila, acrilato de n-hexila, acrilato de n-heptila, acrilato de n-octila, acrilato de n-nonila, acrilato de isobornila, acrilato de 2-propil heptila, acrilato de isodecila, acrilato de isoestearila e similares. Estes compostos tipicamente contêm desde aproximadamente 3 até aproximadamente 20 átomos de carbono e em uma modalidade de desde aproximadamente 3 até aproximadamente 8 átomos de carbono. Os metacrilatos incluem metacrilatos de C_1 até aproximadamente C_{20} alquila, arila ou cíclicos tais como metacrilato de metila, metacrilato de etila, metacrilato de butila, metacrilato de 2-etilhexila, metacrilato de fenila, metacrilato de isobornila, metacrilato de isooctila e similares. Estes compostos tipicamente contêm desde aproximadamente 4 até

aproximadamente 20 átomos de carbono e em uma modalidade de desde aproximadamente 3 até aproximadamente 10 átomos de carbono.

O segmento reativo do polímero acrílico pode ser um copolímero derivado de um ou mais dos monômeros do segmento não reativo e pelo menos um comonômero polimerizável que tenha funcionalidade reticulável. Em uma modalidade, o segmento reativo compreende pelo menos um monômero que tem a fórmula:



em que R é H ou CH₃ e X representa ou contém um grupo funcional capaz de reticulação. O grupo funcional reticulável do segmento reativo do polímero acrílico não é particularmente restrito, porém pode incluir um ou mais grupos reticuláveis silila, hidroxila, carboxila, carbonila, éster carbonato, isocianato, epóxi, vinila, amino, amida, imida, anidrido, mercapto, ácido, acrilamida e acetoacetila.

Os monômeros hidróxi funcionais incluem, por exemplo, (met) acrilato de hidróxi etila, (met) acrilato de hidróxi isopropila, (met) acrilato de hidróxi butila e similares. Os monômeros epóxi funcionais incluem, por exemplo, metacrilato de glicidila e acrilato de glicidila.

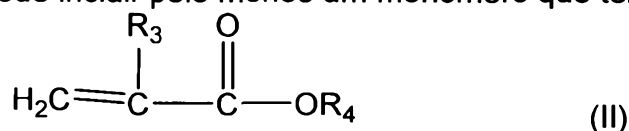
Os monômeros que contêm ácido incluem ácidos carboxílicos não saturados que contêm desde 3 até aproximadamente 20 átomos de carbono. Os ácidos carboxílicos não saturados incluem, entre outros, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, acrilato de beta carbóxi etila, succinato de mono-2-acroiloxipropila e similares. Os monômeros que contêm anidrido incluem anidrido maléico, anidrido itacônico, anidrido citracônico e similares.

As acrilamidas incluem acrilamida e seus derivados inclusive os derivados N-alquil substituídos e arila dos mesmos. Estes incluem N-metil acrilamida, N, N-dimetil acrilamida, t-octil acrilamida e similares. As metacrilamidas incluem metacrilamida e derivados dos mesmos que incluem os derivados N-alquil substituídos e arila dos mesmos. Os ésteres de vinila incluem acetato de vinila, propionato de vinila, butirato de vinila, valerato de vini-

la, versitato de vinila, isobutirato de vinila e similares. Os éteres de vinila incluem éteres de vinila que possuem desde 1 até aproximadamente 8 átomos de carbono inclusive etilvinil éter, butilvinil éter, 2-etilhexilvinil éter e similares. As vinil amidas incluem vinil amidas que possuem 1 até aproximadamente 8 átomos de carbono inclusive vinil pirrolidona e similares. As vinil cetonas incluem vinil cetonas que possuem desde 1 até aproximadamente 8 átomos de carbono inclusive etilvinil cetona, butilvinil cetona e similares.

Os silanos polimerizáveis incluem viniltrimetoxissilano, viniltriethoxissilano, viniltripropoxissilano, vinildimetoxissilano, vinilmetildietoxissilano, vinimetildipropoxissilano, γ -metacriloxipropiltrimetoxissilano, γ -metacriloxipropiltriethoxissilano, γ -metacriloxipropiltripropoxissilano, γ -metacriloxidimetoxissilano, γ -metacriloxipropilmetildimetoxissilano, γ -metacriloxipropilmetildietoxissilano, γ -metacriloxipropilmetildipropoxissilano, γ -metacriloximetildimetoxissilano, γ -metacriloximetiltrimetoxissilano, γ -metacriloximetiltriethoxissilano, (metacriloximetil) metildimetoxissilano, (metacriloximetil)-metildietoxissilano, γ -metacriloxipropiltriacetoxissilano, γ -acriloxipropiltrimetoxissilano, γ -acriloxipropiltriethoxissilano, γ -metacriloximetidietoxissilano, γ -acriloxipropiltripropoxissilano, γ -acriloxipropilmetildimetoxissilano, γ -acriloxipropilmetildietoxissilano, γ -acriloxipropilmetildipropoxissilano e similares.

Além do monômero que tem grupo (s) funcional (ais), o segmento reativo pode incluir pelo menos um monômero que tem a fórmula:



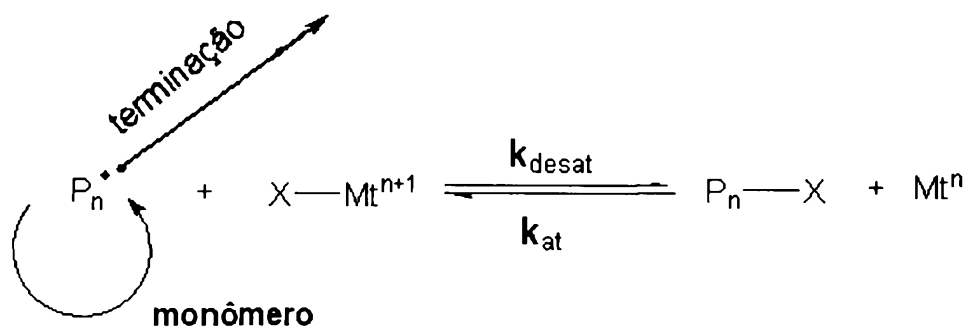
em que R_3 é H ou CH_3 e R_4 é um grupo alquila saturado ramificado ou não ramificado que possui 4 a 14 átomos de carbono.

Os copolímeros acrílicos da invenção são preparados usando qualquer um dos processos controlados de polimerização de radical, que incluem polimerização de radical com transferência de átomo (ATRP); uma transferência de cadeia rápida com adição-fragmentação (RAFT) e polimerização de radical livre estável (SFRP). A polimerização mediada por nitrogênio é um exemplo processo SFRP.

ATRP envolve a iniciação de cadeia de polimerização de radical

livre por uma espécie orgânica halogenada na presença de uma espécie de halogeneto de metal. O metal possui alguns estados de oxidação diferentes que permite abstrair um halogeneto do organohalogeneto, criando um radical que então inicia a polimerização de radical livre. Depois de iniciação e propagação, o radical sobre o terminal de cadeia da cadeia ativa é terminado reversivelmente (com o halogeneto) por reação com o catalisador em seu estado de oxidação superior. Um mecanismo simplificado pra ativação-desativação reversível de cadeias de polímero durante a ATRP é apresentado no Esquema 1. Desse modo o processo redox dá pro g de e, a um equilíbrio entre as cadeias inertes (polímero-halogeneto) e ativas (polímero-radical). O equilíbrio é projetado para favorecer fortemente o estado inerte, que reduz eficazmente a concentração do radical até níveis suficientemente baixos para limitar o acoplamento bimolecular.

O iniciador na ATRP é usualmente um halogeneto orgânico ativado de baixo peso molecular (RX , R = alquila ativado, X = cloro, bromo, iodo). No entanto, podem ser usados os pseudohalogenetos orgânicos (por exemplo, X = tiocianato, azida) e compostos com $N-X$ fraco (por exemplo, N -bromossuccinimida) ou $S-X$ (por exemplo, halogenetos de sulfonila). A ATRP pode ser mediada por uma variedade de metais, inclusive Ti , Mo , Re , Fe , Ru , Os , Rh , Co , Ni , Pd e Cu . Os complexos de Cu oferecem os catalisadores mais eficientes na ATRP de uma ampla faixa de monômeros em diversos meios. Os ligandos à base de nitrogênio comumente usados em associação com Cu catalisadores para ATRP incluem derivados de bipyridina bidentada e de piridina imina, dietilenotriamina tridentada e tris [2-aminoetileno] amina tetradentada e tetraazaciclotetradecano.

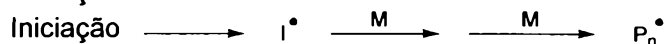


Esquema 1

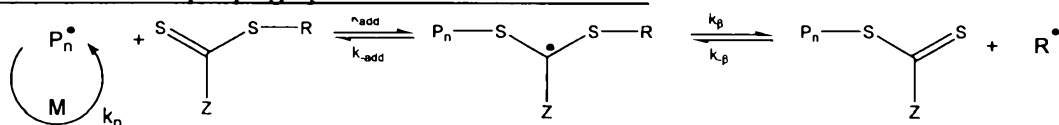
A polimerização controlada por RAFT ocorre por meio de uma rápida transferência de cadeia entre os radicais de polímero em crescimento e as cadeias de polímero inertes. Depois da iniciação, o agente de controle se torna parte da cadeia de polímero inerte. As características mecanicistas fundamentais da RAFT estão ilustradas no Esquema 2. Os agentes comuns para RAFT contêm grupos tiocarbonila-tio e incluem, por exemplo, ditioésteres, ditiocarbamatos, tritiocarbonatos e xantenos. Exemplos agentes úteis para RAFT incluem aqueles descritos em "The Chemistry de Radical Polymerization", Graeme Moad & David H. Solomon, 2ª ed. rev., 2006, Elsevier, p. 508-514, que é incorporada como referência neste caso.

A iniciação e a terminação radical-radical ocorrem como na polimerização com radical convencional. Nos estágios anteriores da polimerização, a adição de um radical de propagação ($P_n^\bullet$) ao composto tiocarboniltio seguida por fragmentação do radical intermediário dá origem a um composto tiocarboniltio polimérico e a um novo radical ($R^\bullet$). A reação do radical ($R^\bullet$) com o monômero forma um novo radical de propagação ($P_m^\bullet$). Um rápido equilíbrio entre os radicais de propagação ativos ($P_n^\bullet$ e $P_m^\bullet$) e os compostos tiocarboniltio poliméricos inertes fornece probabilidade igual para que todas as cadeias cresçam e é responsável pela produção de polímeros de capacidade de dispersão limitada.

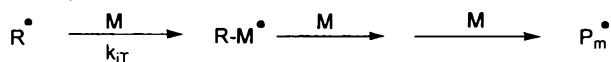
Iniciação



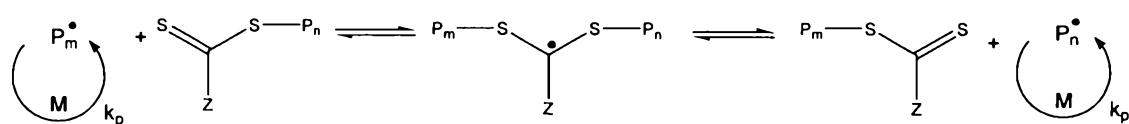
Transferência/propagação reversível de cadeia



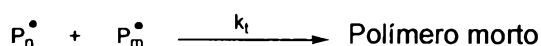
Reiniciação



Transferência/propagação reversível de cadeia (degenerada)

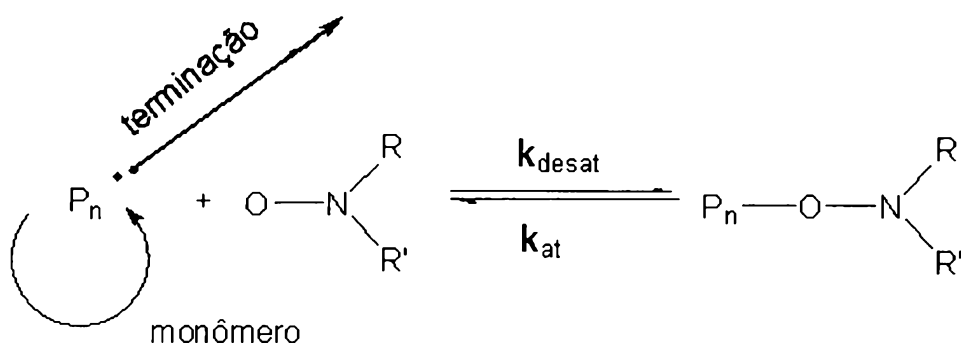


Terminação



Esquema 2

- A SFRP e em particular, NMP consegue o controle do equilíbrio dinâmico entre as alcóxiaminas inertes e ativamente os radicais de propagação. O uso de nitróxidos para mediar (isto é, para controlar) a polimerização com radical livre foi desenvolvido de modo extenso. Foram descritos muitos tipos de nitróxidos diferentes e há muitos processos para a produção de nitróxidos in-situ. Sem levar em conta o nitróxido ou o seu processo de geração, a característica mecanicista fundamental de NMP é o acoplamento reversível do nitróxido (isto é, R_2NO) a um radical de cadeia de polímero ($\text{P}^\bullet$) em crescimento como apresentado no Esquema 3.



Esquema 3

Exemplos de agentes NMP úteis incluem aqueles descritos em "The Chemistry de Radical Polimerization", Graeme Moad & David H. Solomon, 2ª ed. rev., 2006, Elsevier, p. 473-475, que é incorporada como referência neste caso. Um exemplo de um agente NMP comercialmente disponível é BlocBuilder®, um composto alcóxiamina que age como um iniciador e como um agente de controle, disponível pela Arkema.

Agente Reticulante

O adesivo pode ser reticulado durante a pós cura do adesivo para aumentar a resistência coesiva do adesivo sensível à pressão. Isto pode ser conseguido por reticulação covalente tal como radiação térmica, actínica ou com feixe de elétrons ou por reticulação iônica à base de metal entre grupos funcionais. A Tabela 1 a seguir relaciona os tipos de reticulantes para os vários grupos funcionais do polímero Segmentado.

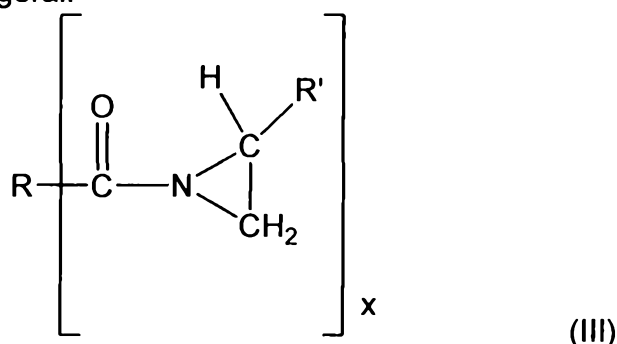
Tabela 1

Grupo Funcional de Polímero Segmentado	Reticulante
Silano	Auto reativo
Hidroxila	Isocianato, Melamina Formaldeído, Anidrido, Epóxi, ésteres de Titânio e Quelatos
Ácido carboxílico, ácido fosfórico	Aziridinas, Isocianato, Melamina Formaldeído, Anidrido, Epóxi, Carboiimidas, Quelatos de Metal, Ésteres de Titânio e Oxazolinás
Isocianato	Ácido carboxílico auto reativo, Amina, Hidroxila
Vinila	Reação de adição com hidreto de Silicone
(Met) acrilato	Amina, Mercáptan, auto reativo com catalisador radical (UV, Termica), Acetoacetato

Grupo Funcional de Polímero Segmentado	Reticulante
Epóxi	Amina, Ácido carboxílico, Ácido fosfórico, Hydroxila, Mercáptan
Amina	Isocianato, Melamina formaldeído, anidrido, epóxi, acetoacetato
Mercapto	Isocianato, Melamine formaldeído, Anidrido, Epóxi
Acetoacetato	Acrilato, Amina

As aziridinas polifuncionais adequadas incluem, por exemplo, tris [3-aziridinilpropionato]; tris [3-(2-metilaziridinil) propionato] de trimetilolpropano; tris [2-aziridinilbutirato] de trimetilolpropano; óxido de tris (1-aziridinil)-fosfina; óxido de tris (2-metil-1-aziridinil)-fosfina; tris [3-(1-aziridinil) propionato] de penta-eritritol e tetrakis [3-(1-aziridinil) propionato] de penta-eritritol. Também podem ser usadas combinações de mais do que uma aziridina polifuncional. Exemplos de aziridinas polifuncionais comercialmente disponíveis incluem NEOCRYL CX-100 da Zeneca Resins, que se acredita ser o tris [3-(2-metilaziridinil)-propanoato] de trimetilolpropaten e Xama-2, Xama-7 e Xama-220 da Bayer Material Science.

Podem ser usadas as aziridina amidas multifuncionais que possuem a fórmula geral:



em que R pode ser um grupo alquilenos ou aromático e R' pode ser um grupo hidrogênio ou alquila e x é pelo menos 2. Exemplos de aziridina amidas multifuncionais adequadas incluem 1, 1'-(1, 3-fenilenodicarbonil) bis [2-metil aziridina]; 2, 2, 4-trimetiladipoil bis [2-etil aziridina]; 1, 1'-azelaoil bis [2-metil aziridina] e 2, 4, 6-tris (2-etil-1-aziridinil)-1, 3, 5 triazina.

Os agentes reticulantes quelatos de metal podem ser compostos

preparados por coordenação de metais multivalentes tais como Al, Fe, Zn, Sn, Ti, Sb, Mg e V com acetilacetona ou acetoacetato de etila.

Entre os agentes reticulantes isocianatos que podem ser usados estão os diisocianatos e triisocianatos aromáticos, alifáticos e cicloalifáticos.

- 5 Exemplos incluem diisocianato de 2, 4-tolueno, diisocianato de m-fenileno, diisocianato de 4-cloro-1, 3-fenileno, diisocianato de 3, 3'-dimetil-4, 4'-difenileno, diisocianato de 4, 4'-difenileno, diisocianato de xileno, diisocianato de 1, 6-hexametileno, diisocianato de 1, 10-decametileno, 1, 4-ciclohexilisocianato de xileno, bis (ciclohexil isocianato) de 4, 4'-metileno diisocianato de
- 10 1, 5-tetrahidronaftaleno, diisocianato de paraxilileno, diisocianato de durenio, diisocianato de 1, 2, 4-benzeno, diisocianato isoforma, 1, 4-tetrametildisocianato de xileno, diisocianato de 1, 5-naftaleno seus reagentes com poliol tal como trimetilolpropano.

- Outros agentes reticulantes úteis incluem reticulantes de melamina monoméricos e poliméricos, tais como Cymel 303 e 370 disponíveis pela Cytec.
- 15

- O agente reticulante é tipicamente usado a um nível de desde aproximadamente 0,05% até aproximadamente 5% ou desde aproximadamente 0,075% até aproximadamente 2% ou desde aproximadamente 0,1% até aproximadamente 1.5% em peso de adesivos sólidos.
- 20

- Os polímeros Segmentados anidrido funcionais podem ser convertidos a silanos por meio de uma reação de pós polimerização com amino-, mercapto- ou hidroxil- silanos funcionais. Exemplos de alcoxisilanos contendo grupo amino que possuem apenas um grupo amino primário como um
- 25 grupo reativo incluem aminoalquiltrialcoxissilanos tais como aminometiltrimetoxissilano, aminometiltrietoxissilano, β -amino-etiltrimetoxissilano, β -amino-etiltrietoxissilano, γ -aminopropiltrimetoxissilano, γ -aminopropiltrietoxissilano, γ -aminopropiltripropoxissilano e γ -aminopropiltributoxissilano; (aminoalquil)-alquildialcoxissilanos tais como β -aminoetilmetildimetoxissilano, γ -amino-etilmetildietoxissilano, γ -aminopropilmetildimetoxissilano, γ -aminopropil-metildietoxissilano e γ -aminopropilmetil-
- 30 dipropoxissilano e os aminoalquildialquil (mono) alcoxisilanos correspon-

dentes.

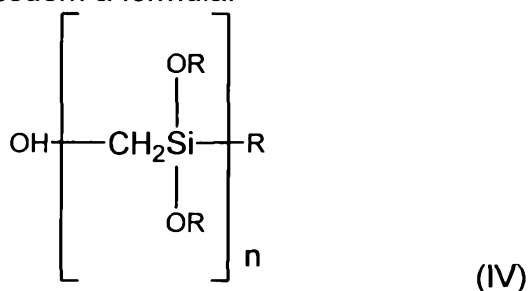
Exemplos de alcoxissilanos contendo grupo amino que possuem um grupo amino primário e um grupo amino secundário como grupos reativos incluem N-(aminoalquil) aminoalquiltrialcoxissilanos tais como N- β -(aminoetil)- γ -aminopropil-trimetoxissilano e N- β -(aminoetil)- γ -aminopropiltri-
 5 toxissilano e N-(aminoalquil) aminoalquilalquildialcoxissilanos tais como N- β -(aminoetil)- γ -amino-propilmetildimetoxissilano e N- β -(aminoetil)- γ -aminopropilmetil-dietoxissilano.

Exemplos de alcoxissilanos contendo grupo amino que possuem
 10 um grupo amino secundário sozinho como um grupo reativo incluem N-fenilamino-metiltrimetoxissilano e N-fenil- β -aminoetiltrialcoxissilanos tais como N-fenil- β -aminoetiltrimetoxissilano e N-fenil- β -aminoetiltri-
 15 toxissilano; N-fenil- γ -aminopropiltrialcoxissilanos tais como N-fenil- γ -aminopropiltri-
 20 toxissilano, N-fenil- γ -aminopropiltri-
 25 toxissilano, N-fenil- γ -aminopropiltri-
 30 toxissilano, N-fenil- γ -aminopropiltributoxissilano; os N-fenilaminoalquil (mono- ou di-) alquil (di- ou mono-) alcoxissilanos correspondentes; assim como os N-alquilaminoalquiltrialcoxissilanos correspondentes aos alcoxissilanos relacionados acima contendo grupo amino que possuem um grupo amino secundário substituído com grupo fenila, tais como N-metil-3-aminopropiltrimetoxissilano, N-etil-3-aminopropiltrimetoxissilano, N-n-propil-3-aminopropiltrimetoxissilano, N-n-butil-aminometiltrimetoxissilano, N-n-butil-2-aminoetiltrimetoxissilano, N-n-butil-3-aminopropiltrimetoxissilano, N-n-butil-3-aminopropiltri-
 30 toxissilano e N-n-butil-3-aminopropiltri-
 35 toxissilano e os N-alquilaminoalquil (mono- ou di-) alquil (di- ou mono) alcoxissilanos corres-
 40 pondentes. Outros incluem N-ciclohexilaminometilmetildietóxi silano e N-ciclohexilaminometil-trietoxissilano.

Exemplos dos mercapto contendo grupos silanos incluem mer-
 45 captoalquiltrialcoxissilanos tais como mercaptometiltrimetoxissilano, mercap-
 50 tometiltri-
 55 toxissilano, β -mercaptoetiltrimetoxissilano, β -mercapto-etiltri-
 60 toxissilano, β -mercaptoetiltri-
 65 toxissilano, β -mercaptoetiltri-
 70 toxissilano, γ -mercaptopropil-trimetoxissilano, γ -mercapto-
 75 propiltri-
 80 toxissilano, γ -mercaptopropiltri-
 85 toxissilano, γ -mercaptopropiltri-
 90 toxissilano.

triisopro-poxissilano e γ -mercapto-propiltributoxissilano; (mercaptoalquil) alquidialcoxissilanos tais como β -mercaptoetilmetildimetoxissilano, β -mercaptoetilmetildiétoxissilano, γ -mercaptopropilmetildimetoxissilano, γ -mercaptopropilmetildiétoxissilano, γ -mercaptopropilmetildipropoxissilano, β -mercaptopropilmetildiisopropóxissilano, γ -mercaptopropilmetildibutoxissilano, β -mercaptopropilmetildibutoxissilano, γ -mercaptopropiletildimetóxissilano, γ -mercaptopropiletildiétoxissilano, γ -mercaptopropiletildipropoxissilano, γ -mercaptopropiletildiisopropoxissilano e γ -mercaptopropil-etildibutoxissilano e os (mercaptoalquil) dialquil (mono)-alcoxissilanos correspondentes.

Exemplos de silanos hidroxila funcionais incluem hidroximetiltrialcóxi silanos que possuem a fórmula:



Em que R é um grupo alquila e n é pelo menos 1. O grupo alquila é de preferência um grupo alquila inferior que possui 1 a 6 átomos de carbono e de preferência 1 a 3 átomos de carbono. Particularmente úteis são os silanos em que o grupo alquila é metila ou etila, a saber, hidroximetiltriétoxissilano e hidroximetiltriétoxissilano quando n for fórmula III é igual a 1.

Os adesivos da presente invenção também podem compreender aditivos tais como pigmentos, cargas, plastificante, diluentes, antioxidantes, agentes de pegajosidade e similares. O pigmento, se desejado, é fornecido em uma quantidade suficiente para conferir a cor desejada ao adesivo. Exemplos de pigmentos incluem, sem limitação, cargas inorgânicas sólidas tais como negro de fumo, dióxido de titânio e similares e corantes orgânicos. Também são úteis cargas inorgânicas adicionais tais como trihidrato de alumínio, cristobalita, fibras de vidro, caulim, sílica precipitada ou esfumaçada, cobre, quartzo, volastonita, mica, hidróxido de magnésio, silicatos (por exemplo, feldspato), talco, níquel e carbonato de cálcio. Os óxidos de metal tais como o trihidrato de alumínio e o hidróxido de magnésio são particular-

mente úteis como retardadores de chama.

Uma ampla variedade de agentes de pegajosidade pode ser usada para melhorar a pegajosidade e o descascamento do adesivo. Estes incluem colofônios e derivados de colofônio inclusive colofônio ou materiais
5 que ocorrem naturalmente na resina oleosa de pinheiros, assim como derivados dos mesmos inclusive ésteres de colofônio, colofônios modificados tais como colofônios fracionados, hidrogenados, desidrogenados e polimerizados, ésteres de colofônio modificados e similares.

Também podem ser empregadas resinas terpênicas que são hidrocarbonetos de uma fórmula $C_{10}H_{16}$, que ocorrem na maioria dos óleos
10 essenciais e das resinas oleosas de plantas e das resinas terpênicas modificadas com fenol como alfa pineno, beta pineno, dipenteno, limoneno, mireceno, bornileno, camfeno e similares. Também podem ser usadas várias resinas de hidrocarbonetos alifáticos como Escorez 1304, fabricado por Exxon
15 Chemical Co. e resinas de hidrocarbonetos aromáticos baseadas em C_9 , C_5 , dicitopentadieno, cumarona, indeno, estireno, estirenos substituídos e derivados de estireno e similares.

Podem ser usadas resinas hidrogenadas e parcialmente hidrogenadas tais como Regalrez 1018, Regalrez 1033, Regalrez 1078, Regalrez
20 1094, Regalrez 1126, Regalrez 3102, Regalrez 6108, etc., produzidas pela Eastman Chemical Company. Várias resinas fenólicas de terpeno do tipo SP 560 e SP 553, fabricadas e comercializadas por Schenectady Chemical Inc., Nirez 1100, fabricada e comercializada por Reichold Chemical Inc. e Piccolyte S-100, fabricada e comercializada por Hercules Corporation, são agentes
25 de pegajosidade particularmente úteis para a presente invenção. Várias resinas alifáticas e aromáticas mistas, tal como Hercotex AD 1100, fabricado e comercializado por Hercules Corporation, podem ser usadas.

Embora as resinas descritas acima sejam bastante úteis para tornar pegajosos os copolímeros da presente invenção, a resina agente de
30 pegajosidade em particular, e/ou a quantidade selecionada para uma dada formulação pode depender do tipo de polímero acrílico que está sendo tornado pegajoso. Muitas resinas que são conhecidas na técnica anterior como

sendo úteis para tornar pegajosos os adesivos sensíveis à pressão à base de agente de pegajosidade acrílico que possam ser usados eficazmente na prática da presente invenção, embora o âmbito da invenção não esteja limitado apenas a tais resinas. As resinas descritas em Satas, Handbook of
 5 Pressure Sensitive Adhesive Technology, Von Nostrand Reinhold, Co., Cap. 20, páginas 527-584 (1989) (aqui incorporadas como referência) podiam ser usadas.

A quantidade de agente de pegajosidade usada na presente invenção depende do tipo de copolímero e do agente de pegajosidade usados.
 10 Tipicamente, as composições adesivas sensíveis à pressão preparadas de acordo com a presente invenção irá compreender desde 5 até aproximadamente 60% em peso total de um ou mais agentes de pegajosidade.

Em uma modalidade, o agente de pegajosidade tem um ponto de amolecimento com anel e bola de desde aproximadamente 100°C até
 15 aproximadamente 150°C. Em uma modalidade, o agente de pegajosidade compreende agente de pegajosidade terpeno fenólico que tem um ponto de amolecimento com anel e bola de desde aproximadamente 110°C até aproximadamente 120°C.

Em uma outra modalidade, a resina adicionada pode servir para
 20 uma dupla finalidade. Por exemplo, a resina tal como Wingstay L[®], um produto de reação butilado de para-cresol e dicitlopentadieno com um peso molecular médio de 650 produzido por Eliokem, pode servir tanto como um agente de pegajosidade como um antioxidante.

Em uma modalidade, um aditivo polimérico de baixo peso molecular é incorporado à composição adesiva. O aditivo polimérico é polimeri-
 25 zado partindo de monômeros selecionados entre acrilatos de C₁-C₂₀ alquila e de cicloalquila, metacrilatos de C₁-C₂₀ alquila e de cicloalquila, ácidos olefínicos polimerizáveis com radical livre e opcionalmente outros monômeros etilenicamente insaturados. Os acrilatos de alquila e de cicloalquila adequados
 30 incluem os vários ésteres de ácido acrílico tais como acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de n-propila, acrilato de isopropila, acrilato de n-butila, isoacrilato de butila, acrilato de t-butila, acrilato de isobornila, acrilato de pen-

tila, acrilato de hexila, acrilato de octila, acrilato de iso-octila, acrilato de nonila, acrilato de laurila, acrilato de estearila, acrilato de eicosila, acrilato de 2-etilhexila, acrilato de ciclohexila, acrilato de cicloheptila e similares e misturas dos mesmos. Os metacrilatos de alquila e de cicloalquila adequados incluem os ésteres de ácido metacrílico tais como metacrilato de metila, metacrilato de etila, metacrilato de propila, metacrilato de n-butila, metacrilato de t-butila, metacrilato de isobutila, metacrilato de pentila, metacrilato de hexila, metacrilato de ciclohexila, metacrilato de 2-etilhexila, metacrilato de isobornila, metacrilato de heptila, metacrilato de cicloheptila, metacrilato de octila, metacrilato de iso-octila, metacrilato de nonila, metacrilato de decila, metacrilato de laurila, metacrilato de eicosila e similares e misturas dos mesmos. Os ácidos olefínicos polimerizáveis com radical livre adequados incluem ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido crotônico, ácido itacônico, ácido 2-acriloxipropiônico e similares e misturas dos mesmos.

Várias quantidades de outros monômeros etilenicamente insaturados podem ser usadas opcionalmente contanto que o aditivo polimérico tenha um ponto de amolecimento acima de aproximadamente 40°C e um peso molecular médio em número menor do que aproximadamente 35.000. Os monômeros etilenicamente insaturados opcionais adequados para uso no aditivo polimérico incluem, por exemplo, estireno, alfa-metil estireno, vinil tolueno, acrilonitrila, metacrilonitrila, etileno, acetato de vinila, cloreto de vinila, cloreto de vinilideno, acrilamida, metacrilamida, 2-cianoacrilato de etila, 2-cianometacrilato de etila, dimetilaminometacrilato de etila, dimetilaminometacrilato de propila t-butilaminometacrilato de etila, acrilato de glicidila, metacrilato de glicidila, acrilato de benzila, metacrilato de benzila, acrilato de fenila, metacrilato de fenila e similares. A quantidade do aditivo polimérico usado pode estar na faixa de desde aproximadamente 1% até aproximadamente 55% em peso, baseado no peso total da composição adesiva. Tais aditivos de baixo peso molecular como descritos na Patente US N°. 4.912.169, cuja divulgação é aqui incorporada como referência.

O catalisador de polimerização pode ser, por exemplo, compostos orgânicos de estanho, complexos de metal, compostos de amina e ou-

5 tros compostos básicos, compostos orgânicos de fosfato e ácidos orgânicos. Exemplos dos compostos orgânicos de estanho incluem dilaurato de dibutil estanho, maleato de dibutil estanho, ftalato de dibutil estanho, octoalato estanoso, metóxido de dibutil estanho, diacetilacetato de dibutil estanho e diversatato de dibutil estanho. Exemplos de complexos de metal são compos-
 10 tos titanato tais como titanato de tetrabutila, titanato de tetraisopropila e tita- nato de tetraetanolamina; sais de metal de ácidos carboxílicos, tais como octoato de chumbo, naftoato de chumbo e naftoato de cobalto e complexos de acetilacetoato de metal tais como complexo de acetilacetoato de alumínio
 15 e complexo de acetilacetoato de vanádio. Os compostos de amina e outros compostos básicos incluem, por exemplo, aminissilanos tais como γ -aminopropil trimetoxissilano e γ -aminopropiltriethoxissilano; sais de amônio quaternário tais como cloreto de tetrametilamônio e cloreto de benzalcônio e aminas terciárias de cadeia reta ou cíclicas ou sais de amônio quaternário
 20 cada um contendo diversos átomos de nitrogênio. Os compostos orgânicos de fosfato incluem fosfato de monometila, fosfato de di-n-butila e fosfato de trifenila. Exemplos de catalisadores ácidos orgânicos incluem ácidos alquil sulfônicos tais como ácido metano sulfônico, ácidos aril sulfônicos tais como ácido p-tolueno sulfônico, ácido benzeno sulfônico, ácido estireno sulfônico e similares.

Exemplos

Os métodos do teste a seguir foram usados para avaliar as propriedades adesivas dos adesivos acrílicos.

MÉTODOS DE TESTE DE DESEMPENHO DE PSA

Teste	Condição
Descascamento 180°	a, b
Tempo de espera 15 Minutos	
Tempo de espera 24 Horas	
Tempo de espera 72 Horas	
Resistência ao Cisalhamento	c
Temp. de Falha de Adesão com Cisalhamento(SAFT)	d

Descascamento, amostra aplicada a um painel de aço inoxidável

	Teste	Condição
a)	com um cilindro de 2,27 k g de (5 libras) com 1 passagem em cada direção. Amostras condicionadas e testadas a 23°C. Descascamento, amostra aplicada a um polietileno de alta densida-	
b)	de com um cilindro de 2,27 k g de (5 libras) com 5 passagens em cada direção. Amostras condicionadas e testadas a 23°C. Cisalhamento: peso de 1 kg com uma sobreposição de	
c)	a 1,2 cm (1/2 de polegada) por 2,5 cm (1 polegada) por sobreposi- ção de 1 polegada. Amostra aplicada a um painel de aço inoxidável com um cilindro de 4,5 kg (10 libras) com 5 passagens em cada direção. Amostras condicionadas e testadas a 23°C. SAFT: peso de 1000 gramas, sobreposição de 2,5 cm por 2,5 cm (1	
d)	polegada por 1 polegada (155 g/cm ² (2,2 libras/polegada quadra- da). Amostra aplicada a um painel de aço inoxidável com um cilin- dro de 4,5 kg (10 libras) com 5 passagens em cada direção. Amos- tras condicionadas durante 1 hora a 23°C e 15 minutos a 40°C. Temperatura aumentada por 0,5°C/minuto até falha.	

Viscosidade no Estado Fundido vs. a Temperatura:

É usado um Buchi Rotavap R-200 para fornecer um copolímero livre de solvente por aquecimento do copolímero até 65°C e aplicando um vácuo até < 25 mbars. A viscosidade do fluxo no estado fundido é medida em um reômetro da TA Instrument AR 1000 configurado com um cone e um prendedor de placa. Este experimento é realizado com uma purga de temperatura iniciando a 25°C e terminando a 99,8°C. A taxa de elevação de Temperatura é ajustada a 1°C/minuto constante e uma taxa de cisalhamento (1/s) de 0,02864. O teste é projetado para a amostra 40 pontos do início até o final. Uma vez estabelecidos e calibrados os ajustes, uma quantidade de um quarto de tamanho de adesivo livre de solvente é colocada sobre a placa, centrada diretamente sob o adaptador de cone do AR 1000, O cone é então abaixado sobre o adesivo até um espaço de 1500 mm. Todo o adesivo restante que estiver fora da área de testagem é removido e então o teste está pronto para começar. As FIGs 1-6 são gráficos da viscosidade da mas-

sa fundida vs a temperatura para os exemplos 3, 5, 6, 8 e Exemplos Comparativos 10 e 12, respectivamente. (1 Pa.s = 1.000 centipoise.)

A invenção é ainda descrita com referência aos seguintes exemplos não limitativos.

5 Exemplo 1: Preparação de Polímero acrílico Segmentado que possui Funcionalidade Acrilamida Usando o Agente RAFT

Um copolímero acrílico com funcionalidades reativas posicionadas no segmento adjacente às extremidades da cadeia do polímero é preparado como a seguir. Em um reator de 500 ml equipado com uma camisa de aquecimento, agitador, condensador de refluxo, tanques de alimentação e entrada de nitrogênio gasoso são carregados 15,0 g de acetato de etila. Monômeros e agente Agente RAFT são adicionados nas quantidades a seguir para gerar o segmento adjacente às extremidades da cadeia do polímero.

23,32 g de acrilato de butila
 15 3,36 g de isobutoximetil acrilamida
 1,55 g de tritiocarbonato de dibenzila (Agente RAFT)

A carga do reator é aquecida até condições de refluxo (camisa do reator a 85°C) com uma purga de nitrogênio constante. Uma vez conseguido o refluxo do solvente, uma solução de iniciador de 0,146 g de 2, 2'-azo-bis (isobutironitrila) (AIBN, Vazo-64) e 5,0 g de acetona é adicionada ao reator. Depois de atingido um pico de temperatura de 80-85°C, as condições da reação são mantidas durante 30 minutos em cujo ponto > 80% dos monômeros são consumidos para gerar o segmento reativo de uma quantidade teórica de Mn de 5000 g/mol. Uma mistura de alimentação de reagente com uma purga com nitrogênio ativo de 102,51 g de acetato de etila, 11,39 g de acetona, 373,33 g de acrilato de butila e 0,03 g de Vazo-64 é adicionada durante um período de tempo de duas horas ao reator. Durante a alimentação de reagente em duas horas a temperatura da reação é mantida a 79-81°C. As condições da reação são mantidas durante 3 horas depois de completada a alimentação de reagente em cujo ponto > 97,0% dos monômeros são consumidos para gerar um segmento não reativo de Mn teórica de 70000 g/mol. A solução de polímero resultante é então resfriada até a temperatura ambi-

ente e descarregada do reator.

O polímero acrílico resultante contém 99,16% acrilato de butila e 0,84% de isobutoximetil acrilamida baseado em 100% em peso do polímero acrílico. O peso molecular (M_n) medido do polímero acrílico é de 62200 (determinado por cromatografia de permeação em gel em relação a padrões de poliestireno) e a polidispersidade é de 1,3.

É adicionado ácido metano sulfônico em uma quantidade de 0,1% baseado em sólidos ao polímero acrílico. A composição adesiva é seca a 130°C durante 15 minutos para garantir a reticulação completa do polímero acrílico.

Exemplo Comparativo 2: Preparação de Copolímero acrílico Desordenado que Possui Funcionalidade Acrílica

Um copolímero acrílico com funcionalidade reativa distribuída em todo o polímero é preparado como a seguir. Em um reator de 500 ml equipado com uma camisa de aquecimento, agitador, condensador de refluxo, tanques de alimentação e entrada de nitrogênio gasoso são carregados 15,0 g de acetato de etila. Monômeros e Agente RAFT são adicionados nas quantidades a seguir:

23,32 g de acrilato de butila
0,22 g de isobutoximetil acrilamida
1,55 g de tritiocarbonato de dibenzila (Agente RAFT)

A carga do reator é aquecida até condições de refluxo (camisa do reator a 85°C) com uma purga de nitrogênio constante. Uma vez conseguido o refluxo do solvente, uma solução de iniciador de 0,146 g de 2, 2'-azo-bis (isobutironitrila) (AIBN, Vazo-64) e 5,0 g de acetona é adicionada ao reator. Depois de ser alcançado um pico de temperatura de 80-85°C, as condições da reação são mantidas durante 30 minutos. Uma mistura de alimentação de reagente com uma purga com nitrogênio ativo de 102,51 g de acetato de etila, 11,39 g de acetona, 373,33 g de acrilato de butila, 3,14 g de isobutoximetil acrilamida e 0,03 g de Vazo-64 é adicionada durante um período de tempo de duas horas ao reator. Durante a alimentação de reagente em duas horas a temperatura da reação é mantida a 79-81°C. As condições

da reação são mantidas durante 3 horas depois de completada a alimentação de reagente. A solução de polímero resultante é então resfriada até a temperatura ambiente e descarregada do reator.

O polímero acrílico resultante contém 99,16% acrilato de butila e 0,84% de isobutoximetil acrilamida baseado em 100% em peso do polímero acrílico. O peso molecular medido (M_n) do polímero acrílico é de 62.200 (determinado por cromatografia de permeação em gel em relação a padrões de poliestireno) e a polidispersidade é de 1,3.

Ácido metano sulfônico em uma quantidade de 0,1% baseada em sólidos foi adicionado ao polímero acrílico. A composição adesiva é seca a 130°C durante 15 minutos para garantir a reticulação completa do polímero acrílico.

Resultados do Teste

Os adesivos do Exemplo 1 e do Exemplo Comparativo 2 são aplicados sobre 50 microns (2 mil) de tereftalato de polietileno a 58-62 gramas por metro quadrado (g/m^2) e secos a 130°C durante 15 minutos. Os resultados do teste são apresentados na Tabela 3 a seguir.

Exemplo 3: Preparação de Polímero acrílico Segmentado que Possui Funcionalidade Ácida Usando agente SFRP

Um copolímero acrílico com funcionalidades reativas posicionadas no segmento adjacente às extremidades da cadeia do polímero é preparado como a seguir. Em um reator de 2000 ml equipado com uma camisa de aquecimento, agitador, condensador de refluxo, tanques de alimentação e entrada de nitrogênio gasoso são carregados 302,33 g de acetato de butila. Monômeros e Agente SFRP são adicionados nas quantidades a seguir para gerar uma parte do segmento não reativo no centro da cadeia de polímero do modo reativo do polímero.

298,24 g de acrilato de n-hexila

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

A carga do reator é aquecida acima de 65°C (camisa do reator a 70°C) com uma purga de nitrogênio constante e mantida durante 30 minutos.

Depois da manutenção, a mistura da carga do reator é aquecida até 120°C (camisa do reator a 130°C). Depois de ser atingido um pico de temperatura de 120-125°C, as condições da reação são mantidas durante 30 minutos. Uma mistura de alimentação de reagente com uma purga com nitrogênio ativo de 129,49 g de acetato de etila e 718,67 g de acrilato de n-hexila é adicionada durante um período de tempo de noventa minutos ao reator. Durante a alimentação do reagente a temperatura da reação é mantida a 118-122°C. As condições da reação são mantidas depois de completada a alimentação de reagente até que seja conseguida uma conversão de 56% de acrilato de n-hexila. Isto serve para criar o restante do segmento não reativo no centro do polímero, o Mn total teórico do segmento não reativo é de 35.000 g/mol. Nesta ocasião, são adicionados 5,72 g de ácido metacrílico e são mantidas as condições da reação até que seja conseguida uma conversão de 80% de acrilato de n-hexila que cria um segmento reativo de Mn teórico = 7.500 g/mol. Isto cria um primeiro modo de polímero reativo de Mn teórico = 50.000 g/mol. A 80% de conversão são adicionados 6,72 g de n-dodecil mercáptan e são mantidas as condições da reação até seja conseguida uma conversão de acrilato de n-hexila acima de 98% para criar um modo de polímero não reativo de Mn teórico = 12.500 g/mol. A solução de polímero resultante é então resfriada até a temperatura ambiente e descarregada do reator.

O modo de polímero acrílico reativo resultante contém 99,30% de acrilato de n-hexila e 0,70% de ácido metacrílico baseado em 100% em peso do modo de polímero acrílico reativo. O modo de polímero acrílico não reativo resultante contém 100% de acrilato de n-hexila. O peso molecular medido (Mn) do polímero acrílico total é de 23.300 g/mol (determinado por cromatografia de permeação em gel em relação a padrões de poliestireno) e a polidispersidade é de 4,70.

Acetoacetato de alumínio em uma quantidade de 1,00% baseado em sólidos e 40% baseado em sólidos de resina fenólica de terpeno é adicionada ao polímero acrílico. A composição adesiva é seca a 90°C durante 20 minutos para garantir a reticulação completa do polímero acrílico.

TESTAGEM FÍSICA

Sólidos	83,23	15 minutos sob lâmpadas calibradas a 200°C
Viscosidade	18200 cps	Viscosímetro Brookfield RV Eixo #7@ 100Rpm 45,3% de torque
% Conversão	> 98,1%	cromatografia gasosa

Exemplo 4: Preparação de Polímero acrílico Segmentado que Possui Funcionalidade Ácida Usando agente SFRP

É preparado um polímero é substancialmente de acordo com o Exemplo 3, com a exceção de que na etapa de reticulação, são adicionados ao polímero acrílico 1,00% baseado em sólidos de aziridina trifuncional e 40% baseados em sólidos de resina fenólica de terpeno. A composição adesiva é seca a 90°C durante 20 minutos para garantir a reticulação completa do polímero acrílico.

Resultados do Teste

Os adesivos dos Exemplos 3 e 4 são aplicados sobre 50 microns (2 mil) de tereftalato de polietileno a 58-62 gramas por metro quadrado (g/m^2) e secos a 90°C durante 20 minutos. Os resultados do teste são apresentados na Tabela 3 a seguir.

Exemplo 5: Preparação de Polímero acrílico Segmentado que Possui Funcionalidade Ácida Usando agente SFRP

Um copolímero acrílico com funcionalidades reativas posicionadas no segmento adjacente às extremidades da cadeia do polímero é preparado como a seguir. Em um reator de 2000 ml equipado com uma camisa de aquecimento, agitador, condensador de refluxo, tanques de alimentação e entrada de nitrogênio gasoso são carregados 302,33 g de acetato de butila. Monômeros e Agente SFRP são adicionados nas quantidades a seguir para gerar uma parte do segmento não reativo no centro da cadeia de polímero do modo reativo do polímero.

298,24 g de acrilato de n-hexila

15,96 g de BlocBuilder[®] diacrilato de 1, 3-butanodiol funcionalizado (Agente SFRP)

A carga do reator é aquecida até acima de 65°C (camisa do reator a 70°C) com uma purga de nitrogênio constante e mantida durante 30 minutos. Depois da manutenção a mistura da carga do reator é aquecida até 120°C (camisa do reator a 130°C). Depois de ser atingido um pico de temperatura de 120-125°C, as condições da reação são mantidas durante 30 minutos. Uma mistura de alimentação de reagente com uma purga com nitrogênio ativo de 129,49 g de acetato de etila e 718,67 g de acrilato de n-hexila é adicionada durante um período de tempo de noventa minutos ao reator. Durante a alimentação do reagente, a temperatura da reação é mantida a 118-122°C.

São mantidas as condições da reação depois de completada a alimentação de reagente até que seja conseguida uma conversão de 56% de acrilato de n-hexila. Isto é para criar o restante do segmento não reativo no centro do polímero, o Mn teórico total do segmento não reativo é de 35.000 g/mol. Nesta ocasião, são adicionados 6,51 g de anidrido maléico e são mantidas as condições da reação até que seja conseguida uma conversão de 80% de acrilato de n-hexila criando um segmento reativo de Mn teórico = 7.500 g/mol. Isto cria um primeiro modo de polímero reativo de Mn teórico = 50.000 g/mol. A uma conversão de 80% são adicionados 6,72 g de n-dodecil mercáptan e são mantidas as condições da reação até que seja conseguida uma conversão de acrilato de n-hexila acima de 98% para criar um modo de polímero não reativo de Mn teórico = 12.500 g/mol. A solução de polímero resultante é então resfriada até a temperatura ambiente e descarregada do reator.

O modo de polímero acrílico reativo resultante contém 99,30% de acrilato de n-hexila e 0,70% de anidrido maléico baseado em 100% em peso do modo de polímero acrílico reativo. O modo de polímero acrílico não reativo resultante contém 100% de acrilato de n-hexila. O peso molecular medido (Mn) do polímero acrílico total é de 24.800 (determinado por cromatografia de permeação em gel em relação a padrões de poliestireno) e a polidispersidade é de 4,50.

Tyzor G DE BA em uma quantidade de 2,00% baseada em sólidos

dos e 40% de uma formulação de 100 partes de resina fenólica de terpeno é adicionado ao polímero acrílico. A composição adesiva é seca a 90°C durante 20 minutos para garantir a reticulação completa do polímero acrílico.

TESTAGEM FÍSICA

Sólidos	74,26%	15 minutos sob lâmpadas calibradas a 200°C
Viscosidade	5376 cps	Viscosímetro Brookfield RV Eixo #5@ 50Rpm 67,2% de torque
% Con- versão	> 98%	cromatografia gasosa

5 Resultados do Teste

O adesivo é aplicado sobre 50 microns (2 mils) de tereftalato de polietileno a 58-62 gramas por metro quadrado (g/m²) e seco a 90°C durante 20 minutos. Os resultados do teste são apresentados na Tabela 3 a seguir.

10 Exemplo 6: Preparação de Polímero acrílico Segmentado que possui Funcionalidade Silano Usando Agente RAFT

Um copolímero acrílico com funcionalidades reativas posicionadas no segmento adjacente às extremidades da cadeia do polímero é preparado como a seguir. Em um reator de 500 ml equipado com uma camisa de aquecimento, agitador, condensador de refluxo, tanques de alimentação e entrada de nitrogênio gasoso são carregados 28,13 g de acetato de etila. Monômeros e Agente RAFT são adicionados nas quantidades a seguir para gerar o segmento adjacente às extremidades da cadeia do polímero.

30,06 g de acrilato de 2-etilhexila

9,94 g de Metacroilóxi metil Trimetóxi Silano (Genosil XL-33 da
20 Wacker)

2,32 g de tritiocarbonato de dibenzila (DBTTC, Agente RAFT)

2,70 g de Ortoformiato de trimetila

A carga do reator é aquecida até as condições de refluxo (camisa do reator a 85°C) com uma purga de nitrogênio constante. Uma vez conseguido o refluxo do solvente, uma solução de iniciador de 0,087 g de 2, 2'-azo-bis (isobutironitrila) (AIBN, Vazo-64) e 9,38 g de acetona é adicionada

ao reator. Depois de se conseguir um sinal positivo de reação (pico de temperatura 74-78°C), as condições da reação são mantidas durante 60 minutos em cujo ponto > 60% dos monômeros são consumidos para gerar o segmento reativo de um Mn teórico de 2500 g/mol. É adicionada uma mistura de

5 alimentação de reagente com uma purga com nitrogênio ativo de 93 g de acetato de etila, 360 g de acrilato de 2-etilhexila e 0,087 g de Vazo-64 durante um período de tempo de duas e meia horas ao reator. Durante a alimentação do reagente, a temperatura da reação é mantida a 79-81°C. As condições da reação são mantidas durante 2 horas depois de completada a ali-

10 mentação de reagente em cujo ponto > 95,0% dos monômeros são consumidos para gerar um segmento não reativo de Mn teórica de 50000 g/mol. A solução de polímero resultante é então resfriada até a temperatura ambiente e descarregada do reator.

O polímero acrílico resultante contém 97,52% acrilato de 2-etilhexila e 2,48% de Genosil XL-33 baseado em 100% em peso do polímero acrílico. O peso molecular medido (Mn) do polímero acrílico é de 34.953 g/mol (determinado por cromatografia de permeação em gel em relação a

15 padrões de poliestireno) e a polidispersidade é de 1,77.

TESTAGEM FÍSICA

Sólidos	73,6 Tsc%	40 minutos em estufa a 120°C
Viscosidade	2848	Viscosímetro Brookfield RV Eixo #5@ 100Rpm 73,6% de torque
% Conversão	95,2%	cromatografia gasosa

20 Acetil acetato de dibutil estanho em uma quantidade de 0,5% baseado em sólidos é adicionado ao polímero acrílico. Slyvagum TR-105, uma resina de polietileno da Arizona Chemical, é adicionada em uma quantidade de 40% em peso baseado no peso total de polímero de sólidos. 5% baseados no peso total de polímero de metanol também são adicionados

25 para garantir a estabilidade do copolímero acrílico. A composição adesiva é seca a 140°C durante 10 minutos para garantir a reticulação completa do copolímero acrílico.

Resultados do Teste

O adesivo é aplicado sobre 50 microns (2 mils) de tereftalato de polietileno a 58-62 gramas por metro quadrado (g/m^2) e seco a 140°C durante 10 minutos. Os resultados do teste são apresentados na Tabela 2 a seguir.

5

Tabela 2

Teste	Ex. 6
(a) descascamento 180/ SS/ 15 minutos de espera libra/polegada (g/cm)	6,84 (1210) ¹
(a) descascamento 180/ SS/ 72 horas de espera libra/polegada (g/cm)	1235 (6,94) ¹
(b) descascamento 180/ HDPE/ 15 minutos de espera libra/polegada (g/cm)	6,44 (1146) ¹
(b) descascamento 180/ HDPE/ 72 horas de espera libra/polegada (g/cm)	6,69 (1190) ¹
(b) descascamento 180/ PP/ 15 minutos de espera libra/polegada (g/cm)	6,26 (1114) ¹
(b) descascamento 180/ PP/ 72 horas de espera libra/polegada (g/cm)	6,39 (1137) ¹
(c) Cisalhamento estático (min.)	(2640,2) ³
(d) SAFT ($^\circ\text{C}$)	88,0 ²

¹ transferência de adesivo

² falha do adesivo

³ falha coesiva

Exemplo 7: Preparação de Polímero acrílico Segmentado que possui Funcionalidade Silano Usando Agente RAFT (mediano funcional)

Um copolímero acrílico com funcionalidades reativas posicionadas no segmento no meio da cadeia de polímero é preparado como a seguir. Em um reator de 500 ml equipado com uma camisa de aquecimento, agitador, condensador de refluxo, tanques de alimentação e entrada de nitrogênio gasoso são carregados 56,25 g de acetato de etila. Monômeros e Agente RAFT são adicionados nas quantidades a seguir para gerar o segmento adjacente às extremidades da cadeia do polímero.

80 g de acrilato de 2-etilhexila
2,32 g de tritiocarbonato de dibenzila (Agente RAFT)

20

2,70 g de ortoformiato de trimetila

A carga do reator é aquecida até as condições de refluxo (camisa do reator a 85°C) com uma purga de nitrogênio constante. Uma vez conseguido o refluxo do solvente, uma solução de iniciador de 0,087 g de 2, 2'-

5 azo-bis (isobutironitrila) (AIBN, Vazo-64) e 10,0 g de acetona é adicionada ao reator. Depois de se conseguir um sinal positivo de reação (pico de temperatura 74-78°C), as condições da reação são mantidas durante 5 minutos em cujo ponto uma mistura de alimentação de reagente com uma purga com nitrogênio ativo de 55 g de acetato de etila, 310,08 g de acrilato de 2-

10 etilhexila e 0,087 g de Vazo-64 é adicionada durante um período de tempo de duas horas e meia ao reator. Durante as duas e meia horas de alimentação de reagente, a temperatura da reação é mantida a 79-81°C. 30 minutos depois de terminada a alimentação do reagente aproximadamente 90% do monômero são consumidos para gerar dois segmentos não reativos adjacentes às extremidades do polímero com peso molecular teórico médio em

15 números de 22.500 g/mol. 9,94 g de Metacroilóxi metil Trimetóxi Silano (Genosil XL-33 da Wacker) são então adicionados ao reator e a mistura é mantida a 79-81°C durante duas horas adicionais para gerar um segmento reativo no meio do polímero que possui um peso molecular teórico de 5000

20 g/mol. A solução de polímero resultante é então resfriada até a temperatura ambiente e descarregada do reator.

O polímero acrílico resultante contém 97,52% de acrilato de 2-etilhexila e 2,48% de Genosil XL-33 baseado em 100% em peso do polímero acrílico.

25

TESTAGEM FÍSICA

Sólidos	Tsc% 74,8	40 minutos em estufa a 120°C
Viscosidade	1792 cps	Viscosímetro Brookfield RV Eixo #4@ 50Rpm 45% de torque
% Conversão	96,8	cromatografia gasosa

0,5% baseado em sólidos de acetil acetato de dibutil estanho

é adicionado ao polímero acrílico. 40% de Slyvagum TR-105, uma resina de polietileno da Arizona Chemical, são adicionados baseados em sólidos. A composição adesiva é seca a 130°C durante 10 minutos para garantir a reticulação completa do copolímero acrílico.

5 **Resultados do Teste**

O adesivo é aplicado sobre 50 microns (2 mils) de tereftalato de polietileno a 58-62 gramas por metro quadrado (g/m^2) e seco a 130°C durante 10 minutos. Os re Resultados do teste são apresentados na Tabela 3 a seguir.

10 **Exemplo 8: Preparação de Polímero acrílico Segmentado que Possui Funcionalidade Ácida Usando agente SFRP**

Um copolímero acrílico com funcionalidades reativas posicionadas no segmento adjacente às extremidades da cadeia do polímero é preparado como a seguir. Em um reator de 2000 ml equipado com uma camisa de aquecimento, agitador, condensador de refluxo, tanques de alimentação e entrada de nitrogênio gasoso são carregados 308,97 g de acetato de butila. Monômeros e Agente SFRP são adicionados nas quantidades a seguir para gerar uma parte do segmento não reativo no centro da cadeia de polímero do modo reativo do polímero.

20 244,0 g de acrilato de n-butila
 61,0 g de acrilato de tert-butila
 7,83 g de BlocBuilder[®] diacrilato de 1, 3-butanodiol funcionalizado (Agente SFRP)

25 A carga do reator é aquecida até acima de 65°C (camisa do reator a 70°C) com uma purga de nitrogênio constante e mantida durante 30 minutos. Depois de manter a mistura da carga do reator esta é aquecida até 120°C (camisa do reator a 130°C). Depois de se conseguir um pico de temperatura de 120-125°C, as condições da reação são mantidas durante 30 minutos. Uma mistura de alimentação de reagente com uma purga com nitrogênio ativo de 132,42 g de acetato de etila, 587,97 g de acrilato de n-butila e 146.99 g de acrilato de tert-butila é adicionada durante um período de tempo de noventa minutos ao reator. Durante os noventa minutos de ali-

mentação de reagente a temperatura da reação é mantida a 118-122°C. São mantidas as condições da reação depois de completada a alimentação de reagente até que seja conseguida uma conversão de 55% de acrilato de n-butila e acrilato de tert-butila. Isto é para criar o restante do segmento não reativo no centro do polímero, o Mn total teórico do segmento não reativo é de 71.500 g/mol. Nesta ocasião, 5,61 g de ácido metacrílico são adicionados e são mantidas as condições da reação até que seja conseguida uma conversão de 70% de acrilato de n-butila e acrilato de tert-butila criando um segmento reativo de Mn teórico = 9.750 g/mol. Isto cria um primeiro modo de polímero reativo de Mn teórico = 91.000 g/mol. A 70% de conversão 1,96 g de n-dodecil mercáptan é adicionado e são mantidas as condições da reação até que seja conseguida uma conversão de acrilato de n-butila e acrilato de tert-butila acima de 98% para criar um modo de polímero não reativo de Mn teórico = 38.500 g/mol. A solução de polímero resultante é então resfriada até a temperatura ambiente e descarregada do reator.

O modo de polímero acrílico reativo resultante contém 79,39% acrilato de n-butila, 19,85% de acrilato de tert-butila e 0,76% de ácido metacrílico baseado em 100% em peso do modo de polímero acrílico reativo. O modo de polímero acrílico não reativo resultante contém 80,00% de acrilato de n-butila e 20,00% de acrilato de tert-butila. O peso molecular medido (Mn) do polímero acrílico total é de 33.700 (determinado por cromatografia de permeação em gel em relação a padrões de poliestireno) e a polidispersidade é de 4,32.

Acetoacetato de alumínio em uma quantidade de 1,0% baseado em sólidos e 20% baseado em resina fenólica de terpeno sólida é adicionado ao polímero acrílico. A composição adesiva é seca a 90°C durante 20 minutos para garantir a reticulação completa do polímero acrílico.

Exemplo 9:

Foi preparado um polímero acrílico substancialmente de acordo com o Exemplo 8, com a exceção de que 1,0% baseado em sólidos de aziridina trifuncional e 20% baseado em sólidos de resina fenólica de terpeno são adicionados ao polímero acrílico. A composição adesiva é seca a 90°C

durante 20 minutos para garantir a reticulação completa do polímero acrílico.

Resultados do Teste

Os adesivos de Exemplos 8 e 9 são aplicados sobre 50 microns (2 mils) de tereftalato de polietileno a 58-62 gramas por metro quadrado (g/m²) e secos a 90°C durante 20 minutos. The resultados do Teste são apresentados na Tabela 3 a seguir.

Exemplo Comparativo 10: Preparação de Polímero acrílico desordenado que contém Ácido metacrílico (com alto peso molecular)

Um copolímero acrílico com ácido metacrílico distribuído aleatoriamente através da cadeia principal do polímero é preparado como a seguir. Em um reator de 1500 ml equipado com uma camisa de aquecimento, agitador, condensador de refluxo, tanques de alimentação e entrada de nitrogênio gasoso são carregados 63,67 g de acetato de etila e 25,06 g de acetona. Monômeros são adicionados nas quantidades a seguir:

74,3 g de acrilato de butila
20,37 g de acrilato de tert-butila

A carga do reator é aquecida até condições de refluxo (camisa do reator a 85°C) com uma purga de nitrogênio constante. Uma vez conseguido o refluxo do solvente, uma solução de iniciador de 0,19 g de peróxido de benzoíla (Luperox A) e 4,24 g de acetato de etila é adicionada ao reator. Depois de se conseguir um pico de temperatura de 76-78°C, uma mistura de alimentação de reagente com uma purga com nitrogênio ativo de 381.99 g de acetato de etila, 364,9 g de acrilato de butila, 100,0 g de acrilato de tert-butila, 2,96 g de ácido metacrílico e 1,04 g de Luperox A é adicionada durante um período de tempo de três horas ao reator. Durante as três horas de alimentação de reagente a temperatura da reação é mantida sob condições de refluxo a 75-79°C. As condições da reação são mantidas durante 30 minutos depois de completada a alimentação de reagente. A mistura de 1,54 g de t-amil peróxi pivalato (Luperox 554) e 37,15 g de acetato de etila é adicionada ao reator durante 30 minutos. A reação é mantida sob condições de refluxo durante uma hora adicional em cujo ponto é diluída com 120 g de acetato de etila. A solução de polímero resultante é então resfriada até a

temperatura ambiente e descarregada do reator.

- O polímero acrílico resultante contém 77,93% de acrilato de butila, 21,36 de tert acrilato de butila e 0,526% de ácido metacrílico baseado em 100% em peso do polímero acrílico. O peso molecular (M_n) do polímero acrílico é de 73.200 g/mol (determinado por cromatografia de permeação em gel em relação a padrões de poliestireno) e a polidispersidade é de 4,9.

TESTAGEM FÍSICA

Sólidos	47,66 Tsc%	40 minutos em estufa a 120°C
Viscosidade	4750 cps	Viscosímetro Brookfield RV Eixo #3@ 12Rpm 73,6% de torque
% Conversão	99,0%	cromatografia gasosa

- No exemplo 10, 1,0% baseado em sólidos de acetoacetato de alumínio e 20% baseado em resina fenólica de terpeno sólida são adicionados ao polímero acrílico. A composição adesiva é seca a 90°C durante 20 minutos para garantir a reticulação completa do polímero acrílico.

Exemplo Comparativo 11:

- É preparado um polímero substancialmente de acordo com o Exemplo 10 com a exceção de que na etapa de reticulação, 1,0% baseado em sólidos de aziridina trifuncional e 20% baseado em sólidos resina fenólica de terpeno são adicionados ao polímero acrílico. A composição adesiva é seca a 90°C durante 20 minutos para garantir a reticulação completa do polímero acrílico.

Resultados do Teste

Os adesivos dos Exemplos Comparativos 10 e 11 são aplicados sobre 50 microns (2 mils) de tereftalato de polietileno a 58-62 gramas por metro quadrado (g/m^2) e secos a 90°C durante 20 minutos. Os resultados do teste são apresentados na Tabela 3 a seguir.

- Exemplo Comparativo 12: Preparação de Polímero acrílico desordenado que contém Ácido metacrílico (Versão com baixo peso molecular)**

copolímero acrílico com ácido metacrílico distribuído aleatoriamente através da cadeia principal do polímero é preparado como a seguir. Em um reator de 1500 ml equipado com uma camisa de aquecimento, agitador, condensador de refluxo, tanques de alimentação e entrada de nitrogênio gasoso são carregados 54,8 g de acetato de etila, 8,87 de isopropanol e 25,06 g de acetona. Monômeros são adicionados nas quantidades a seguir:

74,3 g de acrilato de butila

20,37 g de acrilato de tert-butila

A carga do reator é aquecida até condições de refluxo (camisa do reator a 85°C) com uma purga de nitrogênio constante. Uma vez conseguido o refluxo do solvente, uma solução de iniciador de 0,19 g de peróxido de benzoíla (Luperox A) e 4,24 g de acetato de etila é adicionada ao reator. Depois de se conseguir um pico de temperatura de 76-78°C, uma mistura de alimentação de reagente com uma purga com nitrogênio ativo de 286,3 g de acetato de etila, 31,8 g de isopropanol, 364,9 g de acrilato de butila, 100,0 g de acrilato de tert-butila, 2,96 g de ácido metacrílico e 1,04 g de Luperox A é adicionada durante um período de tempo de três horas ao reator. Durante as três horas de alimentação de reagente a temperatura da reação é mantida sob condições de refluxo a 75-79°C. As condições da reação são mantidas durante 30 minutos depois de completada a alimentação de reagente. A mistura de 1,54 g de t-amilperóxi pivalato (Luperox 554) e 37,15 g de acetato de etila é adicionada ao reator durante 30 minutos. A reação é mantida sob condições de refluxo durante uma hora adicional em cujo ponto é diluída com 120 g de acetato de etila. A solução de polímero resultante é então resfriada até a temperatura ambiente e descarregada do reator.

O polímero acrílico resultante contém 77,93% de acrilato de butila, 21,36 de acrilato de tert butila e 0,526% de ácido metacrílico baseado em 100% em peso do polímero acrílico. O peso molecular (M_n) do polímero acrílico é de 30.800 g/mol (determinado por cromatografia de permeação em gel em relação a padrões de poliestireno) e a polidispersidade é de 3,1. 210 g de polímeros sólidos a 100% foram então dissolvidos em 90 g de acetato de etila para fornecer uma solução acrílica.

TESTAGEM FÍSICA

Sólidos	52,8 Tsc%	40 minutos em estufa a 120°C
Viscosidade	590 cps	Viscosímetro Brookfield RV Eixo #5@ 100Rpm 73,6% de torque
% Conversão	98,0%	cromatografia gasosa

- Acetoacetato de alumínio em uma quantidade de 1,0% baseado em sólidos e 20% baseado em sólidos de resina fenólica de terpeno é adicionado ao polímero acrílico. A composição adesiva é seca a 90°C durante 20 minutos para garantir a reticulação completa do polímero acrílico.

Exemplo Comparativo 13:

- Um polímero acrílico foi preparado substancialmente de acordo com o Exemplo 12, com a exceção de que 1,0% baseado em sólidos de aziridina trifuncional e 20% baseado em sólidos de resina fenólica de terpeno são adicionados ao polímero acrílico. A composição adesiva é seca a 90°C durante 20 minutos para garantir a reticulação completa do polímero acrílico.

Resultados do Teste

- Os adesivos dos Exemplos Comparativos 12 e 13 são aplicados sobre 50 microns (2 mils) de tereftalato de polietileno a 58-62 gramas por metro quadrado (g/m^2) e secos a 90°C durante 20 minutos. Os resultados do teste são apresentados na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3

Exemplo	Descascamento 180 SS15 minutos/kg/ Minuto (libras/minuto)	Descascamento 180 SS 24 H /kg/minuto (libras/minuto)	Descascamento 180 HDPE 15 minutos/ kg/minuto (libras/minuto)	Descascamento 180 HDPE 24 H /kg/minuto (libras/minuto)	Cisalhamento Estático (min.)	SAFT (°C)
1	1,54 (3,67)	1,65 (3,68)	0,25 (0,56)	0,33 (0,74)	644,4	148,6 ²
Comp. 2	0,80 (1,78)	0,80 (1,79)	0,017 (0,16)	0,11 (0,24)	4266,7 ¹	195,7 ³
3	2,87 (6,39) ¹	2,87 (6,38) ¹	2,72 (6,04) ¹	2,56 (5,68) ¹	50,6 ³	46,3 ³
4	2,86 (6,36) ¹	2,85 (6,33) ¹	1,68 (3,73)	3,46 (1,54)	2087,1 ²	144,3 ¹
5	2,75 (6,12) ¹	2,72 (6,04) ¹	2,58 (5,74) ¹	2,56 (5,70) ¹	3,60 ³	-
6	3,10 (6,84) ¹	-	2,90 (6,44) ¹	-	2640,2 ³	88,0 ²
7	0,50 (1,12)	0,51 (1,14)	0,37 (0,82)	0,45 (1,00)	2,3	40
8	2,18 (4,84)	2,40 (5,33)	0,71 (1,58)	0,74 (1,65)	5722,2 ³	151,0
9	2,41 (5,36)	2,44 (5,43)	0,82 (1,83)	0,81 (1,81)	10000 ²	200,0
Comp.10	1,92 (4,26)	2,41 (5,35)	0,70 (1,55)	0,68 (1,52)	4182,87 ³	136,63 ³
Comp.11	2,02 (4,50)	2,56 (5,70)	0,90 (2,01)	0,88 (1,96)	10000 ²	200
Comp.12	(3,27) 7,26 ¹	3,35 (7,44) ¹	0,94 (2,08)	1,01 (2,25)	55,87 ³	51,7 ³
Comp.13	(4,07) 9,04 ¹	3,94 (8,75) ¹	1,22 (2,72)	1,19 (2,64)	8010,2 ²	197,4 ¹

¹transferência de adesivo²falha do adesivo³falha coesiva

Exemplo 14: Preparação de Polímero acrílico Segmentado que Possui Funcionalidade Ácida Usando agente SFRP

Um copolímero acrílico com funcionalidade reativa posicionada no segmento adjacente à extremidade da cadeia do polímero é preparada como a seguir. Em um reator de 500 ml equipado com uma camisa de aquecimento, agitador, condensador de refluxo, tanques de alimentação e entrada de nitrogênio gasoso são carregados 52,9 g de acetato de butila. Monômeros e Agente SFRP são adicionados nas quantidades a seguir para gerar o segmento reativo adjacente ao modo de polímero não reativo.

- 10 14,20 g de acrilato de n-butila
- 1,09 g de Ácido acrílico
- 22,21 g de Acrilato de tert. butila
- 1,50 g de BlocBuilder (Agente SFRP)

- A carga do reator é aquecida até acima de 35°C (camisa do reator a 45°C) com uma purga de nitrogênio constante e mantida durante 30 minutos. Depois da manutenção, a mistura da carga do reator é aquecida até acima de 65°C (camisa do reator a 75°C) e mantida durante 30 min. Depois da segunda manutenção, a mistura da carga do reator é aquecida até acima de 120°C (camisa do reator a 130°C). Uma vez atingida a temperatura
- 20 de 110°C na carga do reator, é ajustado $T = 0$. A $T = 15$ minutos, é retirada uma amostra para Análise em Cromatografia gasosa para controle da conversão do monômero. Depois de confirmada a conversão do monômero (em aproximadamente 30 minutos, $T = 45$), uma mistura de alimentação de reagente com uma purga com nitrogênio ativo de 79,36 g de acetato de butila,
- 25 127,82 g de Acrilato de n-butila e 199,93 g de acrilato de tert. butila é adicionada durante um período de tempo de noventa minutos ao reator. Durante a alimentação do reagente a temperatura da reação é mantida a 118-122°C. São mantidas as condições da reação depois de completada a alimentação de reagente até que seja conseguida uma conversão de 80% de acrilato de
- 30 n-butila. Isto é para criar um segmento não reativo adjacente a uma composição gradiente de segmento terminal funcional. Isto cria um primeiro modo de polímero reativo de M_n teórico = 75.000 g/mol. A 80% de conversão é

adicionado 0,77 g de n-dodecil mercáptan e são mantidas as condições da reação até acima de 98% de conversão conseguidas para criar um modo de polímero não reativo de M_n teórico = 19.000 g/mol. A solução de polímero resultante é então resfriada até à temperatura ambiente e descarregada do reator.

O primeiro modo de polímero acrílico reativo resultante contém 38,88% de acrilato de n-butila, 60,82% de Acrilato de tert. butila e 0,30% de ácido acrílico baseados em 100% em peso do modo de polímero acrílico reativo. O segundo modo de polímero reativo resultante contém as mesmas percentagens em peso. O peso molecular medido (M_n) do polímero acrílico total é de 52,158 g/mol (determinado por cromatografia de permeação em gel em relação a padrões de poliestireno) e a polidispersidade é de 1,42.

TESTAGEM FÍSICA (EX. 14)

Sólidos	72,69%	30 minutos em estufa a 140°C
Viscosidade	16780 cps	Viscosímetro Brookfield RV Eixo #5@20 Rpm 84,0% de torque
% de Conversão	> 98,1%	cromatografia gasosa

Acetoacetato de alumínio em uma quantidade de 0,45% baseado em sólidos foi adicionado ao polímero acrílico. A composição adesiva é seca ao ar durante 5 minutos e então a 140°C durante 10 minutos para garantir a reticulação completa do polímero acrílico.

Exemplo 14A: Preparação de Polímero acrílico Segmentado que Possui Funcionalidade Ácida Usando agente SFRP

Foi preparado um polímero substancialmente de acordo com o Exemplo 14, com a exceção de que na etapa de reticulação, 0,45% baseado em sólidos de aziridina trifuncional foi adicionado ao polímero acrílico. A composição adesiva é seca ao ar durante 5 minutos e então a 140°C durante 10 minutos para garantir a reticulação completa do polímero acrílico.

Resultados do Teste

Os adesivos são aplicados sobre 50 microns (2 mils) de terefta-

lato de polietileno a 58-62 gramas por metro quadrado (g/m^2) e seca ao ar durante 5 minutos e então a 140°C durante 10 minutos. Os resultados do teste são apresentados a seguir na Tabela 4.

Tabela 4

Teste	Ex. 14	Ex. 14A
(a) descascamento 180 para aço inoxidável 15 minutos de espera g/cm	3,78 zip / tr	4,79
(a) descascamento 180 para aço inoxidável 24 horas de espera g/cm	4,85	6,75
(b) descascamento 180 para HDPE 15 minutos de espera g/cm	0,1 zip	0,25 zip
(b) descascamento 180 para HDPE 24 horas de espera g/cm	0,1 zip	0,25 zip
(c) Cisalhamento estático $\frac{1}{2}$ X1 X1kg de aço inoxidável (min.)	2745,9 divisão	10000
(d) SAFT 155 g/cm^2 (a 2,2 libras/polegada quadrada) ($^\circ\text{C}$)	72,5	200

5 **Exemplo 15: Preparação de Polímero acrílico Segmentado que Possui Funcionalidade Ácida Usando agente SFRP**

Um copolímero acrílico com funcionalidade reativa posicionado no segmento adjacente à cadeia do polímero é preparado como a seguir. Em um reator de 500 ml equipado com uma camisa de aquecimento, agitador, condensador de refluxo, tanques de alimentação e entrada de nitrogênio gasoso são carregados 86,12 g de acetato de butila. Monômeros e Agente SFRP são adicionados nas quantidades a seguir para gerar o segmento reativo adjacente ao modo de polímero não reativo.

- 37,23 g de acrilato de n-butila
- 15 1,73 g de Ácido acrílico
- 4,44 g de n,n Dimetil Acrilamida
- 46,53 g de Acrilato de tert. Butila
- 1,42 g de BlocBuilder (Agente SFRP)

A carga do reator é aquecida até acima de 35°C (camisa do reator a 45°C) com uma purga de nitrogênio constante e mantida durante 30 minutos. Depois da manutenção, a mistura da carga do reator é aquecida até acima de 65°C (camisa do reator a 75°C) e mantida durante 30 min. Depois da segunda manutenção, a mistura da carga do reator é aquecida até acima de 120°C (camisa do reator a 130°C). Uma vez que a carga do reator atingiu uma temperatura de 110°C, $T = 0$ é ajustada. A $T = 15$ minutos, é retirada uma amostra para Análise em Cromatografia gasosa para o controle da conversão do monômero. Depois de confirmada a conversão do monômero (em aproximadamente 30 minutos, $T = 45$), uma mistura de alimentação de reagente com uma purga com nitrogênio ativo de 60,79 g de Acetato de Butila, 109,56 g de acrilato de n-butila, 136,94 g de Acrilato de tert. butila e 13,04 g de n,n Dimetil Acrilamida é adicionada durante um período de tempo de noventa minutos ao reator. Durante a alimentação do reagente a temperatura da reação é mantida a 118-122°C. São mantidas as condições da reação depois de completada a alimentação de reagente até que seja conseguida uma conversão de 80% de acrilato de n-butila é. Isto é para criar um segmento não reativo adjacente a uma composição gradiente de segmento terminal funcional. Isto cria um primeiro modo de polímero reativo de M_n teórico = 75.000 g/mol. A 80% de conversão 0,77 g de n-dodecil mercáptan é adicionado e são mantidas as condições da reação até ser conseguida uma conversão acima de 98% para criar um modo de polímero não reativo de M_n teórico = 19.000 g/mol. A solução de polímero resultante é então resfriada até à temperatura ambiente e descarregada do reator.

O primeiro modo de polímero acrílico reativo resultante contém 42,00% de acrilato de n-butila , 52,50% de Acrilato de tert. butila, 5,00% de n, n Dimetil Acrilamida e 0,5% de ácido acrílico baseado em 100% em peso do modo de polímero acrílico reativo. O segundo modo de polímero reativo resultante contém as mesmas percentagens em peso. O peso molecular medido (M_n) do polímero acrílico total é de 20.860 g/mol (determinado por cromatografia de permeação em gel em relação a padrões de poliestireno) e a polidispersidade é de 3,5.

TESTAGEM FÍSICA (EX. 15)

Sólidos	72,77%	30 minutos em estufa a 140°C
Viscosidade	36200 cps	Viscosímetro Brookfield RV Eixo #6@20 Rpm 72,3% de torque
% Conversão	> 98,1%	Cromatografia gasosa

Acetoacetato de alumínio em uma quantidade de 0,77% baseado em sólidos foi adicionado ao polímero acrílico. A composição adesiva é seca ao ar durante 5 minutos e então a 140°C durante 10 minutos para garantir a reticulação completa do polímero acrílico.

Resultados do Teste

Os adesivos são aplicados sobre 50 microns (2 mils) de tereftalato de polietileno a 58-62 gramas por metro quadrado (g/m²) e secos ao ar durante 5 minutos e então a 140°C durante 10 minutos. Os resultados do teste são apresentados a seguir na Tabela 5.

Tabela 5

Teste	Ex. 15
(a) descascamento 180 para aço inoxidável 15 minutos de espera g/cm	4,84
(a) descascamento 180 para aço inoxidável 24 horas de espera g/cm	5,65
(b) descascamento 180 para HDPE 15 minutos de espera g/cm	,05
(b) descascamento 180 para HDPE 24 horas de espera g/cm	N/A
(c) Cisalhamento estático ½ X1 X 1 kg de aço inoxidável (min.)	10.000
(d) SAFT 155 g/cm ² (a 2,2 libras/polegada quadrada) (°C)	N/A

Exemplo 16: Preparação de Polímero acrílico Segmentado que Possui Funcionalidade Ácida Usando agente SFRP

Um copolímero acrílico com funcionalidade reativa posicionada no segmento adjacente ao terminal da cadeia do polímero é preparado como

a seguir. Em um reator de 500 ml equipado com uma camisa de aquecimento, agitador, condensador de refluxo, tanques de alimentação e entrada de nitrogênio gasoso são carregados 93,88 g de acetato de butila. Monômeros e Agente SFRP são adicionados nas quantidades a seguir para gerar o

5 segmento reativo adjacente ao modo de polímero não reativo.

68,54 g de acrilato de n-butila

9,39 g de Acrilato de isobornila

1,74 g de Ácido acrílico

6,57 g de n,n Dimetil Acrilamida

10 9,39 g de tert. Acrilato de butila

1,53 g de BlocBuilder (Agente SFRP)

A carga do reator é aquecida até acima de 35°C (camisa do reator a 45°C) com uma purga de nitrogênio constante e mantida durante 30 minutos. Depois da manutenção, a mistura da carga do reator é aquecida

15 até acima de 65°C (camisa do reator a 75°C) e mantida durante 30 min. depois da segunda manutenção, a mistura da carga do reator é aquecida até acima de 120°C (camisa do reator a 130°C). Logo que a carga do reator atinge uma temperatura de 110°C, T = 0 é ajustado. A T = 15 minutos, é retirada uma amostra para Análise em Cromatografia gasosa para o controle da

20 conversão do monômero. Depois que é confirmada a conversão do monômero (em aproximadamente 30 minutos, T = 45), uma mistura de alimentação de reagente com uma purga com nitrogênio ativo de 31,29 g de Acetato de Butila, 205,6 g de acrilato de n-butila, 28,17 g de Acrilato de tert. butila, 19,72 g de n,n Dimetil Acrilamida e 28,17 g de Acrilato de isobornila é adicionada

25 durante um período de tempo de noventa minutos ao reator. Durante a alimentação do reagente a temperatura da reação é mantida a 118-122°C. São mantidas as condições da reação depois de completada a alimentação de reagente até que seja conseguida uma conversão de 80% de acrilato de n-butila. Isto é para criar um segmento não reativo adjacente a uma composição

30 gradiente de segmento terminal funcional. Isto cria um primeiro modo de polímero reativo de Mn teórico = 75.000 g/mol. A 80% de conversão 0,81 g de n-dodecil mercáptan é adicionado e são mantidas as condições da rea-

ção durante 30 minutos. Depois desta manutenção, 0,29 g de Ácido acrílico é adicionado e são mantidas as condições da reação até que seja conseguida uma conversão de acrilato de n-butila acima de 98% para criar um modo de polímero reativo de M_n teórico = 19.000 g/mol. A solução de polímero resultante é então resfriada até a temperatura ambiente e descarregada do reator.

O primeiro modo de polímero acrílico reativo resultante contém 72,66% de acrilato de n-butila, 9,96% de Acrilato de isobornila, 9,96% de Acrilato de tert. butila, 6,97% de n,n Dimetil Acrilamida e 0,46% de ácido acrílico baseado em 100% em peso do modo de polímero acrílico reativo. O segundo modo de polímero reativo resultante contém 72,94% de acrilato de n-butila, 9,99% de Acrilato de isobornila, 9,99% de Acrilato de tert. butila, 6,99% de n,n Dimetil Acrilamida e 0,08% de ácido acrílico baseado em 100% em peso do modo de polímero acrílico reativo. O peso molecular medido (M_n) do polímero acrílico total é de 21.700 g/mol (determinado por cromatografia de permeação em gel em relação a padrões de poliestireno) e a polidispersidade é de 3,8.

TESTAGEM FÍSICA (EX. 16)

Sólidos	78,32%	30 minutos em estufa a 140°C
Viscosidade	57900 cps	Viscosímetro Brookfield RV Eixo #6@10 Rpm 58% de torque
% de Conversão	> 98,1%	cromatografia gasosa

Acetoacetato de alumínio em uma quantidade de 0,80% baseado em sólidos e foi adicionado ao polímero acrílico. A composição adesiva é seca ao ar durante 5 minutos e então a 140°C durante 10 minutos para garantir a reticulação completa do polímero acrílico.

Exemplo 16A: Preparação de Polímero acrílico Segmentado que Possui Funcionalidade Ácida Usando agente SFRP

Foi preparado um polímero substancialmente de acordo com o Exemplo 16, com a exceção de que na etapa de reticulação, 0,57% baseado

em sólidos de aziridina trifuncional foi adicionado ao polímero acrílico. A composição adesiva é seca ao ar durante 5 minutos e então a 140°C durante 10 minutos para garantir a reticulação completa do polímero acrílico.

Resultados do Teste

- 5 Os adesivos são aplicados sobre 50 microns (2 mils) de tereftalato de polietileno a 58-62 gramas por metro quadrado (g/m^2) e seca ao ar durante 5 minutos e então a 140°C durante 10 minutos. Os resultados do teste são apresentados a seguir na Tabela 6.

Tabela 6

Teste	Ex. 16	Ex. 16A
(a) descascamento 180 para aço inoxidável 15 minutos de espera g/cm	4,1	4,37
(a) descascamento 180 para aço inoxidável 24 horas de espera g/cm	7,15 split tr	4,63
(b) descascamento 180 para HDPE 15 minutos de espera g/cm	0,59	1,19
(b) descascamento 180 para HDPE 24 horas de espera g/cm	0,68	1,19
(c) Cisalhamento estático ½ X1 X1k g aço inoxidável (min,)	474,4 split	10000
(d) SAFT 155 g/cm^2 (a 2,2 libras/polegada quadrada) (°C)	N/A	200

10 Exemplo 17: Preparação de Polímero acrílico Segmentado que Possui Funcionalidade Ácida Usando agente SFRP

- 15 Um copolímero acrílico com funcionalidade reativa posicionado no segmento adjacente ao terminal da cadeia do polímero é preparado como a seguir. Em um reator de 500 ml equipado com uma camisa de aquecimento, agitador, condensador de refluxo, tanques de alimentação e entrada de nitrogênio gasoso são carregados 37,5 g de acetato de butila. Monômeros e Agente SFRP são adicionados nas quantidades a seguir para gerar o segmento reativo adjacente ao modo de polímero não reativo.

17,21 g de acrilato de n-butila

4,63 g de Acrilato de isobornila

1,53 g de Ácido acrílico

1,63 g de BlocBuilder (Agente SFRP)

- 5 A carga do reator é aquecida até acima de 35°C (camisa do reator a 45°C) com uma purga de nitrogênio constante e mantida durante 30 minutos. Depois da manutenção, a mistura da carga do reator é aquecida até acima de 65°C (camisa do reator a 75°C) e mantida durante 30 min. Depois da segunda manutenção, a mistura da carga do reator é aquecida até
- 10 acima de 120°C (camisa do reator a 130°C). Logo que a carga do reator atingir uma temperatura de 110°C, T = 0 é ajustado. A T = 15 minutos, é retirada uma amostra para Análise em Cromatografia Gasosa para o controle da conversão do monômero. Após confirmada a conversão do monômero (em aproximadamente 30 minutos, T = 45), uma mistura de alimentação de re-
- 15 gente com uma purga com nitrogênio ativo de 62,5 g de Acetato de Butila, 284,17 g de acrilato de n-butila e 89,67 g de Acrilato de isobornila é adicionada durante um período de tempo de cento e oitenta minutos ao reator. Durante a alimentação do reagente a temperatura da reação é mantida a 118-122°C. São mantidas as condições da reação depois de completada a ali-
- 20 mentação de reagente até que seja conseguida uma conversão de 80% de acrilato de n-butila . Isto é para criar um segmento não reativo adjacente a uma composição gradiente de segmento terminal funcional. Isto cria um primeiro modo de polímero reativo de Mn teórico = 75.000 g/mol. A 80% de conversão 0,86 g de n-dodecil mercáptan é adicionado e são mantidas as
- 25 condições da reação durante 30 minutos. depois desta manutenção, 0,31 g de Ácido acrílico é adicionadoa e são mantidas as condições da reação até que seja conseguida uma conversão de acrilato de n-butila acima de 98% para criar um modo de polímero reativo de Mn teórico = 19.000/mol. A solução de polímero resultante é então resfriada até a temperatura ambiente e
- 30 descarregada do reator.

O primeiro modo de polímero acrílico reativo resultante contém 75,87% acrilato de n-butila , 23,74% Acrilato de isobornila e 0,39% ácido a-

crílico baseado em 100% em peso do modo de polímero acrílico reativo. O segundo modo de polímero reativo resultante contém 76,11% acrilato de n-butila, 23,81% Acrilato de isobornila e 0,08% ácido acrílico baseado em 100% em peso do modo de polímero acrílico reativo. O peso molecular medido (Mn) do polímero acrílico total é de 27.200 g/mol (determinado por cromatografia de permeação em gel em relação a padrões de poliestireno) e a polidispersidade é de 3,5.

TESTAGEM FÍSICA (EX. 17)

Sólidos	80,4%	30 minutos em estufa a 140°C
Viscosidade	78800 cps	Viscosímetro Brookfield RV Eixo #6@10 Rpm 80% de torque
% Conversão	> 98,1%	cromatografia gasosa

Acetoacetato de alumínio em uma quantidade de 0,70% baseado em sólidos e foi adicionado ao polímero acrílico. A composição adesiva é seca ao ar durante 5 minutos e então a 140°C durante 10 minutos para garantir a reticulação completa do polímero acrílico.

Exemplo 17A: Preparação de Polímero acrílico Segmentado que Possui Funcionalidade Ácida Usando agente SFRP

Foi preparado um polímero substancialmente de acordo com Exemplo 17, com a exceção de que na etapa de reticulação, 0,41% baseado em sólidos de aziridina trifuncional foi adicionado ao polímero acrílico. A composição adesiva é seca ao ar durante 5 minutos e então a 140°C durante 10 minutos para garantir a reticulação completa do polímero acrílico.

Resultados do Teste

Os adesivos são aplicados sobre 50 microns (2 mils) de tereftalato de polietileno a 58-62 gramas por metro quadrado (g/m²) e seco ao ar durante 5 minutos e então a 140°C durante 10 minutos. Os resultados do teste são apresentados a seguir na Tabela 7.

Tabela 7

Teste	Ex. 17	Ex. 17A
(a) descascamento 180 para aço inoxidável 15 minutos de espera g/cm	3,96	5,37
(a) descascamento 180 para aço inoxidável 24 horas de espera g/cm	6,87 split tr	5,72
(b) descascamento 180 para HDPE 15 minutos de espera g/cm	,95	1,67
(b) descascamento 180 para HDPE 24 horas de espera g/cm	1,04	1,54
(c) Cisalhamento estático ½ X1 X1kg aço inoxidável (min.)	268,4	2654,5
(d) SAFT 155 g/cm ² (a 2,2 libras/polegada quadrada) (°C)	N/A	N/A

Exemplo 18: Preparação de Polímero acrílico Segmentado que Possui Funcionalidade de Ácido Metacrílico Usando agente RAFT

Um copolímero acrílico com funcionalidades reativas posicionadas no segmento adjacente às extremidades da cadeia do polímero é preparado como a seguir. Em um reator de 500 ml equipado com uma camisa de aquecimento, agitador, condensador de refluxo, tanques de alimentação e entrada de nitrogênio gasoso são carregados 23,21 g de acetato de etila. Monômeros e Agente RAFT são adicionados nas quantidades a seguir para gerar o segmento adjacente às extremidades da cadeia do polímero.

22,75 g de acrilato de 2-etil hexila

12,25 g de Acrilato de isobornila

0,68 g de tritiocarbonato de dibenzila (Agente RAFT)

1,61 g de ácido metacrílico

A carga do reator é aquecida até condições de refluxo (camisa do reator a 85°C) com uma purga de nitrogênio constante. Uma vez conseguido o refluxo do solvente, uma solução de iniciador de 0,038 g de 2, 2'-azo-bis (isobutironitrila) (AIBN, Vazo-64) e 7,25 g de acetona é adicionada

ao reator. Depois de atingida uma faixa de pico de temperatura de 75-80°C, as condições da reação são mantidas durante 60 minutos em cujo ponto > 50% dos monômeros são consumidos para gerar segmentos reativos que fornecem um Mn teórico de 7500 g/mol cada. Uma mistura de alimentação de reagente com uma purga com nitrogênio ativo de 90,0 g de acetato de etila, 204,75 g de acrilato de 2-etilhexila, 110,25 g de acrilato de isobornila e 0,04 g de Vazo-64 é adicionada durante um período de tempo de duas horas e meia ao reator. Durante a alimentação do reagente, a temperatura da reação é mantida a 79-81°C. As condições da reação são mantidas durante 90 minutos depois de completada a alimentação de reagente em cujo ponto > 90,0% dos monômeros são consumidos. Uma solução de acabamento é alimentada à caldeira consistindo de 0,19 g de peróxi pivalato de tert amila e 30 g de acetato de etila para consumir todos os monômeros restantes para fornecer um segmento não reativo de Mn teórica de 135000 g/mol. A solução de polímero resultante é então resfriada até a temperatura ambiente e descarregada do reator.

O copolímero acrílico resultante contém 65% acrilato de 2-etilhexila e 35% acrilato de isobornila baseado em 100% em peso do copolímero acrílico. O peso molecular medido (Mn) do copolímero acrílico é de 54600 (determinado por cromatografia de permeação em gel em relação a padrões de poliestireno) e a polidispersidade é de 1,6.

Propriedades Físicas

Teor total de sólidos - 71,8% 40 minutos @ 135°C

Viscosidade - 8680 centipoise Eixo # 5 @ 20RPMs Brookfield

25 RVT

Residual 2-EHA - 0,58% = 98,7% convertidos

100% baseado em moles de ácido metacrílico foram direcionados para reticulação usando um reticulante Aziridina trifuncional em equivalência molar igual. A composição adesiva é seca a temperatura ambiente durante 5 minutos, então colocada em uma estufa durante 10 minutos a 130°C.

Resultados do Teste

O adesivo é aplicado sobre 50 microns (2 mils) de tereftalato de polietileno a 58-62 gramas por metro quadrado (g/m^2) e seco a 130°C durante 10 minutos. Os resultados são apresentados a seguir na Tabela 8.

5

Tabela 8

Teste	Ex. 18
(a) descascamento 180 para aço inoxidável 15 minutos de espera g/cm	8,25 coesivo
(a) descascamento 180 para aço inoxidável 24 horas de espera g/cm	8,61 coesivo
(a) descascamento 180 para aço inoxidável 72 horas de espera g/cm	8,68 coesivo
(a) descascamento 180 para polietileno de alta densidade 72 horas de espera g/cm	3,04
(a) descascamento 180 para polipropileno 72 horas de espera g/cm	5,47 zip, coesivo
(e) Cisalhamento estático $\frac{1}{2} \times 1 \times 1 \text{kg}$ aço inoxidável (min.)	5843,7 coesivo
(g) SAFT 155 g/cm^2 (a 2,2 libras/polegada quadrada) ($^\circ\text{C}$)	94,6C coesivo

Exemplo 19: Preparação de Polímero acrílico Segmentado que Possui Funcionalidade de Ácido Metacrílico Usando agente RAFT

Um copolímero acrílico com funcionalidades reativas posicionadas no segmento adjacente às extremidades da cadeia do polímero e nela toda é preparado como a seguir. Em um reator de 500 ml equipado com uma camisa de aquecimento, agitador, condensador de refluxo, tanques de alimentação e entrada de nitrogênio gasoso são carregados 24,0 g de acetato de etila. Monômeros e Agente RAFT são adicionados nas quantidades a seguir para gerar o segmento adjacente às extremidades da cadeia do polímero.

15

- 17,85 g de acrilato de 2-etilhexila
- 15,75 g de Acrilato de butila,
- 68 g de tritiocarbonato de dibenzila (Agente RAFT)
- 1,16 g de Trimetóxi propil silano (funcionalidade silano)
- 5 2,50 g de Carbomato alquil trimetóxi silano (estabilizador de silano, XL-65))

A carga do reator é aquecida até condições de refluxo (camisa do reator a 85°C) com uma purga de nitrogênio constante. Uma vez conseguido o refluxo do solvente, uma solução de iniciador de 0,038 g de 2, 2'-

10 azo-bis (isobutironitrila) (AIBN, Vazo-64) e 7,35 g de acetona é adicionada ao reator. Depois de ser atingida uma faixa de pico de temperatura de 76-80°C, as condições da reação são mantidas durante 60 minutos em cujo ponto > 70% dos monômeros são consumidos para gerar segmentos reativos que fornecem um Mn teórico de 7500 g/mol cada. Uma mistura de ali-

15 mentação de reagente com uma purga com nitrogênio ativo de 87,0 g de acetato de etila, 141,75 g de acrilato de butila, 160,65 g de acrilato de 2-etilhexila, 2,50 g de XL-65, 14,0 g de ácido acrílico e 0,04 g de Vazo-64 é adicionada durante um período de tempo de duas horas e meia ao reator. Durante a alimentação do reagente, a temperatura da reação é mantida a

20 79-81°C. As condições da reação são mantidas durante 90 minutos depois de completada a alimentação de reagente em cujo ponto > 90,0% dos monômeros são consumidos. Uma solução de acabamento é alimentada à caldeira consistindo de 0,19 g de peróxi pivalato de tert amila e 30 g de acetato de etila para consumir todos os monômeros restantes para fornecer um se-

25 gundo segmento reativo com um Mn teórico de 135000 g/mol. A solução de polímero resultante é então resfriada até a temperatura ambiente e descarregada do reator.

O copolímero acrílico resultante contém 45% acrilato de butila e 51% acrilato de 2-etilhexila, 4% ácido acrílico baseado em 100% em peso do

30 copolímero acrílico. O peso molecular medido (Mn) do copolímero acrílico é de 80060 (determinado por cromatografia de permeação em gel em relação a padrões de poliestireno) e a polidispersidade é de 1,6.

Propriedades Físicas

Teor total de sólidos - 69% 40 minutos @ 135°C

Viscosidade - 24950 centipoise Eixo # 6 @ 20RPMs Brookfield

RVT

5 Acrilato de butila Residual - 0,6% = 98% convertidos

A solução de acetil acetato de alumínio, 2-4 pentanodiona e tolueno (1:3:9 respectivamente) foi adicionada a 0,5% baseado em teores de sólido. A composição adesiva é então seca à temperatura ambiente durante dez minutos então colocada em uma estufa a 140°C durante dez minutos.

10 Resultados do Teste

O adesivo é aplicado sobre 50 microns (2 mils) de tereftalato de polietileno a 58-62 gramas por metro quadrado (g/m^2) e seco a 140°C durante 10 minutos com uma secagem com ar durante dez minutos. Os resultados são apresentados a seguir na Tabela 9.

15 **Tabela 9**

Teste	Ex. 18
(a) descascamento 180 para aço inoxidável 15 minutos de espera g/cm	3,36
(a) descascamento 180 para aço inoxidável 24 horas de espera g/cm	8,15 coesivo
(a) descascamento 180 para aço inoxidável 72 horas de espera g/cm	8,83 coesivo
(a) descascamento 180 para polietileno de alta densidade 72 horas de espera g/cm	0,2
(a) descascamento 180 para polipropileno 72 horas de espera g/cm	2,35
(e) Cisalhamento estático ½ X1X1kg aço inoxidável (min.)	1087,0 mancha
(g) SAFT 155 g/cm^2 (a 2,2 libras/polegada quadrada) (°C)	200°C

Exemplo 20: Preparação de Polímero acrílico Segmentado que Possui Funcionalidade de Ácido Metacrílico Usando agente RAFT

Um copolímero acrílico com funcionalidades reativas posicionadas no segmento adjacente às extremidades da cadeia do polímero é preparado como a seguir. Em um reator de 500 ml equipado com uma camisa de aquecimento, agitador, condensador de refluxo, tanques de alimentação e entrada de nitrogênio gasoso são carregados 27,88 g de acetato de etila. Monômeros e Agente RAFT são adicionados nas quantidades a seguir para gerar o segmento adjacente às extremidades da cadeia do polímero.

35,0 g de acrilato de butila

1,37 g de tritiocarbonato de dibenzila (Agente RAFT)

3,25 g de ácido metacrílico

A carga do reator é aquecida até condições de refluxo (camisa do reator a 85°C) com uma purga de nitrogênio constante. Uma vez conseguido o refluxo do solvente, uma solução de iniciador de 0,074 g de 2, 2'-azo-bis (isobutironitrila) (AIBN, Vazo-64) e 7,78 g de acetona é adicionada ao reator. Depois de atingida uma faixa de pico de temperatura de 78-80°C, as condições da reação são mantidas durante 60 minutos em cujo ponto > 70% dos monômeros são consumidos para gerar segmentos reativos que fornecem um Mn teórico de 3750 g/mol cada. Uma mistura de alimentação de reagente com uma purga com nitrogênio ativo de 90,0 g de acetato de etila, 315,0 g de acrilato de butila e 0,08 g de Vazo-64 é adicionada durante um período de tempo de duas horas e meia ao reator. Durante a alimentação do reagente, a temperatura da reação é mantida a 79-81°C. As condições da reação são mantidas durante 90 minutos depois de completada a alimentação de reagente em cujo ponto > 90,0% dos monômeros são consumidos. Uma solução de acabamento é alimentada à caldeira consistindo de 0,28 g de peróxi pivalato de tert amila e 30 g de acetato de etila para consumir todos os monômeros restantes para fornecer um segmento não reativo de Mn teórica de 67500 g/mol. A solução de polímero resultante é então resfriada até a temperatura ambiente e descarregada do reator.

O copolímero acrílico resultante contém 100% acrilato de butila

baseado em 100% em peso do copolímero acrílico. O peso molecular medido (M_n) do copolímero acrílico é 54501 (determinado por cromatografia de permeação em gel em relação a padrões de poliestireno) e a polidispersidade é de 1,3.

5 **Propriedades Físicas**

Teor total de sólidos - 72,0% 40 minutos @ 135 °C

Viscosidade - 7800 centipoise Eixo # 5 @ 20RPMs Brookfield

RVT

Acrilato de butila Residual - 1,64% = 97,6% convertidos

10 100% baseado em moles de ácido metacrílico foram direcionados para reticulação usando um reticulante Aziridina trifuncional em equivalência molar igual. A composição adesiva é seca a temperatura ambiente durante 5 minutos, então colocada em uma estufa durante 10 minutos a 130 °C.

15 **Resultados do Teste**

O adesivo é aplicado sobre 50 microns (2 mils) de tereftalato de polietileno a 58-62 gramas por metro quadrado (g/m^2) e seco a 130°C durante 10 minutos. Os resultados são apresentados a seguir na Tabela 10.

Tabela 10

Teste	Ex. 18
(a) descascamento 180 para aço inoxidável 15 minutos de espera g/cm	2,18
(a) descascamento 180 para aço inoxidável 24 horas de espera g/cm	3,01 coesivo
(a) descascamento 180 para aço inoxidável 72 horas de espera g/cm	3,20 coesivo
(a) descascamento 180 para polietileno de alta densidade 72 horas de espera g/cm	0,36
(a) descascamento 180 para polipropileno 72 horas de espera g/cm	1,10
(e) Cisalhamento estático ½ X1X1k g aço inoxidável (min.)	2230,9 mancha

Teste	Ex. 18
(g) SAFT 165 g/cm ² (a 2,2 libras/polegada quadrada) (°C)	200°C

Exemplo 21: Preparação de Polímero acrílico Segmentado que Possui Funcionalidade de Ácido Metacrílico Usando agente RAFT

Um copolímero acrílico com funcionalidades reativas posicionadas no segmento adjacente às extremidades da cadeia do polímero é preparado como a seguir. Em um reator de 500 ml equipado com uma camisa de aquecimento, agitador, condensador de refluxo, tanques de alimentação e entrada de nitrogênio gasoso são carregados 27,88 g de acetato de etila. Monômeros e Agente RAFT são adicionados nas quantidades a seguir para gerar o segmento adjacente às extremidades da cadeia do polímero.

- 23,80 g de acrilato de butila
- 11,2 g de acrilato de tert. butila
- 1,37 g de tritiocarbonato de dibenzila (Agente RAFT)
- 3,25 g de ácido metacrílico

A carga do reator é aquecida até condições de refluxo (camisa do reator a 85°C) com uma purga de nitrogênio constante. Uma vez conseguido o refluxo do solvente, uma solução de iniciador de 0,074 g de 2, 2'-azo-bis (isobutironitrila) (AIBN, Vazo-64) e 7,78 g de acetona é adicionada ao reator. Depois de ser atingida uma faixa de pico de temperatura de 78-80°C, as condições da reação são mantidas durante 60 minutos em cujo ponto > 70% dos monômeros são consumidos para gerar segmentos reativos que fornecem um Mn teórico de 3750 g/mol cada. Uma mistura de alimentação de reagente com uma purga com nitrogênio ativo de 90,0 g de acetato de etila, 214,2 g de acrilato de butila, 100,8 g de acrilato de tert-butila e 0,08 g de Vazo-64 é adicionada durante um período de tempo de duas horas e meia ao reator. Durante a alimentação do reagente, a temperatura da reação é mantida a 79-81°C. As condições da reação são mantidas durante 90 minutos depois de completada a alimentação de reagente em cujo ponto > 90,0% dos monômeros são consumidos. Uma solução de acabamento é

alimentada à caldeira consistindo de 0,28 g de peróxi pivalato de tert amila e 30 g de acetato de etila para consumir todos os monômeros restantes para fornecer um segmento não reativo de Mn teórica de 67500 g/mol. A solução de polímero resultante é então resfriada até a temperatura ambiente e descarregada do reator.

O copolímero acrílico resultante contém 68% acrilato de butila e 32% acrilato de tert-butila baseado em 100% em peso do copolímero acrílico. O peso molecular medido (Mn) do copolímero acrílico é de 56700 (determinado por cromatografia de permeação em gel em relação a padrões de poliestireno) e a polidispersidade é de 1,2.

Propriedades Físicas

Teor total de sólidos - 71,9% 40 minutos @ 135 °C

Viscosidade – 10.300 centipoise Eixo # 5 @ 20RPMs Brookfield

RVT

Acrilato de butila Residual - 1% = 97,6% convertidos
100% baseado em moles de ácido metacrílico foram direcionados para reticulação usando um reticulante Aziridina trifuncional em equivalência molar igual. A composição adesiva é seca a temperatura ambiente durante 5 minutos, então colocada em uma estufa durante 10 minutos a 130 °C.

Resultados do Teste

O adesivo é aplicado sobre 50 microns (2 mils) de tereftalato de polietileno a 58-62 gramas por metro quadrado (g/m²) e seca a 130°C durante 10 minutos. Os resultados são apresentados a seguir na Tabela 11.

Tabela 11

Teste	Ex. 18
(a) descascamento 180 para aço inoxidável 15 minutos de espera g/cm	3,56
(a) descascamento 180 para aço inoxidável 24 horas de espera g/cm	7,52
(a) descascamento 180 para aço inoxidável 72 horas de espera g/cm	7,51

Teste	Ex. 18
(a) descascamento 180 para polietileno de alta densidade 72 horas de espera g/cm	0,46
(a) descascamento 180 para polipropileno 72 horas de espera g/cm	2,00
(e) Cisalhamento estático ½ X1X1kg aço inoxidável (min.)	10000
(g) SAFT (155 g/cm ² (a 2,2 libras/polegada quadrada) (°C)	200°C

Exemplo 22: Preparação de Polímero acrílico Segmentado que Possui Funcionalidade de Ácido Metacrílico Usando agente RAFT

Um copolímero acrílico com funcionalidades reativas posicionadas em toda a cadeia do polímero é preparado como a seguir. Em um reator de 500 ml equipado com uma camisa de aquecimento, agitador, condensador de refluxo, tanques de alimentação e entrada de nitrogênio gasoso são carregados 25,67 g de acetato de etila. Monômeros e Agente RAFT são adicionados nas quantidades a seguir para gerar o segmento terminal.

23,80 g de acrilato de butila

11,2 g de acrilato de tert. butila

1,37 g de tritocarbonato de dibenzila (Agente RAFT)

0,33 g de ácido metacrílico

A carga do reator é aquecida até condições de refluxo (camisa do reator a 85°C) com uma purga de nitrogênio constante. Uma vez conseguido o refluxo do solvente, uma solução de iniciador de 0,07 g de 2, 2'-azobis (isobutironitrila) (AIBN, Vazo-64) e 7,15 g de acetona é adicionada ao reator. Depois de ser atingida uma faixa de pico de temperatura de 78-80°C, as condições da reação são mantidas durante 60 minutos em cujo ponto > 70% dos monômeros são consumidos para gerar segmentos reativos que fornecem um Mn teórico de 3750 g/mol cada. Uma mistura de alimentação de reagente com uma purga com nitrogênio ativo de 93,0 g de acetato de etila, 214,2 g de acrilato de butila, 100,8 g de acrilato de tert-butila, 2,93 g de ácido acrílico metacrílico e 0,08 g de Vazo-64 é adicionada durante um perí-

- odo de tempo de duas horas e meia ao reator. Durante a alimentação do reagente, a temperatura da reação é mantida a 79-81°C. As condições da reação são mantidas durante 90 minutos depois de completada a alimentação de reagente em cujo ponto > 90,0% dos monômeros são consumidos.
- 5 Uma solução de acabamento é alimentada à caldeira consistindo de 0,28 g de peróxi pivalato de tert amila e 30 g de acetato de etila para consumir todos os monômeros restantes para fornecer um segundo segmento reativo com um Mn teórico de 67500 g/mol. A solução de polímero resultante é então resfriada até a temperatura ambiente e descarregada do reator.
- 10 O copolímero acrílico resultante contém 68% acrilato de butila e 32% acrilato de tert-butila baseado em 100% em peso do copolímero acrílico. O peso molecular medido (Mn) do copolímero acrílico é de 52562 (determinado por cromatografia de permeação em gel em relação a padrões de poliestireno) e a polidispersidade é de 1,32.
- 15 **Propriedades Físicas**
 Teor total de sólidos - 71,7% 40 minutos @ 135 °C
 Viscosidade - 9,760 centipoise Eixo # 5 @ 20RPMs Brookfield
 RVT
 Acrilato de butila Residual - 1,12% = 97,6% convertidos
- 20 100% baseado em moles de ácido metacrílico foram direcionados para reticulação usando um reticulante Aziridina trifunctional em equivalência molar igual. A composição adesiva é seca a temperatura ambiente durante 5 minutos, então colocada em uma estufa durante 10 minutos a 130°C.
- 25 **Resultados do Teste**
 O adesivo é aplicado sobre 50 microns (2 mils) de tereftalato de polietileno a 58-62 gramas por metro quadrado (g/m²) e seca a 130°C durante 10 minutos. Os resultados são apresentados a seguir na Tabela 12.

Tabela 12

Teste	Ex. 18
(a) descascamento 180 para aço inoxidável 15 minutos de espera g/cm	2,11
(a) descascamento 180 para aço inoxidável 24 horas de espera g/cm	3,12
(a) descascamento 180 para aço inoxidável 72 horas de espera g/cm	3,58
(a) descascamento 180 para polietileno de alta densidade 72 horas de espera g/cm	0,26
(a) descascamento 180 para polipropileno 72 horas de espera g/cm	0,64
(e) Cisalhamento estático ½ X1X1kg aço inoxidável (min.)	10000 re-movido
(g) SAFT (155 g/cm ² (a 2,2 libras/polegada quadrada) (°C)	200°C

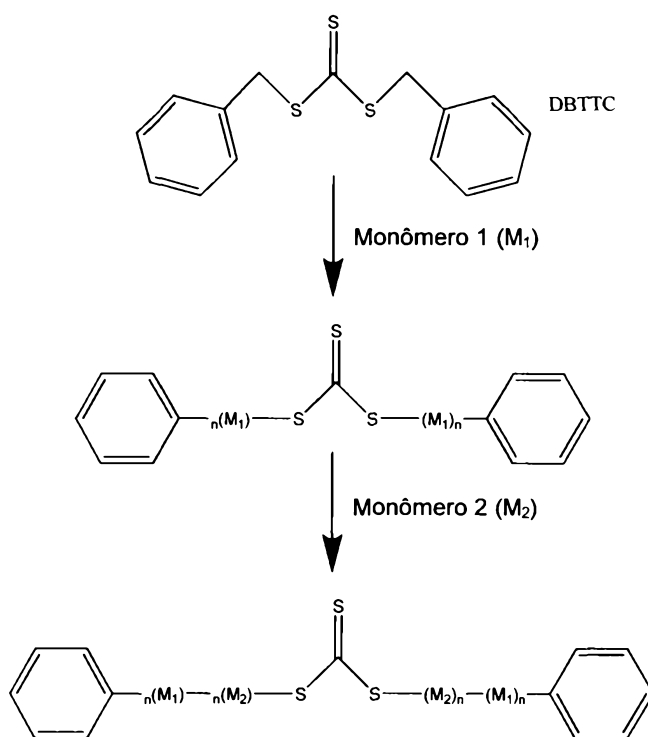
Os Exemplos a seguir ilustram o uso de polimerização radial controlada para a síntese de novos polímeros acrílicos de peso molecular controlado via colocação controlada de grupos funcionais reativos.

5 Materiais Experimentais

Ésteres acrílicos base tais como acrilato de 2-etilhexila (EHA), Acrilato de butila (BA), acrilato de tert-butila (tBA) e Acrilato de isobornila (I-BOA) foram obtidos de vários fornecedores comerciais e antes do uso em polimerizações controladas com radical o inibidor foi removido com colunas recheadas de alumina. Os monômeros funcionais tais como Ácido metacrílico (MAA), isobutoximetilol acrilamida (IBMA) e metacrioloxipropil trimetoxissilano (MPtMS) foram todos obtidos de fornecedores comerciais e usados como tal. O tritiocarbonato de dibenzila (DBTTC) foi usado como recebido e é apresentado no Esquema 4. Também no Esquema 4 encontra-se uma representação de como os monômeros são incorporados por adição sequencial. Todas as polimerizações foram iniciadas com azobis (isobutironitrila) (AIBN). Os polímeros foram todos obtidos em solventes orgânicos, mais

tipicamente em acetato de etila. A não ser se for afirmado o contrário todos os MAA que contenham polímeros foram formulados com um equivalente estequiométrico (relativo a equivalentes de MAA) de um reticulante aziridina multifuncional (tris (N-metil aziridinil) propionato de trimetilol propano (TMP)).

- 5 Todas as amostras foram revestidas uma espessura de adesivo de aproximadamente 50 microns (2,0 mils) de espessura sobre mylar com 50 microns (2,0 mils). Os revestimentos foram todos secos ao ar durante 10 minutos e colocado em uma estufa com ar forçado durante 5 minutos a 130°C e fechada com um revestimento interno de silicone curado com 100% de sólidos de platina.



Esquema 4. Estrutura química de tritiocarbonato de dibenzila (DBTTC) e polímeros depois de uma única adição de monômero seguida por uma adição subsequente de monômero.

15

Métodos

Os pesos moleculares foram medidos usando-se um Polymer Standards Services GPC dotado de um detector de índice de refração e que usa uma curva de calibração que utiliza padrões de poliestireno. As viscosidades da solução foram medidas usando um viscosímetro Brookfield RVT. O

eixo e as velocidades do eixo foram selecionados tal que foi conseguido um valor de torque de 40-80% para uma ótima precisão. Foi usado um Buchi Rotavap R-200 para fornecer um copolímero livre de solvente por aquecimento do copolímero até 65°C e aplicando um vácuo a < 25 mbars. A viscosidade da massa fundida foi medida em um reômetro da TA Instrument AR 1000 configurado com um cone e um braçadeira para placa. Este experimento foi realizado com uma purga com temperatura iniciando a 25°C e terminando a 99,8°C. A velocidade de elevação da temperatura foi ajustada a 1°C/minuto constante e uma taxa de cisalhamento (1/s) de 0,02864. A análise mecânica dinâmica (DMA) foi realizada em um reômetro da TA Instrument AR-1000 que usa braçadeiras de placa paralelas. As amostras com 1,0 mm de espessura foram colocadas na braçadeira e recozidas a 50°C durante 10 minutos para garantir a boa adesão. As amostras foram então resfriadas até – 80°C durante alguns minutos e a temperatura elevada a 3°C por minuto até 180 °C. Durante a elevação de temperatura a amostra foi oscilada a uma frequência de 10 rad/s.

A não ser se for observado o contrario, os métodos de teste a seguir foram usados para avaliar as propriedades adesivas dos adesivos acrílicos.

20 METODOS DE TESTE PARA DESEMPENHO DE PSA

Teste	Condição
--------------	-----------------

180° Descascamento	a, b
--------------------	------

15 Minutos de espera	
----------------------	--

24 Horas de espera	
--------------------	--

Resistência ao Cisalhamento	c
-----------------------------	---

Temp. da Falha da Adesão de Cisalhamento (SAFT)	d
---	---

Descascamento, amostra aplicada a um painel de aço inoxidável com
a) um cilindro de 2,2 kg (5 libras) com 1 passagem em cada direção.
Amostras condicionadas e testadas a 23°C.

Descascamento, amostra aplicada a um polietileno de alta densidade
b) com um cilindro de 2,2 kg (5 libras) com 5 passagens em cada direção.
Amostras condicionadas e testadas a 23°C.

c) Cisalhamento: 1 kg de peso com uma sobreposição de 1,27 cm (1/2 polegada por 2,54 (1 polegada) de sobreposição. Amostra aplicada a um painel de aço inoxidável com um cilindro de 4,5 kg (10 libras) com 5 passagens em cada direção. Amostras condicionadas e testadas a 23°C.

d) SAFT: Peso de 1000 gramas, 2,54 por 2,54 (1 polegada por 1 polegada de sobreposição (155 g/cm² (a 2,2 libras/polegada quadrada))). Amostra aplicada a um painel de aço inoxidável com um cilindro de 4,5 kg (10 libras) com 5 passagens em cada direção. Amostras condicionadas e testadas a 23°C e 15 minutos a 40°C. A temperatura aumentava 0,5°C/minuto até a falha.

Resultados e Discussão

De um ponto de vista do processamento seria desejável conseguir mais sólidos a uma viscosidade inferior ou uma viscosidade controlável no estado fundido. No entanto o desempenho do material ordena que os pesos moleculares de PSAs típicos sejam muito maiores. Os PSAs acrílicos típicos observam um aumento na adesão do descascamento e na resistência coesiva com o aumento do peso molecular até algum máximo em que a resistência coesiva excedia a resistência do adesivo. Então os aumentos subsequentes no peso molecular resultam em maior resistência coesiva às custas da adesão. Os polímeros de mais alto peso molecular apresentam uma maior faixa de propriedades de coesão / adesão enquanto que os materiais de menor peso molecular são muito mais limitados. Um meio potencial para romper este paradigma é ser capaz de controlar a densidade de reticulação colocando grupos funcionais reativos na direção dos grupos terminais de polímero saindo do polímero móvel no meio e nas extremidades da cadeia livre para eliminação.

A Tabela 13 descreve os vários polímeros usados em relação a peso molecular, sólidos, viscosidade da solução e quando aplicável a viscosidade no estado fundido de polímeros desvolatilizados. Os copolímeros de BA, tBA e MAA nas mesmas proporções em peso foram sintetizados usan-

do-se RAFT e técnicas padronizadas de radical livre para fornecer três arquiteturas distintas. A primeira coluna sob a denominação RAFT/Estruturado é um polímero de baixo peso molecular de baixa polidispersidade em que os grupos ácidos foram diferenciados para as regiões terminais dos íons do polímero. A quantidade de MAA usada e o peso molecular teórico do polímero fornecem uma média de 8 grupamentos MAA por cadeia ou 4 por região terminal. Neste caso o MAA é polimerizado nos primeiros 5000 g/mol do polímero. A segunda coluna intitulada RAFT Desordenado é um outro polímero de baixo peso molecular de baixa polidispersidade em que os grupos ácidos foram distribuídos aleatoriamente através de todo o polímero. A terceira coluna é a composição polimerizada com técnicas padronizadas para fornecer um controle de alto peso molecular com ampla polidispersidade. Os exemplos de RAFT apresentam teores de sólidos em excesso de 70% com viscosidades em torno de 10.000 cps. Adicionalmente estes polímeros por desvolatilização exibem viscosidades processáveis no estado fundido. Por contraste o polímero Padrão / Desordenado de alto peso molecular apresenta uma viscosidade de 10.000 cps ou menor somente quando diluído a um teor de sólidos de 35,0%. Além disso por desvolatilização o polímero Padrão / Desordenado de alto peso molecular se torna um sólido difícil de controlar que não tem uma viscosidade no estado fundido relevante.

Tabela 13

Composição da Cadeia principal 68% BA/32% tBA, 8 MAA por total da cadeia (4 MAA por extremidade)			
	RAFT/Estruturado		
M_n	56.700	52.562	863.000
M_w	69.600	69.860	99.000
PDI	1,2	1,32	8,7
Sólidos	71,9%	71,7%	35,6
Viscosidade da solução	10.300 cps	9.760 cps	9.700 cps
Viscosidade da Massa Fundida (100°C)	<10.000 cps	<10.000 cps	NA

Por secagem e reticulação dos três polímeros foi realizada análise mecânica dinâmica para compreender as diferenças nas propriedades viscoelásticas e no desempenho adesivo. A Figura 7 é uma comparação gráfica de $\tan(\delta)$ como uma função da temperatura para os diferentes materiais. Todos os polímeros apresentam um pico idêntico de $\tan \delta$ aproximadamente a 0°C que significa que eles são todos iguais em temperatura de transição vítrea. A temperaturas acima da T_g os materiais começam a diferir substancialmente. Por exemplo os dois polímeros de baixo peso molecular de baixa polidispersidade apresentam valores de $\tan \delta$ quase equivalente a 25°C ao passo que o copolímero desordenado de alto peso molecular apresenta valores substancialmente inferiores. Os valores inferiores de $\tan \delta$ são indicativos de um peso molecular superior e consequentemente de um módulo superior ou de um material mais rígido. O copolímero desordenado obtido por meio de RAFT começa a apresentar valores de $\tan \delta$ substancialmente inferiores a temperaturas acima de 30 °C. De fato o copolímero desordenado de baixo peso molecular possui valores de $\tan \delta$ equivalentes ao do polímero de alto peso molecular aproximadamente a 100°C indicando equivalência na densidade de reticulação do agregado. Em contraste o polímero RAFT estruturado apresenta um perfil de $\tan \delta$ muito diferente. Os valores de $\tan \delta$ permanecem superiores aos de controle do copolímero desordenado em toda a faixa de temperatura que seja indicadora de mais alto peso molecular entre as reticulações.

As diferenças em reologia da massa se manifestam no desempenho de um adesivo sensível à pressão acentuadamente diferente. A Tabela 14 apresenta os resultados sensíveis à pressão a seguir. O polímero RAFT/Estruturado apresentou uma alta adesão a aço com construção significativa observada até o ponto em que o adesivo estava se dividindo coesivamente. Ambos os copolímeros desordenados apresentaram baixa adesão inicial com uma adesão definitiva muito inferior do que a versão estruturada. A adesão a substratos de olefina foi acentuadamente superior para o polímero RAFT estruturado em relação aos controles desordenados. Curiosamente, não foi sacrificada resistência coesiva alguma com a melhoria na adesão

observada como evidenciado por cisalhamento equivalente e valores de SAFT.

Tabela 14

Teste	RAFT Estruturado	RAFT Desordenado	Alto M_w Desordenado
180° Descascamento para aço inoxidável 15 minutos de espera g/cm (libras/polegada)	633 (3,56)	370 (2,08)	324 (1,82)
180° Descascamento para aço inoxidável 72 horas de espera g/cm (libras/polegada)	1338 (7,52) sp Tr	545 (3,06)	356 (2,00)
180° Descascamento to HDPE 72 horas de espera g/cm (libras/polegada)	89 (0,5)	35,6 (0,2)	51,6 (0,29)
180° Descascamento to Polipropileno 72 horas de espera g/cm (libras/polegada)	338 (1,9)	103,2 (0,58)	167,3 (0,94)
SAFT, 1 kg/in ² (Temperatura da Falha, °C)	> 200	> 200	> 200
Cisalhamento, 1 kg/in ² (Tempo de Falha, Mins)	> 10.000	> 10.000	> 10.000

5 ** Para entender a influência da concentração de grupos ácidos na região terminal do polímero uma série de polímeros foi sintetizada da mesma maneira como aquela do RAFT/Estruturado mencionado acima. A Tabela 15 descreve polímeros e características físicas destes polímeros em que o número de grupos MAA foi variado através de uma altura (dois a dezesseis por cadeia de polímero). O peso molecular e a PDI dos polímeros eram todos similares e amplamente as viscosidades da solução eram as mesmas. No entanto depois da reticulação dos polímeros a reologia global e o desempenho do adesivo sensível à pressão variou drasticamente. A Figura 8 é uma comparação gráfica de tan (delta) como uma função da temperatura para os polímeros descritos na Tabela 15. Todos os polímeros apresentam

10

15 um pico idêntico de temperaturas tan delta por causa das composições idên-

5 ticas da cadeia principal. O polímero com um MAA por região terminal exibe valores de tan delta substancialmente superiores aos valores de tan delta a todas as temperaturas acima da transição vítrea indicando que o material possui uma densidade de reticulação muito baixa. Depois de aumentar o

10 nível de MAA até dois por terminal são observados valores de tan delta significativamente inferiores que se referem a um material mais reticulado. Esta tendência continua no polímero com quatro ácidos por região terminal. No entanto, quando se aumenta de quatro para oito os grupos de MAA por região terminal, outros aumentos na densidade de reticulação não são evidentes. Os dados do teste de PSA são apresentados na Tabela 16 para os polímeros com quantidades de ácidos variáveis. O polímero com um MAA por terminal resultou em um adesivo que exibe falhas coesivas em todos os substratos do teste com baixos valores de descascamento e baixo cisalhamento. O material com dois MAA por terminal forneceu um desempenho

15 significativamente melhorado pelo fato de que ele apresentou altos descascamentos sobre construção de aço inoxidável até falha coesiva e adesão moderada sobre olefinas. É observado alto cisalhamento e por pouco falha em passar o máximo SAFT. Os quatro MAA por polímero terminal apresentaram adesões de descascamento ligeiramente menores do que uma com dois grupos MAA porém ainda apresentaram valores que seriam considerados altos embora passassem nos testes tanto de cisalhamento como de SAFT. Depois de aumentar até oito MAA por região terminal o SAFT e o desempenho ao cisalhamento são mantidos porém o desempenho de descascamento sobre aço começa a diminuir a transição até uma falha do adesivo. Além disso a adesão à olefina foi afeada adversamente.

20

25

Tabela 15

Composição da Cadeia Principal 68% BA/32% tBA Variação de MAA				
Número de MAA por terminal	1	2	4	8
% em peso de MAA	0,28	0,56	0,92	1,84
M _n	51.921	53.600	56.700	55.300
M _w	69.587	68.800	69.600	67.900
PDI	1,34	1,30	1,20	1,20
Sólidos	72,5%	74,5%	71,9%	66,5%
Viscosidade da Solução	9.000 cps	16.680 cps	10.300 cps	7.200 cps

Tabela 16

Teste	1	2	4	8
180° Descascamento para aço inoxidável 15 minutos De espera g/cm (libras/polegada)	583 (3,28) coesivo	842 (4,73) mixed	634 (3,56)	397 (2,23)
180° Descascamento para aço inoxidável 72 horas de espera g/cm (libras/polegada)	639 (3,59) coesivo	1443 (8,11) coe- sivo	1443 (8,11)coe sivo	856 (4,81)
180° Descascamento to HDPE 72 horas de espera g/cm (libras/polegada)	598 (3,36) coesivo	101 (0,57)	89 (0,5)	32 (0,18)
180° Descascamento to Polipropileno 72 horas de espera g/cm (libras/polegada)	534 (3,0) coesivo	222 (1,25) zipping	356 (2,0)	NA
SAFT, 1kg /in ² . (Temperatura da Falha, °C)	NA	193,0	> 200	> 200

Teste	1	2	4	8
Cisalhamento, 1k g de /Sq. In. (Tempo da Falha, Mins)	2,4 coesivo	8942,6 misto	> 10.000	> 10.000

Para ilustrar a versatilidade da sintetização de polímeros acrílicos e adesivos com técnicas radicais controladas a Tabela 17 descreve uma variedade de outras composições de polímero e tipos de reticulação. Os desempenhos de adesivo sensível à pressão destas formulações são apresentados na Tabela 18 a seguir. Os polímeros descritos apresentam alto teor de sólidos com viscosidades relativamente baixas. A amostra 1 é um homopolímero de BA polimerizado com três monômeros de auto condensação de metilol acrilamida (IBMA) por região terminal e formulado com 20% de um agente de pegajosidade terpeno fenólico. A Amostra 1 exibe adesão moderada para aço inoxidável, adesão média a substratos de olefina com cisalhamento relativamente alto. A Amostra 2 é um homopolímero de EHA com três monômeros de alcoxissilano de auto condensação por região terminal e formulado com 40% de um agente de pegajosidade de politerpeno. Curiosamente, esta formulação em particular apresenta alta adesão através de todos os substratos com cisalhamento moderado e resulta SAFT. A Amostra 3 é uma composição similar aos polímeros descritos na Tabela 16 porém difere pelo fato de que utiliza um monômero de alcoxissilano de auto condensação por região terminal em lugar da reticulação da aziridina ácida. É interessante observar que somente uma funcionalidade alcóxi-silano forneceu cisalhamento substancialmente superior ao polímero análogo que contém MAA. Finalmente a Amostra 4 é um copolímero de EHA/IBOA com quatro ácidos metacrílicos por região final com reticulação de aziridina. A Amostra 4 como uma consequência de sua cadeia principal de baixa energia superficial apresenta excelente adesão não apenas aos substratos de aço porém também aos substratos de olefina assim como exibe resistência coesiva relativamente alta como evidenciado pelos números de cisalhamento e de SAFT.

Tabela 17

Várias Composições de Cadeia Principal, Formulações e Reticulantes				
Amostra	1	2	3	4
Composição da cadeia principal	BA	EHA	68BA/ 32tBA	65EHA/ 35IBOA
Reticulação de monômero/# por extremidade	IBMA/3	MMtMS/3	MMtMS/1	MAA/4
Nível/tipo de agente de pegajosidade	20% Terpeno fenólico	40% Politerpeno	NA	NA
M _n	62.840	35.000	87.100	54.600
M _w	86.520	61.950	130.000	87.360
PDI	1,38	1,77	1,5	1,6
Sólidos	71,6	73,6	65,8	71,5
Viscosidade da Solução	4.800 cps	2.850 cps	9.800 cps	8.700 cps

Tabela 18

Teste	1	2	4	8
180° Descascamento para aço inoxidável 15 minutos de espera g/cm (libras/polegada)	2,5	6,84 coe-sivo	4,20	8,20 coe-sivo
180° Descascamento para aço inoxidável 72 horas de espera g/cm (libras/polegada)	4,5	7,11 coe-sivo	5,96 mis-to	8,70 coe-sivo
180° Descascamento to HDPE 72 horas de espera g/cm (libras/polegada)	1,2	6,44 coe-sivo	0,41	3,11
180° Descascamento para Polipropileno 72 horas de espera g/cm	1,5 zipping	6,26 coe-sivo	1,59 zip-ping	5,5 coe-sivo zip-ping

Teste	1	2	4	8
(libras/polegada)				
SAFT, 1kg/in ² (Temperatura da Falha, °C)	NA	88,0 adesivo	89,0	94,0
Cisalhamento, 1kg/in ² (Tempo de Falha, minutos)	> 10000	2460,2 coesivo	773	5844

Todos os sistemas mencionados acima consistiam em um único monômero funcional e reticulação do sistema correspondente. Os sistemas de ácido/aziridina oferecem vantagens tais como a promoção de adesão dos grupos ácidos e a reticulação fácil covalente. No entanto, estes sistemas têm

5 a desvantagem de serem sistemas em duas partes. Os sistemas de auto-condensação em particular os monômeros alcóxi silano são vantajosos pelo fato de que eles são sistemas em uma parte porém a falta da velocidade de cura de uma reação com aziridina ácida. Os materiais que incorporam ambos os tipos de funcionalidades podiam fornecer as propriedades desejadas

10 de ambos os sistemas. A Tabela 19 descreve polímeros da mesma composição da cadeia principal com quantidade variável e estrutura de auto condensação de monômero alcoxissilano. Sendo que estes polímeros contêm ácido acrílico como parte da composição da cadeia principal e auto condensação de monômeros de alcoxissilano nas regiões terminais existe a oportunidade

15 de se ter duas reações de reticulação independentes. Os polímeros descritos na Tabela 19 são todos formulados com acetoacetato de alumínio (A-AA) a 0,5% sobre sólidos e pentanodiona como um estabilizador. O AAA serve para reticular rapidamente os grupamentos ácidos assim como de servir como um ácido de Lewis catalisador para as funcionalidades de alcoxissilano.

20 A Figura 9 é um gráfico de módulo de armazenagem (G') como uma função da temperatura. Todos os polímeros apresentam uma queda idêntica na armazenagem do módulo em torno de - 35°C o que corresponde aproximadamente à temperatura de transição vítrea. O polímero de RAFT/Estruturado apresenta um patamar relativamente plano que se estende

25 de além de 150°C e é um módulo global superior ao controle comercial de

- copolímero desordenado. O controle comercial desordenado apresenta comportamento acentuadamente diferente pelo fato de que o módulo do patamar não é plano e diminui significativamente com o aumento da temperatura. Além disso a temperaturas acima de 150°C a diminuição de G' acelerou de tal forma que o material podia ser caracterizado como de escoamento livre. A influência da reologia em massa é evidente nas propriedades dos polímeros nos adesivos sensíveis à pressão que são detalhados na Tabela 20. Os polímeros todos exibem desempenho de descascamento quase idêntico em todos os substratos. Os polímeros estruturados apresentam uma melhoria na resistência coesiva e no desempenho a uma alta temperatura como evidenciado pelos resultados de cisalhamento e SAFT.

Tabela 19

51 EHA 45 BA 4 AA		
Tipo	RAFT/Estruturado	Controle Comercial
# de MMtMS	1	0
M_n	80.060	61.531
M_w	127.540	380.961
PDI	1,6	6,2
Sólidos	69,0	50,0
Viscosidade da Solução	16.000 cps	5.000 cps

Tabela 20

Teste	RAFT/Estruturado	Controle Comercial
180° Descascamento para aço inoxidável 15 minutos de espera g/cm (libras/polegada)	3,5	3,8
180° Descascamento para aço inoxidável 72 horas de espera g/cm (libras/polegada)	8,4 coesivo	7,5 coesivo
180° Descascamento para	0,3	0,5

Teste	RAFT/Estruturado	Controle Comercial
HDPE 72 horas de espera g/cm (libras/polegada)		
180° Descascamento para Polipropileno 72 horas de espera g/cm (libras/polegada)	2,35	1,20 zipping
SAFT, 1 kg/in ² (Temperatura da Falha, °C)	> 200	90
Cisalhamento, 1 kg/in ² (Tempo de Falha, minutos)	1200	400

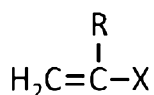
- Embora a invenção tenha sido explicada em relação a várias de suas modalidades, precisa ser entendido que várias modificações das mesmas serão evidentes aos peritos na técnica pela leitura do relatório descritivo. As características das várias modalidades dos artigos aqui descritos podem ser combinadas dentro de um artigo. Portanto, precisa ser entendido
- 5 que se pretende com a invenção aqui descrita abranger tais modificações como estando dentro do âmbito das reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição reticulável, caracterizada pelo fato de que compreende:

5 pelo menos um copolímero acrílico compreendendo dois segmentos reativos de peso molecular e posição controlados e um segmento não reativo de peso molecular e posição controlados, em que os segmentos reativos são posicionados em ambos os lados do segmento central não reativo na cadeia polimérica,

10 os segmentos reativos que compreendem um copolímero derivado de (i) um ou mais dos monômeros do segmento não reativo e (ii) pelo menos um comonômero polimerizável com funcionalidade reticulável, pelo menos um comonômero polimerizável compreendendo pelo menos um monômero tendo a fórmula:

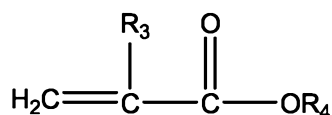


15 na qual R é H ou CH₃, e X representa ou contém um grupo funcional capaz de reticulação, em que pelo menos um grupo funcional é selecionado a partir de grupos hidróxi, carbóxi, isocianato, anidrido, ácido, epóxi, amino, silóxi, mercapto, tiol, alcóxi, oxazol, acetoacetóxi e acrilamida,

20 em que os segmentos reativos e o segmento não reativo são molecularmente miscíveis antes da cura, conforme exibido por suas propriedades no estado a granel que são indicativos de um comportamento de fase única.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o copolímero acrílico compreende um primeiro segmento reativo que compreende um monômero que tem um primeiro grupo funcional, e um segundo segmento reativo que compreende um monômero que tem um segundo grupo funcional.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que o segmento reativo compreende pelo menos um monômero que tem a fórmula:



em que R₃ é H ou CH₃ e R₄ é um grupo alquila saturado ramificado ou não ramificado que possui de 4 a 14 átomos de carbono.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o segmento reativo compreende um ácido carboxílico não saturado que contenha desde 3 até aproximadamente 20 átomos de carbono.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o segmento reativo compreende uma acrilamida.

6. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que o peso molecular médio (Mn) do copolímero acrílico está na faixa de desde 10.000 g/mol até 200.000 g/mol.

7. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que o peso molecular médio (Mn) do copolímero acrílico está na faixa de desde 25.000 g/mol até 75.000 g/mol.

8. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que também compreende um reticulante.

9. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de que copolímero de segmento acrílico tem uma polidispersidade menor do que 3,0.

10. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que cada segmento reativo compreende pelo menos dois grupos funcionais reativos.

11. Adesivo sensível à pressão, caracterizado pelo fato de que compreende a composição, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 9.

12. Adesivo sensível à pressão, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que compreende ainda um agente de pegajosidade.

13. Espuma, caracterizada pelo fato de que compreende a composição, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 9.

14. Elastômero, caracterizado pelo fato de que compreende a composição, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 9.

15. Processo de preparação de adesivo sensível à pressão, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

5 polimerização usando um processo controlado de polimerização com radical de pelo menos um monômero que tenha pelo menos um grupo funcional reativo capaz de sofrer uma reação de reticulação para formar dois segmentos reativos de peso molecular e posição controlados;

 polimerização usando um processo controlado de polimerização
10 com radical de pelo menos um monômero que seja não reativo com o grupo funcional reativo do segmento reativo para formar um segmento não reativo de peso molecular e posição controlados;

 os segmentos reativos e o segmento não reativo formando um copolímero acrílico, em que os segmentos reativos e o segmento não reativo
15 são molecularmente miscíveis antes da cura, conforme exibido por suas propriedades no estado a granel que são indicativos de um comportamento de fase única,

 em que os segmentos reativos são posicionados em ambos os lados do segmento central não reativo na cadeia polimérica.

20 16. Processo, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que o segmento reativo é polimerizado primeiro na presença de um agente RAFT.

 17. Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que o segmento não reativo é polimerizado primeiro na presen-
25 ça de um agente RAFT.

 18. Processo, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que o segmento não reativo é polimerizado primeiro na presen-
ça de um agente SFRP.

 19. Processo, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado
30 pelo fato de que o segmento reativo é polimerizado primeiro na presença de um agente SFRP.

 20. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações

15 a 19, caracterizado pelo fato de que compreende ainda a etapa de reticulação dos grupos funcionais do segmento reativo.

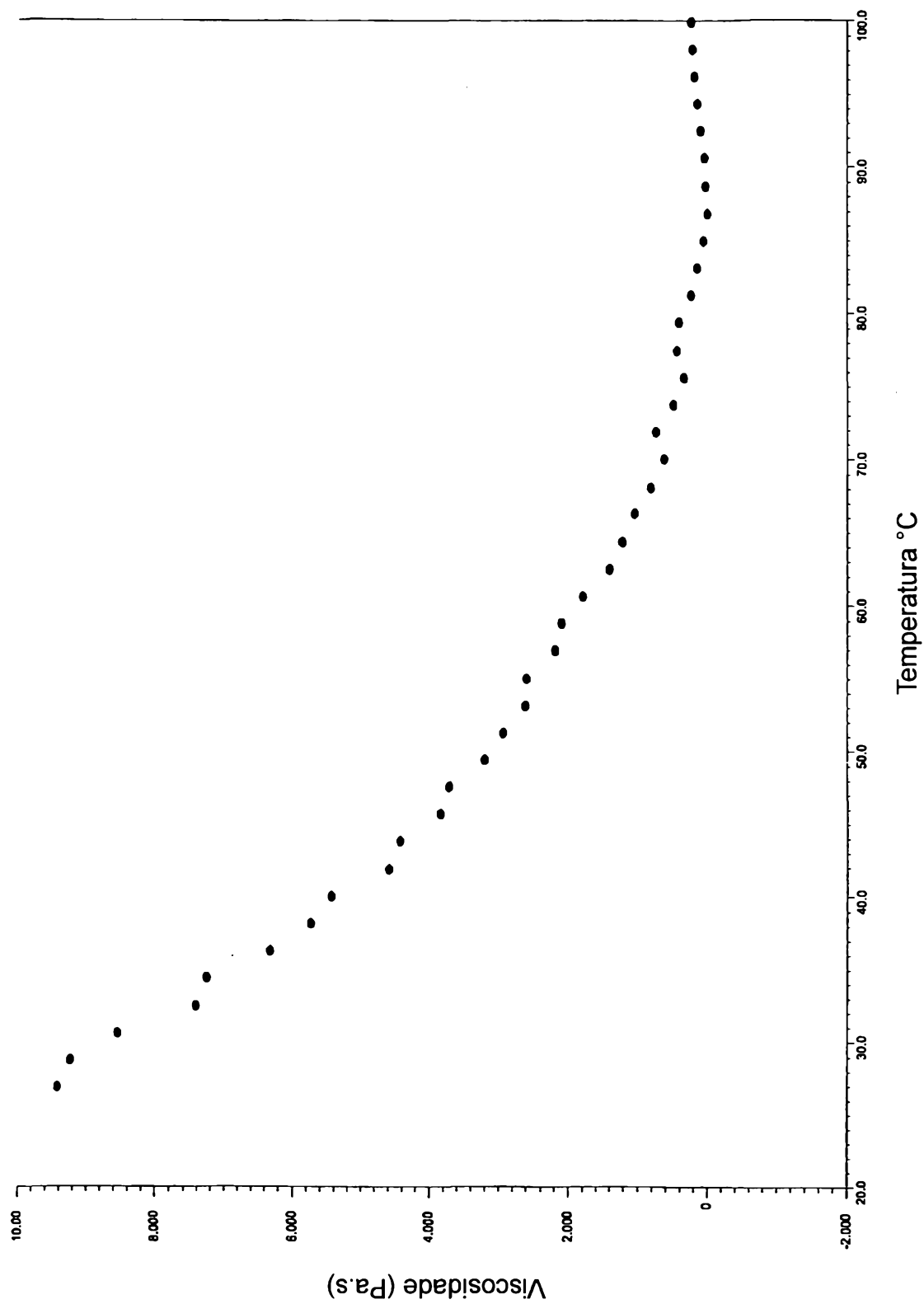


FIG. 1

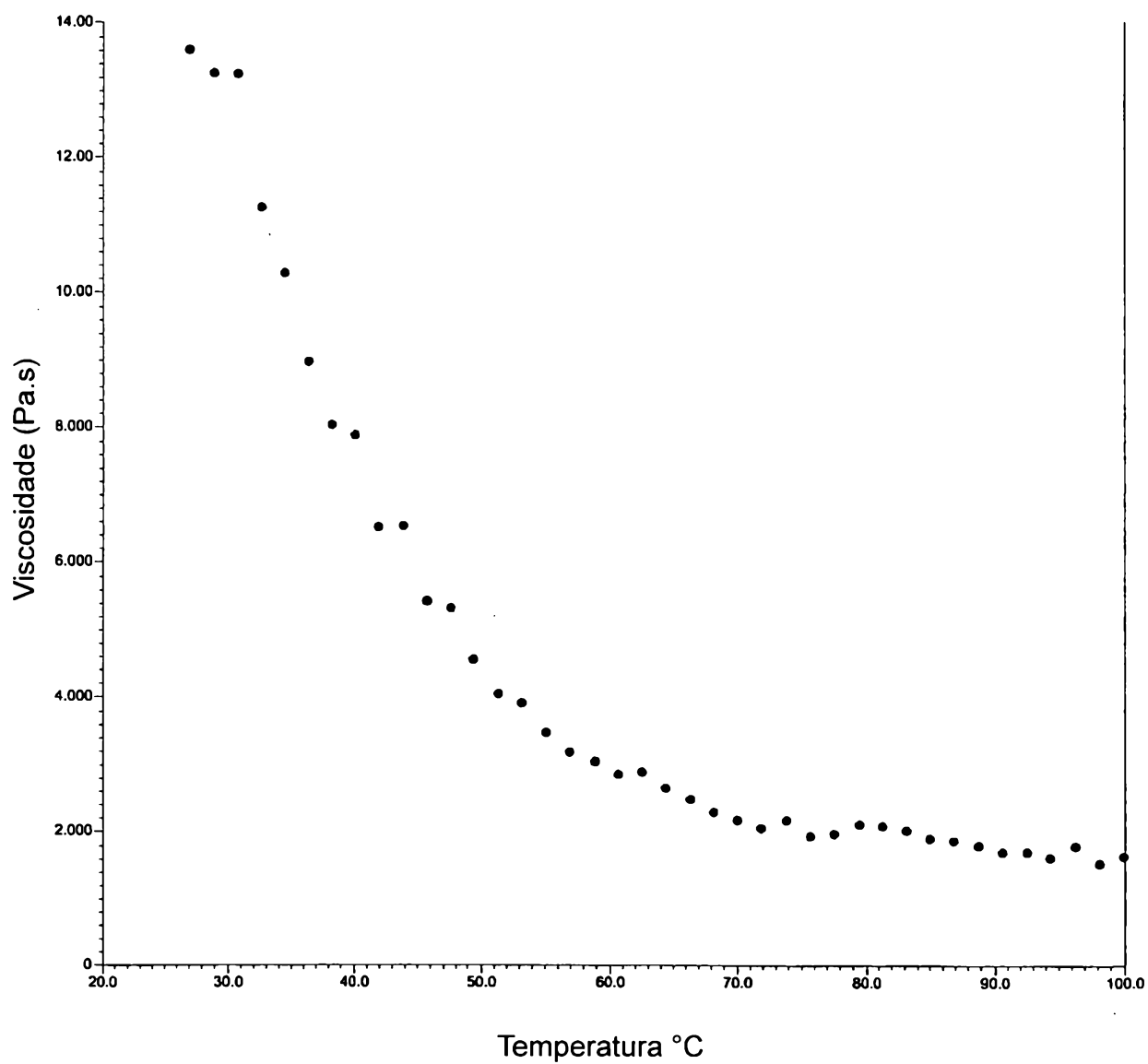


FIG. 2

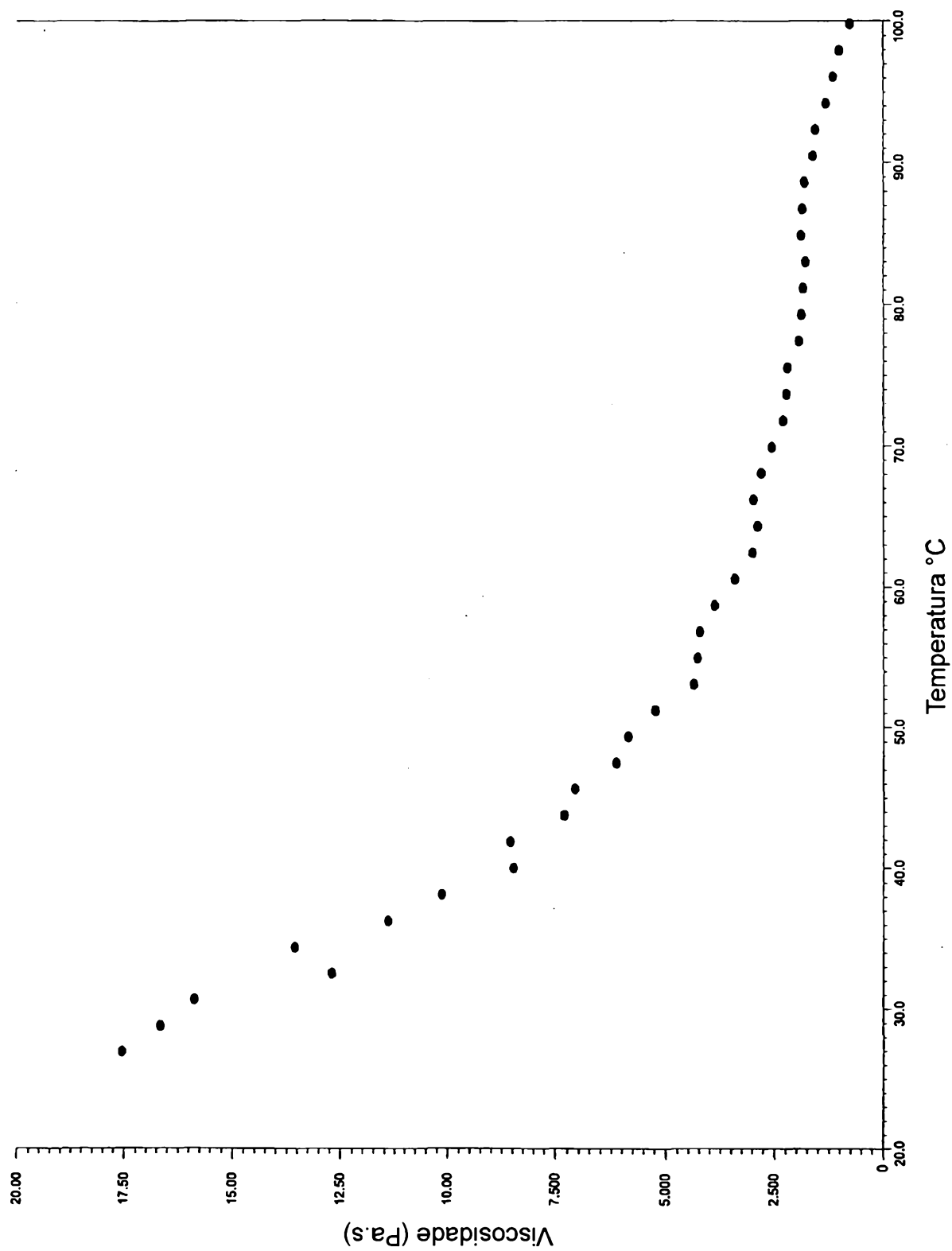


FIG. 3

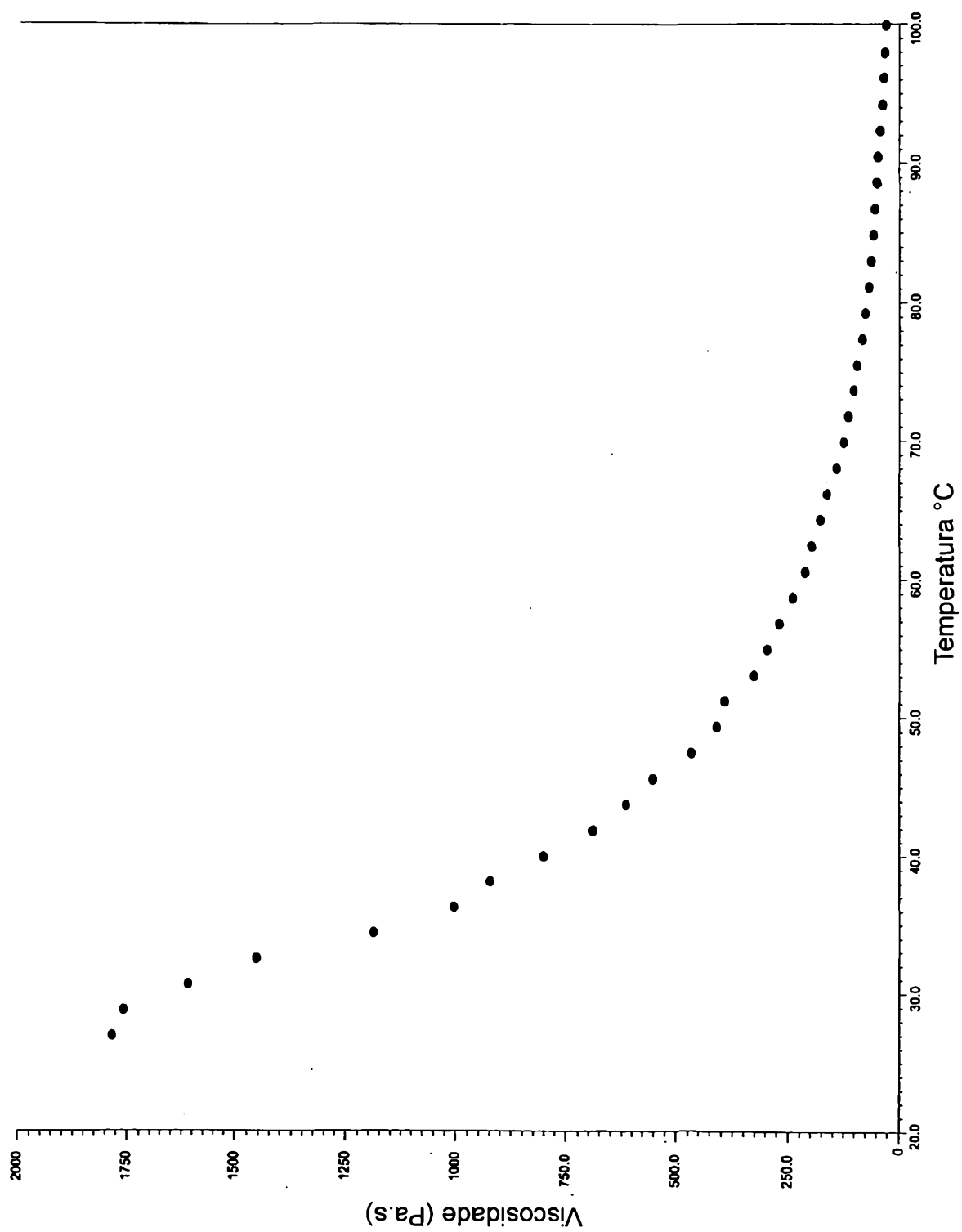


FIG. 4

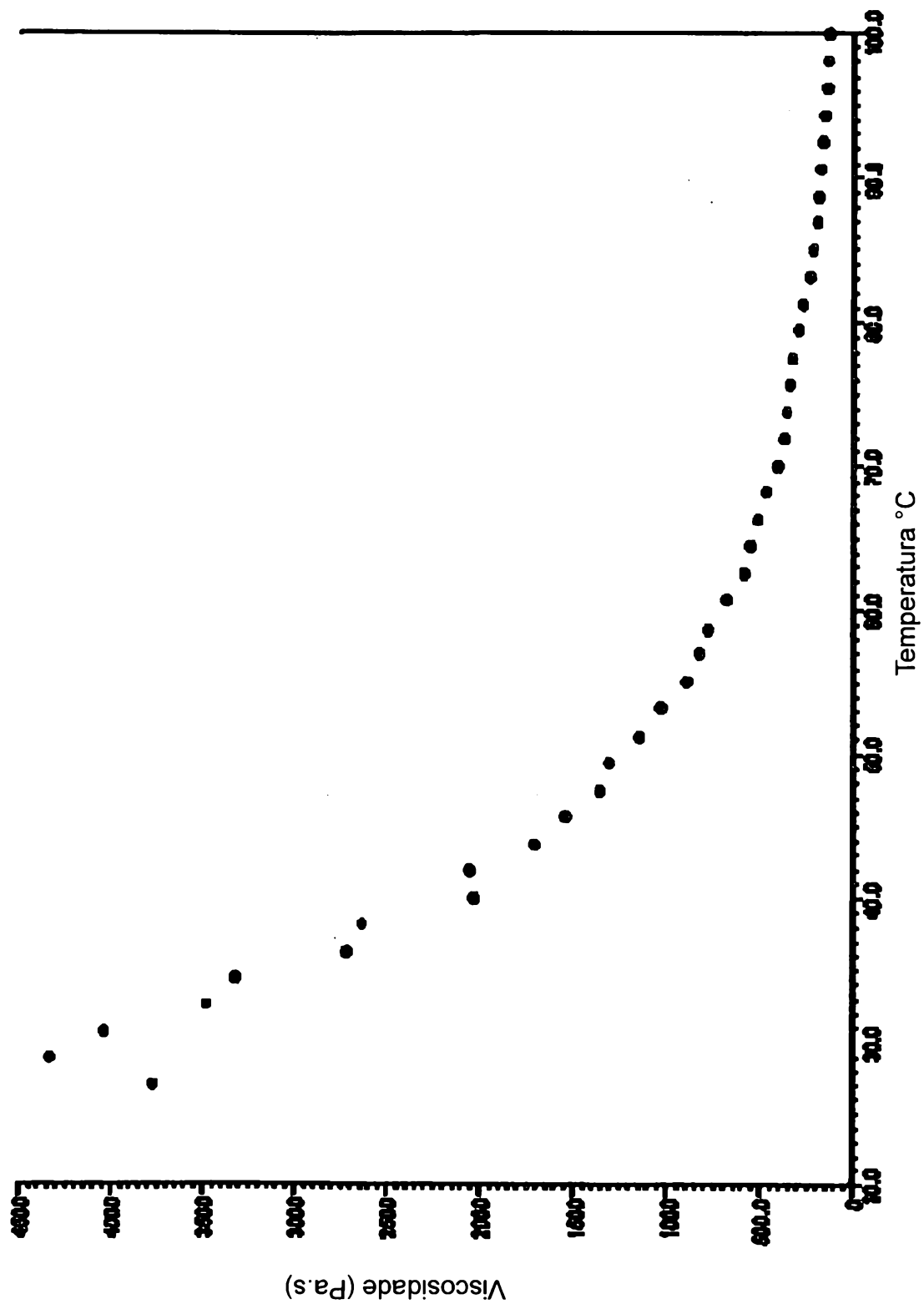


FIG. 5

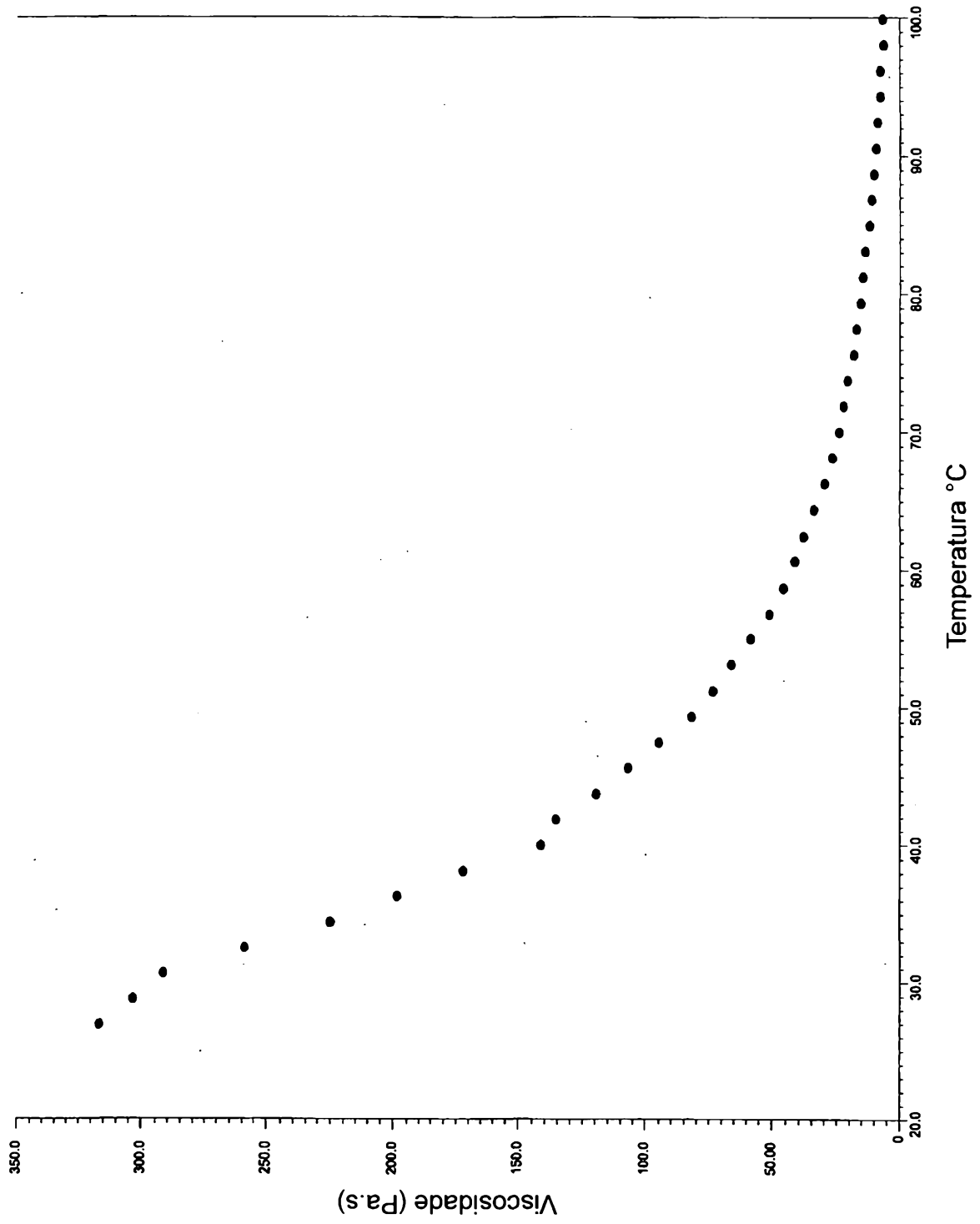


FIG. 6

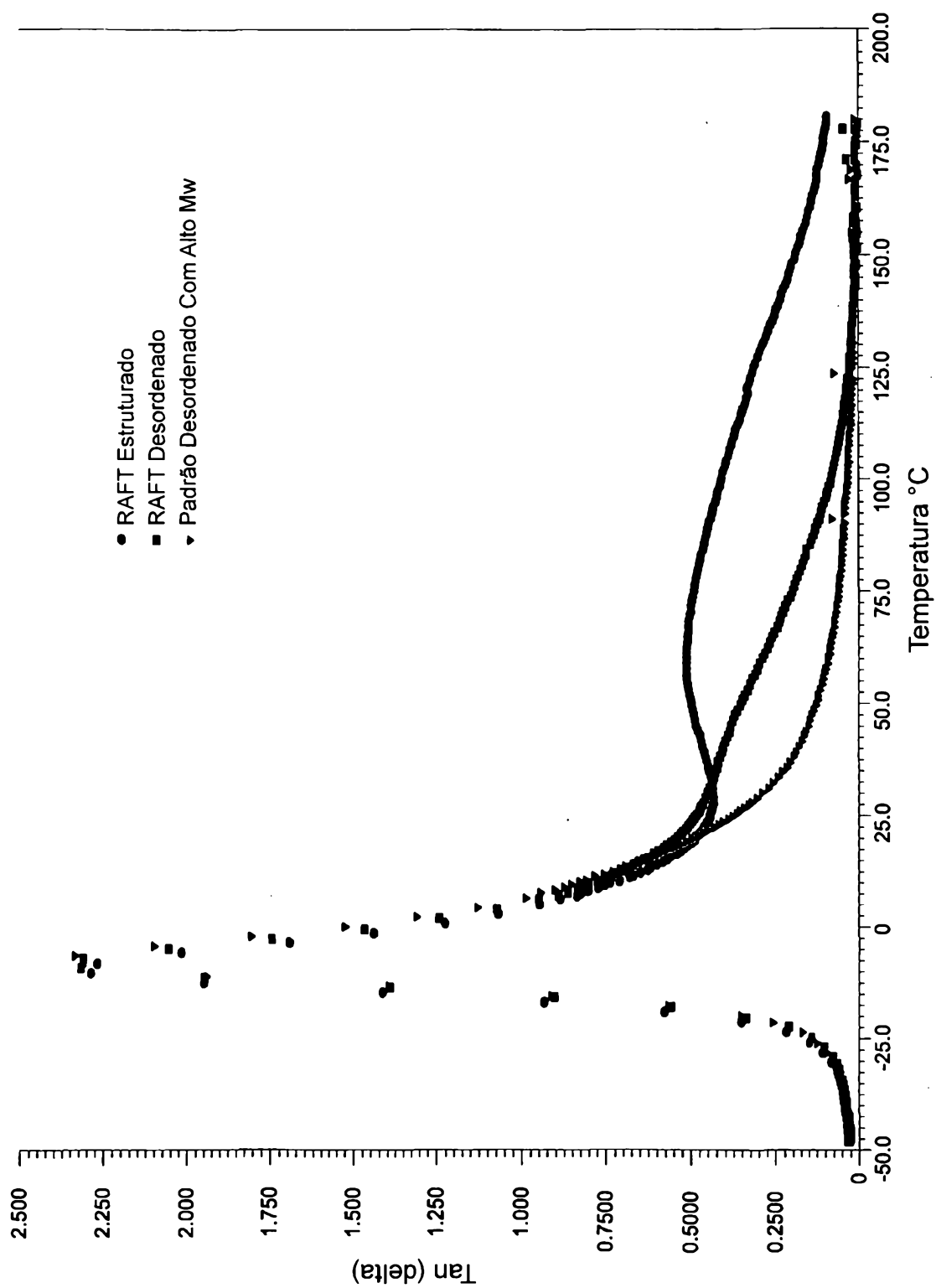


FIG. 7

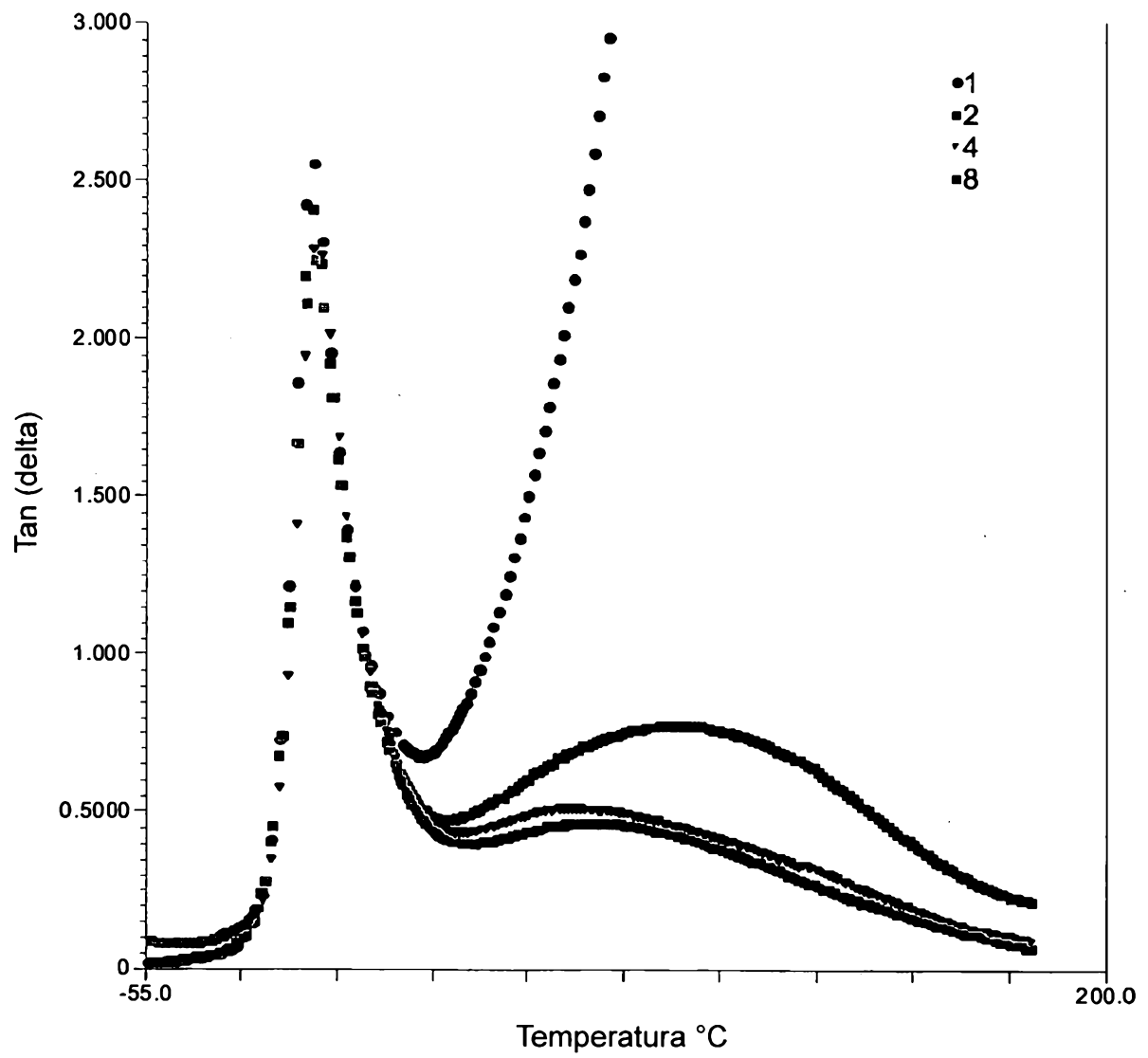


FIG. 8

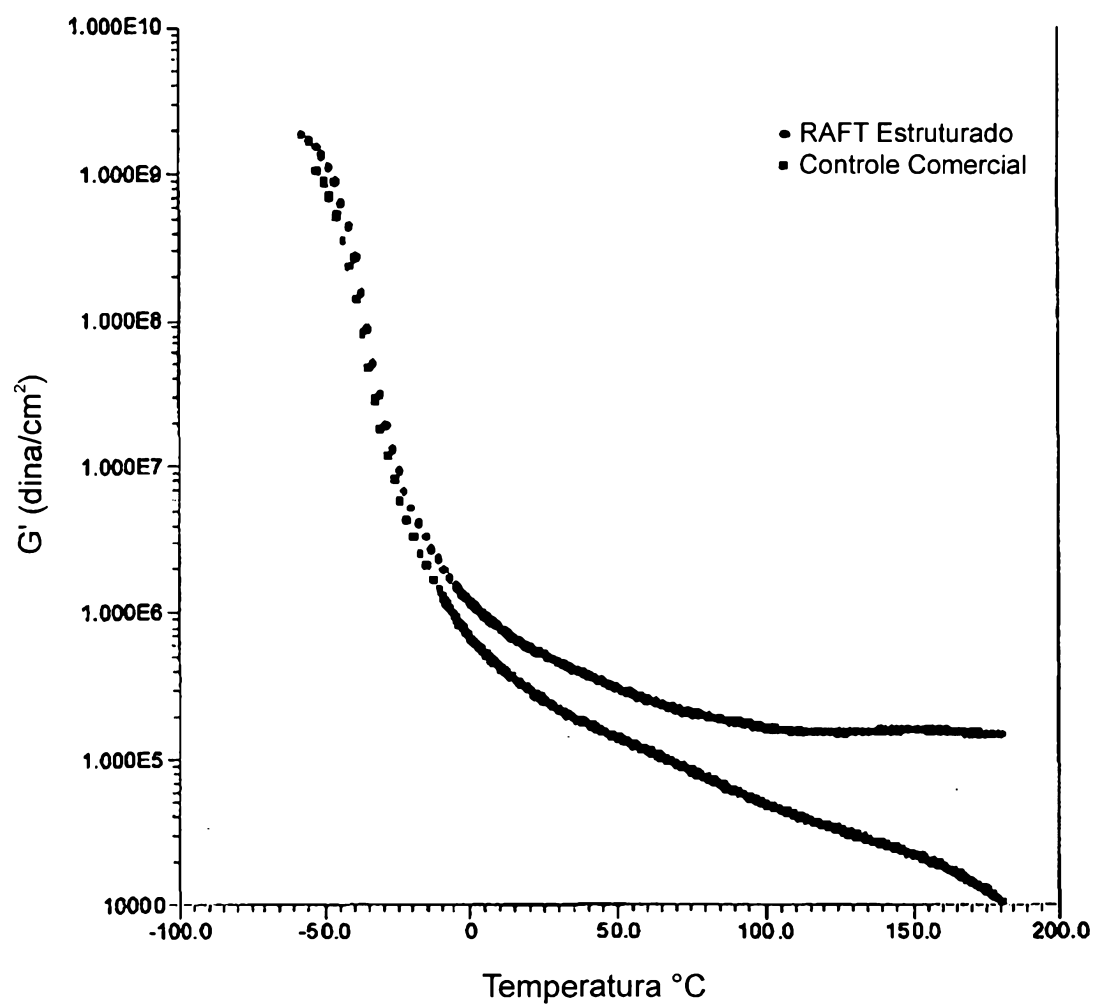


FIG. 9