

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 911 491**

51 Int. Cl.:

C08F 297/02 (2006.01)

C08F 265/04 (2006.01)

C08F 299/00 (2006.01)

C08F 297/00 (2006.01)

C08L 53/00 (2006.01)

C08F 287/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.11.2018 PCT/JP2018/041808**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.05.2019 WO19098153**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2018 E 18878389 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2022 EP 3712185**

54 Título: **Copolímero de bloques (met)acrílicos y composición curable por rayos de energía activa que lo contiene**

30 Prioridad:

15.11.2017 JP 2017220122

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

19.05.2022

73 Titular/es:

**KURARAY CO., LTD. (100.0%)
1621, Sakazu Kurashiki-shi
Okayama 710-0801, JP**

72 Inventor/es:

**TAKAI, JUNYA y
SHACHI, KENJI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 911 491 T3

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

DESCRIPCIÓN

Copolímero de bloques (met)acrílicos y composición curable por rayos de energía activa que lo contiene

La presente invención se refiere a una composición curable por rayos de energía activa que contiene un copolímero de bloques (met)acrílicos que tiene un grupo curable por rayos de energía activa específico.

5 Se conocen convencionalmente composiciones curables por rayos de energía activa que se curan cuando son irradiadas por rayos de energía activa tales como luces UV o haces de electrones. Tales composiciones curables se utilizan en aplicaciones que incluyen adhesivos, adhesivos sensibles a la presión, pinturas, tintas, materiales de revestimiento y materiales estereolitográficos.

10 Por otro lado, los copolímeros de bloques (met)acrílicos que incluyen un bloque de polímero metacrílico y un bloque de polímero acrílico tienen excelentes propiedades tales como adherencia, propiedades de conformación y resistencia a la intemperie. Se espera que estas características amplíen el uso de los copolímeros hacia aplicaciones tales como adhesivos sensibles a la presión, adhesivos, materiales de recubrimiento y varios materiales de conformación.

15 Además, las propiedades combinadas de los tipos de materiales anteriores se presentan en los copolímeros de bloques (met)acrílicos que incluyen un bloque de polímero metacrílico y un bloque de polímero acrílico y tienen un grupo funcional curable por rayos de energía activa que se activa por irradiación con rayos de energía activa o se activa mediante un fotoiniciador activado por tal irradiación (en lo sucesivo, tal grupo funcional se denomina "grupo curable por rayos de energía activa") (véase el Documento de Patente 1). Por ejemplo, tales copolímeros de bloques (met)acrílicos pueden obtenerse formando un bloque de polímero acrílico mediante la polimerización de acrilato de butilo y copolimerizando metacrilato de metilo y metacrilato de alilo para introducir grupos alilo que sirven como grupos curables por rayos de energía activa.

20 Documento de patente 1: JP-A-2011-184678

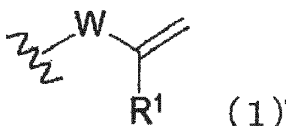
25 Un desafío al que se enfrentan las composiciones curables por rayos de energía activa es la mejora de la velocidad de curado cuando las composiciones se irradian con rayos de energía activa. La tasa de curado depende de la estructura de los grupos curables por rayos de energía activa. De los grupos curables por rayos de energía activa, se sabe que los grupos alilo tienen una reactividad relativamente baja. En particular, tales grupos, cuando están presentes en composiciones de monómero de acrilato utilizadas en diversas aplicaciones tales como adhesivos, adhesivos sensibles a la presión, pinturas, tintas y materiales de revestimiento, muestran una tasa de curado notablemente baja.

30 La presente invención se ha realizado en base a las circunstancias discutidas anteriormente. Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición curable por rayos de energía activa que contiene un copolímero de bloques (met)acrílicos que presenta una excelente capacidad para el curado por rayos de energía activa.

Los autores de la presente invención llevaron a cabo extensos estudios dirigidos a resolver los problemas descritos anteriormente. Como resultado, los presentes inventores han encontrado que un copolímero de bloques (met)acrílicos que tiene un grupo curable por rayos de energía activa específico exhibe buena capacidad de curado, y han completado la presente invención basándose en ese hallazgo y en estudios adicionales.

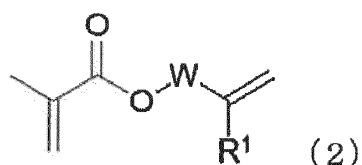
35 Es decir, la presente invención se refiere a:

[1] Una composición curable por rayos de energía activa que comprende un copolímero de bloques (met)acrílicos que incluye un bloque de polímero metacrílico (A) que tiene un grupo curable por rayos de energía activa que incluye una estructura parcial (1) representada por la fórmula general (1) a continuación, y un bloque de polímero acrílico (B) que no tiene grupos curables por rayos de energía activa;



40 donde R¹ indica un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y W indica un grupo hidrocarbonado saturado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, en donde

45 el bloque de polímero metacrílico (A), que tiene el grupo curable por rayos de energía activa que incluye una estructura parcial (1), incluye unidades de monómero que se derivan de un éster de metacrilato representado por la fórmula general (2) a continuación;



donde R¹ y W son como se definen aquí anteriormente.

[2] La composición curable por rayos de energía activa descrita en [1], en donde la proporción del número de moles de las estructuras parciales (1) con respecto al número de moles de todas las unidades monoméricas que constituyen el bloque de polímero metacrílico (A) es de 0,1 a 50% en moles.

Los copolímeros de bloques (met)acrílicos descritos en el presente documento presentan una excelente capacidad de curado por rayos de energía activa. Las composiciones curables por rayos de energía activa de acuerdo con la presente invención contienen los copolímeros de bloques (met)acrílicos. También se proporcionan productos curados de estos materiales.

La presente invención se describirá en detalle a continuación.

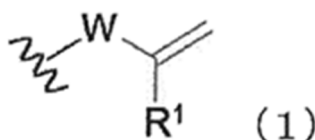
En la presente memoria descriptiva, el término "(met)acrílico" es un término general que indica tanto "metacrílico" como "acrílico".

Un copolímero de bloques (met)acrílicos descrito aquí incluye un bloque de polímero metacrílico (A), que tiene un grupo curable por rayos de energía activa que incluye una estructura parcial (1), y un bloque de polímero acrílico (B) que no tiene grupos curables por rayos de energía activa.

Bloques de polímero metacrílico (A)

El bloque de polímero metacrílico (A) tiene un grupo curable por rayos de energía activa que incluye una estructura parcial (1) representada por la siguiente fórmula general (1).

[Quím. 2]



En la fórmula, R¹ indica un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y W indica un grupo hidrocarbonado saturado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono,

Los grupos curables por rayos de energía activa que incluyen una estructura parcial (1) presentan capacidad de polimerización cuando se irradian con rayos de energía activa. Como resultado de esta capacidad de polimerización, el copolímero de bloques (met)acrílicos descrito aquí, o una composición curable por rayos de energía activa de la invención que contiene el copolímero, se cura en un producto curado mediante la aplicación de rayos de energía activa. En la presente memoria descriptiva, el término rayos de energía activa significa rayos de luz, ondas electromagnéticas, rayos de partículas y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de los rayos de luz incluyen luces ultravioleta lejanas, luces ultravioleta (UV), luces ultravioleta cercanas, luces visibles y luces infrarrojas. Ejemplos de ondas electromagnéticas incluyen rayos X y rayos γ. Ejemplos de rayos de partículas incluyen haces de electrones (EB), haces de protones (haces de partículas α) y haces de neutrones. De estos rayos de energía activa, las luces ultravioleta y los haces de electrones son preferibles desde puntos de vista tales como la tasa de curado y la disponibilidad y precio de los irradiadores, siendo más preferibles las luces ultravioleta.

En la fórmula general (1), R¹ indica un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Aquí, el grupo hidrocarbonado representado por R¹ es un grupo hidrocarbonado monovalente que no tiene dobles ni triples enlaces. Ejemplos de los grupos hidrocarbonados con 1 a 10 átomos de carbono indicados por R¹ incluyen, por ejemplo, grupos alquilo tales como grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo isobutilo, grupo sec-butilo, grupo t-butilo, grupo 2-metilbutilo, grupo 3-metilbutilo, grupo 2-etilbutilo, grupo 2,2-dimetilbutilo, grupo 2,3-dimetilbutilo, grupo n-pentilo, grupo neopentilo, grupo n-hexilo, grupo 2-metilpentilo, grupo 3-metilpentilo y grupo n-decilo; grupos cicloalquilo tales como grupo ciclopropilo, grupo ciclobutilo, grupo ciclopentilo y grupo ciclohexilo; grupos arilo tales como grupo fenilo y grupo naftilo; y grupos aralquilo tales como grupo bencilo y grupo feniletilo. Desde el punto de vista de la curabilidad por rayos de energía activa, R¹ es preferiblemente un grupo hidrocarbonado saturado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo hidrocarbonado saturado que tiene de 1 a 2 átomos de carbono y aún más preferiblemente un grupo metilo. Los grupos curables por rayos de energía activa que incluyen una estructura parcial (1) presentan una mayor reactividad y alcanzan una mayor capacidad de curado por

rayos de energía activa probablemente como resultado de que R¹ es un grupo hidrocarbonado dador de electrones, y no un átomo de hidrógeno.

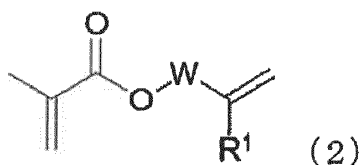
En la fórmula general (1), W indica un grupo hidrocarbonado saturado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. Aquí, el grupo hidrocarbonado saturado representado por W es un grupo hidrocarbonado divalente que no tiene dobles ni triples enlaces. W puede ser lineal, ramificado o cíclico, preferiblemente lineal o ramificado, y más preferiblemente lineal. Los ejemplos de W incluyen el grupo etano-1,1-diilo, el grupo etano-1,2-diilo, el grupo propano-1,1-diilo, el grupo propano-1,2-diilo, el grupo propano-1,3-diilo, el grupo pentano-1,5-diilo, el grupo hexano-1,6-diilo y el grupo ciclohexano-1,4-diilo. Desde el punto de vista de la capacidad de curado por rayos de energía activa, W es preferiblemente un grupo hidrocarbonado saturado que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo hidrocarbonado saturado que tiene 2 átomos de carbono, y de forma particularmente preferible un grupo etano-1,2-diilo.

Desde el punto de vista de la curabilidad por rayos de energía activa, la proporción del número de moles de las estructuras parciales (1) con respecto al número de moles de todas las unidades monoméricas que constituyen el bloque de polímero metacrílico (A) está preferiblemente en el intervalo de no menos de 0,1% en moles y no más de 50% en moles, más preferiblemente en el intervalo de no menos de 0,5% en moles y no más de 40% en moles, y aún más preferiblemente en el intervalo de no menos de 1,0% en moles y no más del 30% en moles.

Los grupos curables por rayos de energía activa que incluyen una estructura parcial (1) pueden estar presentes en un extremo terminal o en una cadena lateral del bloque de polímero metacrílico (A). Para alcanzar una proporción preferida de las estructuras parciales (1) que se introducen, es preferible que los grupos estén presentes al menos en cadenas laterales.

El bloque de polímero metacrílico (A) incluye unidades de monómero que se derivan de un éster de metacrilato representado por la fórmula general (2) a continuación. Cuando se usa un éster de metacrilato representado por la fórmula general (2), los grupos metacrilóilo se polimerizan selectivamente mediante polimerización aniónica viva, en condiciones que se describirán más adelante, para formar un bloque de polímero metacrílico (A) que tiene un grupo curable por rayos de energía activa que incluye una estructura parcial (1).

[Quím. 3]



En la fórmula, R¹ indica un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y W indica un grupo hidrocarbonado saturado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono.

Los ejemplos específicos de la fórmula general (2) incluyen metacrilato de 3-metil-3-butenilo, metacrilato de 4-metil-4-pentenilo, metacrilato de 5-metil-5-hexenilo, metacrilato de 6-metil-6-heptenilo, metacrilato de 7-metil-7-octenilo, metacrilato de 3-etil-3-butenilo, metacrilato de 4-etil-4-pentenilo, metacrilato de 5-etil-5-hexenilo, metacrilato de 6-etil-6-heptenilo y metacrilato de 7-etil-7-octenilo. De estos, son preferibles el metacrilato de 3-metil-3-butenilo, metacrilato de 4-metil-4-pentenilo, metacrilato de 5-metil-5-hexenilo, metacrilato de 6-metil-6-heptenilo y metacrilato de 7-metil-7-octenilo, y es más preferible el metacrilato de 3-metil-3-butenilo. Los ésteres de metacrilato se pueden usar en solitario o se pueden usar dos o más en combinación.

Desde el punto de vista de la curabilidad por rayos de energía activa, la proporción del número de moles de las unidades monoméricas obtenidas a partir del éster de metacrilato de fórmula general (2) con respecto al número de moles de todas las unidades monoméricas que constituyen el bloque polimérico metacrílico (A) está preferiblemente en el intervalo de no menos de 0,1% en moles y no más de 50% en moles, más preferiblemente en el intervalo de no menos de 0,5% en moles y no más de 40% en moles, y aún más preferiblemente en el intervalo de no menos de 1,0% en moles y no más de 30% en moles.

Además de las unidades monoméricas del éster de metacrilato representado por la fórmula general (2), el bloque polimérico metacrílico (A) incluye preferiblemente unidades monoméricas obtenidas a partir de un éster de metacrilato monofuncional que tiene un grupo metacrilóilo.

Los ejemplos de ésteres de metacrilato monofuncionales que tienen un grupo metacrilóilo incluyen, por ejemplo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de dodecilo, metacrilato de 2-metoxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxibutilo, metacrilato de trimetoxisililpropilo, metacrilato de 2-aminoetilo, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, metacrilato de N,N-dietilaminoetilo, metacrilato de fenilo, metacrilato de naftilo, 2-(trimetilsililoxi) metacrilato de etilo, metacrilato de 3-(trimetilsililoxi)propilo, metacrilato de glicidilo, γ-(metacrilóiloxipropil)trimetoxisilano, aducto de óxido de etileno del

ácido metacrílico, metacrilato de trifluorometilmetilo, metacrilato de 2-trifluorometiletilo, metacrilato de 2-perfluoroetilo, metacrilato de 2-perfluoroetil-2-perfluorobutiletilo, metacrilato de 2-perfluoroetilo, metacrilato de perfluorometilo, metacrilato de diperfluorometilmetilo, metacrilato de 2-perfluorometil-2-perfluoroetilmetilo, metacrilato de 2-perfluorohexiletilo, metacrilato de 2-perfluorodeciletilo y metacrilato de 2-perfluorohexadeciletilo. De éstos, son preferibles los metacrilatos de alquilo que tienen un grupo alquilo con 1 a 5 átomos de carbono, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo y metacrilato de t-butilo. El metacrilato de metilo es más preferible.

El contenido de las unidades monoméricas obtenidas a partir del éster de metacrilato monofuncional que tiene un grupo metacrilóilo (por ejemplo, metacrilato de metilo) es preferiblemente no menos de 30% en masa con respecto a todas las unidades monoméricas en el bloque de polímero metacrílico (A), y es más preferiblemente no menos de 40% en masa, y aún más preferiblemente no menos de 50% en masa.

Además, la proporción del número de moles de las unidades monoméricas obtenidas a partir del éster de metacrilato monofuncional que tiene un grupo metacrilóilo (por ejemplo, metacrilato de metilo) está preferiblemente en el intervalo de no menos de 50% en moles y no más de 99,9% en moles. y más preferiblemente en el intervalo de no menos de 60% en moles y no más de 99,5% en moles con respecto al número de moles de todas las unidades monoméricas en el bloque polimérico metacrílico (A).

El bloque de polímero metacrílico (A) puede incluir unidades monoméricas obtenidas a partir de un monómero adicional distinto de los ésteres de metacrilato representados por la fórmula general (2) y los ésteres de metacrilato monofuncionales que tienen un grupo metacrilóilo. Los ejemplos de tales monómeros adicionales incluyen, por ejemplo, ésteres de acrilato tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isobornilo, acrilato de dodecilo, acrilato de 2-metoxietilo, acrilato de 2-hidroxiethyl, acrilato de 2-hidroxibutilo, acrilato de trimetoxisililpropilo, acrilato de 2-aminoetilo, acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, acrilato de N,N-dietilaminoetilo, acrilato de fenilo, acrilato de naftilo, acrilato de 2-(trimetilsililo)etilo, acrilato de 3-(trimetilsililo)propilo, acrilato de glicidilo, γ -(acrilóiloxipropil)trimetoxisilano, aducto de ácido acrílico con óxido de etileno, acrilato de trifluorometilmetilo, acrilato de 2-trifluorometiletilo, acrilato de 2-perfluoroetilo, acrilato de 2-perfluoroetil-2-perfluorobutiletilo, acrilato de 2-perfluoroetilo, acrilato de perfluorometilo, acrilato de diperfluorometilmetilo, acrilato de 2-perfluorometil-2-perfluoroetilo, acrilato de 2-perfluorohexiletilo, acrilato de 2-perfluorodeciletilo y acrilato de 2-perfluorohexadeciletilo; ésteres de α -alcoxiacrilato tales como α -metoxiacrilato de metilo y α -etoxiacrilato de metilo; ésteres de crotonato tales como crotonato de metilo y crotonato de etilo; ésteres de 3-alcoxiacrilato tales como ésteres de 3-metoxiacrilato; (met)acrilamidas tales como N-isopropil(met)acrilamida, N-t-butil(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida y N,N-dietil(met)acrilamida; 2-fenilacrilato de metilo, 2-fenilacrilato de etilo, 2-bromoacrilato de n-butilo, 2-bromometilacrilato de metilo, 2-bromometilacrilato de etilo, metilvinilcetona, etilvinilcetona, metilisopropenilcetona y etilisopropenilcetona. Los monómeros adicionales se pueden usar en solitario o se pueden usar dos o más en combinación.

El contenido de las unidades monoméricas obtenidas a partir del monómero adicional es preferiblemente no más de 10% en masa, y más preferiblemente no más de 5% en masa con respecto a todas las unidades monoméricas en el bloque polimérico metacrílico (A). Cuando el copolímero de bloques (met)acrílicos contiene una pluralidad de bloques polimérico metacrílico (A), el contenido de las unidades monoméricas obtenidas a partir del monómero adicional es, en una realización deseada, preferiblemente no más de 10% en masa, y más preferiblemente no más de 5% en masa en cada uno de los bloques poliméricos.

El peso molecular medio numérico del bloque polimérico metacrílico (A) está, aunque no particularmente limitado, preferiblemente en el intervalo de no menos de 500 y no más de 100.000, y más preferiblemente en el intervalo de no menos de 1.000 y no más de 50.000 desde puntos de vista como la manejabilidad, la viscosidad y las características mecánicas del copolímero de bloques (met)acrílicos que se obtiene. Cuando el copolímero de bloques (met)acrílicos contiene una pluralidad de bloques de polímero metacrílico (A), el peso molecular medio numérico de cada uno de los bloques de polímero está preferiblemente en el intervalo anterior.

En la presente memoria descriptiva, el peso molecular medio numérico y el peso molecular medio ponderal descritos más adelante son valores medidos mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) (en relación con los poliestirenos estándar).

El contenido del bloque de polímero metacrílico (A) en el copolímero de bloques (met)acrílicos descrito en el presente documento no está particularmente limitado, pero preferiblemente es no menos de 1% en masa y no más de 70% en masa, más preferiblemente no menos del 1% en masa y no más del 60% en masa, y aún más preferiblemente no menos del 2% en masa y no más del 50% en masa. Cuando el contenido es del 70% en masa o menos, los productos curados obtenidos por curado del copolímero de bloques (met)acrílicos descrito en este documento tienden a alcanzar una excelente flexibilidad. Cuando el contenido es del 1% en masa o superior, el copolímero de bloques (met)acrílicos descrito en el presente documento tiende a exhibir una excelente velocidad de curado cuando se irradia con rayos de energía activa. En el caso de que el copolímero de bloques (met)acrílicos incluya una pluralidad de bloques de polímero metacrílico (A), es preferible que el contenido total de todos los bloques de polímero metacrílico (A) satisfaga el valor anterior.

Bloques de polímero acrílico (B)

El copolímero de bloques (met)acrílicos incluye un bloque de polímero acrílico (B) que no tiene grupos curables por rayos de energía activa.

5 En la presente memoria descriptiva, los grupos curables por rayos de energía activa significan grupos funcionales que presentan capacidad de polimerización cuando se irradian con los rayos de energía activa descritos anteriormente. Ejemplos de grupos curables por rayos de energía activa incluyen, por ejemplo, grupos funcionales que tienen un doble enlace etilénico (en particular, un doble enlace etilénico representado por la fórmula general $\text{CH}_2=\text{CR}$ - (donde R es un grupo alquilo o un átomo de hidrógeno)) tales como la estructura parcial (1) descrita anteriormente, grupo metalilo, grupo alilo, grupo (met)acrililo, grupo vinilo, grupo viniloxi, grupo 1,3-dienilo y grupo estirilo; y grupos
10 funcionales que incluyen un grupo epoxi, un grupo oxetanilo, un grupo tiol, un grupo maleimida, etc.

El bloque de polímero acrílico (B) incluye preferiblemente unidades monoméricas obtenidas a partir de un éster de acrilato.

15 Los ejemplos de ésteres de acrilato incluyen, por ejemplo, ésteres de monoacrilato tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de isooctilo, acrilato de isobornilo, acrilato de dodecilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de 2-metoxietilo, acrilato de 2-metoxipropilo, acrilato de 3-metoxipropilo, acrilato de 2-metoxibutilo, acrilato de 4-metoxibutilo, acrilato de 2-etoxietilo, acrilato de 3-etoxipropilo, acrilato de 4-etoxibutilo, acrilato de metoxidietilenglicol, acrilato de etoxidietilenglicol, acrilato de metoxitrietilenglicol, acrilato de etoxitrietilenglicol, acrilato de metoxidipropilenglicol, acrilato de etoxidipropilenglicol, acrilato de metoxitripropilenglicol, acrilato de etoxitripropilenglicol, acrilato de trimetoxisililpropilo, acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, acrilato de N,N-dietilaminoetilo, acrilato de fenilo, acrilato de naftilo, acrilato de 2-(trimetilsililoxi)etilo y acrilato de 3-(trimetilsililoxi)propilo. De éstos, son preferibles los acrilatos de alquilo que tienen un grupo alquilo con 4 o más átomos de carbono, tales como acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de dodecilo y acrilato de n-octilo, y acrilato de 2-metoxietilo. Son más preferibles acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-butilo y acrilato de 2-metoxietilo. Los ésteres de acrilato se pueden usar en solitario o se pueden usar dos o más en combinación.

20 El contenido de las unidades monoméricas obtenidas a partir del éster de acrilato es preferiblemente no menos de 90% en masa con respecto a todas las unidades monoméricas en el bloque de polímero acrílico (B), y más preferiblemente no menos de 95% en masa, y puede ser del 100% en masa. El bloque de polímero acrílico (B) puede incluir unidades monoméricas obtenidas a partir de un monómero adicional distinto de los ésteres de acrilato descritos anteriormente. Los
25 ejemplos de tales monómeros adicionales incluyen metacrilatos de alquilo tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de isobornilo y metacrilato de dodecilo; ésteres de metacrilato tales como metacrilato de 2-metoxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxibutilo, metacrilato de trimetoxisililpropilo, metacrilato de 2-aminoetilo, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo, metacrilato de N,N-dietilaminoetilo, metacrilato de fenilo, metacrilato de naftilo, metacrilato de 2-(trimetilsililoxi)etilo, metacrilato de 3-(trimetilsililoxi)propilo, metacrilato de glicidilo, γ -(metacrililoiloxipropil)trimetoxisilano, aducto del ácido metacrílico con óxido de etileno, metacrilato de trifluorometilmetilo, metacrilato de 2-trifluorometiletilo, metacrilato de 2-perfluoroetiletilo, metacrilato de 2-perfluoroetil-2-perfluorobutiletilo, metacrilato de 2-perfluoroetilo, metacrilato de perfluorometilo, metacrilato de diperfluorometilmetilo, metacrilato de 2-perfluorometil-2-perfluoroetilmetilo, metacrilato de 2-perfluorohexiletilo, metacrilato de 2-perfluorodeciletilo y metacrilato de 2-perfluorohexadeciletilo; ésteres de α -alcoxiacrilato tales como α -metoxiacrilato de metilo y α -etoxiacrilato de metilo; ésteres de crotonato tales como crotonato de metilo y crotonato de etilo; ésteres de 3-alcoxiacrilato tales como ésteres de 3-metoxiacrilato; (met)acrilamidas tales como N-isopropil(met)acrilamida, N-t-butil(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida y N,N-dietil(met)acrilamida; metil vinil cetona, etil vinil cetona, metil isopropenil cetona y etil isopropenil cetona. Los monómeros adicionales se pueden usar en solitario o se pueden usar
35 dos o más en combinación. El contenido de las unidades monoméricas obtenidas a partir del monómero adicional es preferiblemente no más de 10% en masa, y más preferiblemente no más de 5% en masa con respecto a todas las unidades monoméricas en el bloque de polímero acrílico (B).

40 El peso molecular medio numérico del bloque de polímero acrílico (B) está, aunque no particularmente limitado, preferiblemente en el intervalo de 3.000 a 300.000, y más preferiblemente en el intervalo de 5.000 a 200.000 desde puntos de vista tales como la manejabilidad, la viscosidad y la características mecánicas del copolímero de bloques (met)acrílicos que se obtiene. Cuando el copolímero de bloques (met)acrílicos contiene una pluralidad de bloques de polímeros acrílicos (B), el peso molecular medio numérico de cada uno de los bloques de polímeros está preferiblemente en el intervalo anterior.

45 El contenido del bloque de polímero acrílico (B) en el copolímero de bloques (met)acrílicos descrito en el presente documento no está particularmente limitado, pero preferiblemente es no menos del 30% en masa y no más del 99% en masa, más preferiblemente no menos del 40% en masa y no más del 99% en masa, y aún más preferiblemente no menos del 50% en masa y no más del 98% en masa. Cuando el contenido es del 30% en masa o superior, los productos curados obtenidos mediante el curado del copolímero de bloques (met)acrílicos descrito en este documento tienden a alcanzar una excelente flexibilidad. Cuando el contenido es del 99% en masa o menos, el copolímero de
50 bloques (met)acrílicos descrito en el presente documento tiende a exhibir una excelente velocidad de curado cuando

se irradia con rayos de energía activa. En el caso de que el copolímero de bloques (met)acrílicos incluya una pluralidad de bloques de polímero acrílico (B), es preferible que el contenido total de todos los bloques de polímero acrílico (B) satisfaga el valor anterior.

Copolímeros de bloques (met)acrílicos

- 5 El peso molecular medio numérico (Mn) del copolímero de bloques (met)acrílicos descrito en el presente documento no está particularmente limitado pero, desde puntos de vista tales como la manejabilidad, la viscosidad y las características mecánicas, es preferiblemente no menos de 4.000 y no más de 400.000, más preferiblemente no menos de 7.000 y no más de 200.000, y aún más preferiblemente no menos de 10.000 y no más de 100.000. La distribución de pesos moleculares (Mw/Mn), es decir, el cociente peso molecular medio ponderal (Mw)/peso molecular
- 10 medio numérico (Mn) del copolímero de bloques (met)acrílicos descrito en el presente documento es preferiblemente no más de 2,00, más preferiblemente está en el intervalo de no menos de 1,01 y no más de 2,00, aún más preferiblemente en el intervalo de no menos de 1,01 y no más de 1,80, y lo más preferiblemente en el intervalo de no menos de 1,01 y no más de 1,50.

- 15 El copolímero de bloques (met)acrílicos descrito en el presente documento es un copolímero de bloques que incluye al menos un bloque de polímero metacrílico (A) y al menos un bloque de polímero acrílico (B). El copolímero de bloques (met)acrílicos puede tener un bloque de polímero adicional además del bloque de polímero metacrílico (A) y el bloque de polímero acrílico (B). El número de los respectivos bloques de polímero y el orden en el que se unen no están particularmente limitados. Desde el punto de vista de la curabilidad por rayos de energía activa, es preferible que el bloque de polímero metacrílico (A) defina al menos un extremo del copolímero de bloques (met)acrílicos. Desde el
- 20 punto de vista de la facilidad de la producción del copolímero de bloques (met)acrílicos, el polímero es más preferiblemente lineal. En particular, el copolímero es más preferiblemente un copolímero dibloque compuesto por un bloque de polímero metacrílico (A) y un bloque de polímero acrílico (B) acoplados entre sí, o un copolímero tribloque en el que un bloque de polímero metacrílico (A) está unido a ambos extremos de un bloque de polímero acrílico (B).

- 25 El copolímero de bloques (met)acrílicos descrito en el presente documento se puede producir mediante cualquier método sin limitación, pero se produce preferiblemente mediante polimerización aniónica o polimerización por radicales. Desde el punto de vista del control de la polimerización, el copolímero se produce más preferiblemente mediante polimerización aniónica viva o polimerización viva por radicales, y aún más preferiblemente se produce mediante polimerización aniónica viva.

- 30 Los ejemplos de los procesos de polimerización viva por radicales incluyen polimerización con un agente de transferencia de cadena como el polisulfuro, polimerización con un complejo de porfirina cobalto, polimerización con un nitróxido (véase WO 2004/014926), polimerización utilizando un compuesto de heteroelementos de un período superior, como un compuesto de organotelurio (véase Patente Japonesa No. 3839829), polimerización de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT) (véase Patente Japonesa No. 3639859), y polimerización por radicales de transferencia atómica (ATRP) (véase Patente Japonesa No. 3040172 y WO
- 35 2004/013192). De estos procesos de polimerización viva por radicales, es preferible la polimerización por radicales con transferencia de átomos. Un proceso más preferido es la polimerización por radicales de transferencia atómica que usa un haluro orgánico o un compuesto de sulfonilo halogenado como iniciador y es catalizada por un complejo metálico que tiene al menos un metal central seleccionado de Fe, Ru, Ni y Cu.

- 40 Los ejemplos de los procesos de polimerización aniónica viva incluyen polimerización viva utilizando un complejo de metal orgánico de tierras raras como iniciador de polimerización (véase JP-A-H06-93060), polimerización aniónica viva realizada con un compuesto orgánico de metal alcalino como iniciador de polimerización en presencia de una sal de ácido mineral tal como una sal de metal alcalino o alcalinotérreo (véase JP-A-H05-507737), y polimerización aniónica viva realizada con un compuesto orgánico de metal alcalino como iniciador de polimerización en presencia
- 45 de un compuesto de organoaluminio (véase JP-A-H11-335432 y WO 2013/141105). De estos procesos de polimerización aniónica viva, la polimerización aniónica viva realizada con un compuesto orgánico de metal alcalino como iniciador de la polimerización en presencia de un compuesto de organoaluminio es ventajosa porque el copolímero de bloques (met)acrílicos descrito aquí se puede producir directa y eficientemente. Por la misma razón, un proceso más preferido es la polimerización aniónica viva realizada con un compuesto de organolitio como iniciador de la polimerización en presencia de un compuesto de organoaluminio y una base de Lewis.

- 50 Los ejemplos de los compuestos de organolitio incluyen, por ejemplo, t-butil-litio, 1,1-dimetilpropil-litio, 1,1-difenilhexil-litio, 1,1-difenil-3-metilpentil-litio, α -litioisobutirato de etilo, α -litioisobutirato de butilo, α -litioisobutirato de metilo, isopropil-litio, sec-butil-litio, 1-metilbutil-litio, 2-etilpropil-litio, 1-metilpentil-litio, ciclohexil-litio, difenilmetil-litio, α -metilbencil-litio, metil-litio, n-propil-litio, n-butil-litio y n-pentil-litio. Desde el punto de vista de la disponibilidad y la capacidad de iniciar la polimerización aniónica, los compuestos de organolitio preferidos son los compuestos con 3 a
- 55 40 átomos de carbono que tienen una estructura química que tiene un átomo de carbono secundario como centro aniónico, tal como isopropil-litio, sec-butil-litio, 1-metilbutil-litio, 1-metilpentil-litio, ciclohexil-litio, difenilmetil-litio y α -metilbencil-litio, siendo particularmente preferible sec-butil-litio. Los compuestos de organolitio se pueden usar en solitario o se pueden usar dos o más en combinación.

La cantidad en la que se usa el compuesto de organolitio se puede determinar en relación con la cantidad de los

monómeros usados, de acuerdo con el peso molecular medio numérico objetivo del copolímero de bloques (met)acrílicos.

Los ejemplos de los compuestos de organoaluminio incluyen los compuestos de organoaluminio representados por la siguiente fórmula general (A-1) o (A-2).

5 AIR₂(R₃)(R₄) (A-1)

En la fórmula general (A-1), R₂ indica un grupo hidrocarbonado saturado monovalente, un grupo hidrocarbonado aromático monovalente, un grupo alcoxi, un grupo ariloxi o un grupo amino N,N-disustituido, y R₃ y R₄ indican cada uno independientemente un grupo ariloxi o R₃ y R₄ están unidos entre sí para formar un grupo arilendioxo.

AIR₅(R₆)(R₇) (A-2)

10 En la fórmula general (A-2), R₅ indica un grupo ariloxi, y cada uno de R₆ y R₇ indica independientemente un grupo hidrocarbonado saturado monovalente, un grupo hidrocarbonado aromático monovalente, un grupo alcoxi o un grupo amino N,N-disustituido.

Los ejemplos de los grupos ariloxi indicados por R₂, R₃, R₄ y R₅ independientemente en las fórmulas generales (A-1) y (A-2) incluyen, por ejemplo, grupo fenoxi, grupo 2-metilfenoxi, grupo 4-metilfenoxi, grupo 2,6-dimetilfenoxi, grupo 2,4-di-t-butilfenoxi, grupo 2,6-di-t-butilfenoxi, grupo 2,6-di-t-butil-4-metilfenoxi, grupo 2,6-di-t-butil-4-etilfenoxi, grupo 2,6-difenilfenoxi, grupo 1-naftoxi, grupo 2-naftoxi, grupo 9-fenantriloxi, grupo 1-pireniloxi y grupo 7-metoxi-2-naftoxi.

Los ejemplos de los grupos arilendioxo formados por R₃ y R₄ unidos entre sí en la fórmula general (A-1) incluyen, por ejemplo, grupos funcionales obtenidos a partir de compuestos que tienen dos grupos hidroxilo fenólicos por eliminación de los átomos de hidrógeno de los dos grupos hidroxilo fenólicos, tales como 2,2'-bifenol, 2,2'-metilfenilbifenol, 2,2'-metilfenilbis(4-metil-6-t-butilfenol), (R)-(+)-1,1'-bi-2-naftol y (S)-(-)-1,1'-bi-2-naftol.

Los grupos ariloxi y arilendioxo descritos anteriormente pueden estar sustituidos con un sustituyente en lugar de uno o más átomos de hidrógeno. Los ejemplos de los sustituyentes incluyen, por ejemplo, grupos alcoxi como grupo metoxi, grupo etoxi, grupo isopropoxi y grupo t-butoxi; y átomos de halógeno tales como átomo de cloro y átomo de bromo.

Haciendo referencia a R₂, R₆ y R₇ en las fórmulas generales (A-1) y (A-2), los ejemplos de grupos hidrocarbonados saturados monovalentes incluyen, por ejemplo, grupos alquilo tales como grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo isobutilo, grupo sec-butilo, grupo t-butilo, grupo 2-metilbutilo, grupo 3-metilbutilo, grupo n-octilo y grupo 2-etilhexilo, y grupos cicloalquilo tales como el grupo ciclohexilo; los ejemplos de los grupos hidrocarbonados aromáticos monovalentes incluyen, por ejemplo, grupos arilo como el grupo fenilo, y grupos aralquilo como el grupo bencilo; los ejemplos de grupos alcoxi incluyen, por ejemplo, grupo metoxi, grupo etoxi, grupo isopropoxi y grupo t-butoxi; y los ejemplos de grupos amino N,N-disustituidos incluyen, por ejemplo, grupos dialquilamino tales como grupo dimetilamino, grupo dietilamino y grupo diisopropilamino, y el grupo bis(trimetilsilil)amino. Los grupos hidrocarbonados saturados monovalentes, los grupos hidrocarbonados aromáticos monovalentes, los grupos alcoxi y los grupos amino N,N-disustituidos descritos anteriormente pueden estar sustituidos con un sustituyente en lugar de uno o más átomos de hidrógeno. Los ejemplos de los sustituyentes incluyen, por ejemplo, grupos alcoxi como grupo metoxi, grupo etoxi, grupo isopropoxi y grupo t-butoxi; y átomos de halógeno tales como átomo de cloro y átomo de bromo.

Los ejemplos de los compuestos de organoaluminio representados por la fórmula general (A-1) incluyen, por ejemplo, etilbis(2,6-di-t-butil-4-metilfenoxi)aluminio, etilbis(2,6-di-t-butilfenoxi)aluminio, etil[2,2'-metilfenilbis(4-metil-6-t-butilfenoxi)]aluminio, isobutilbis(2,6-di-t-butil-4-metilfenoxi)aluminio, isobutilbis(2,6-di-t-butilfenoxi)aluminio, isobutil[2,2'-metilfenilbis(4-metil-6-t-butilfenoxi)]aluminio, n-octilbis(2,6-di-t-butil-4-metilfenoxi)aluminio, n-octil[2,2'-metilfenilbis(4-metil-6-t-butilfenoxi)]aluminio, metoxibis(2,6-di-t-butil-4-metilfenoxi)aluminio, metoxibis(2,6-di-t-butilfenoxi)aluminio, metoxi[2,2'-metilfenilbis(4-metil-6-t-butilfenoxi)]aluminio, etoxibis(2,6-di-t-butil-4-metilfenoxi)aluminio, etoxibis(2,6-di-t-butilfenoxi)aluminio, etoxi[2,2'-metilfenilbis(4-metil-6-t-butilfenoxi)]aluminio, isopropoxibis(2,6-di-t-butil-4-metilfenoxi)aluminio, isopropoxibis(2,6-di-t-butilfenoxi)aluminio, isopropoxi[2,2'-metilfenilbis(4-metil-6-t-butilfenoxi)]aluminio, t-butoxibis(2,6-di-t-butil-4-metilfenoxi)aluminio, t-butoxibis(2,6-di-t-butilfenoxi)aluminio, t-butoxi[2,2'-metilfenilbis(4-metil-6-t-butilfenoxi)]aluminio, tris(2,6-di-t-butil-4-metilfenoxi)aluminio y tris(2,6-difenilfenoxi)aluminio. Desde puntos de vista tales como la eficiencia de iniciación de la polimerización, las propiedades vivas de los aniones terminales del polímero, la disponibilidad y el fácil manejo, los compuestos preferidos son, entre otros, isobutilbis(2,6-di-t-butil-4-metilfenoxi)aluminio, isobutilbis(2,6-di-t-butilfenoxi)aluminio e isobutil[2,2'-metilfenilbis(4-metil-6-t-butilfenoxi)]aluminio.

Los ejemplos de los compuestos de organoaluminio representados por la fórmula general (A-2) incluyen, por ejemplo, dietil(2,6-di-t-butil-4-metilfenoxi)aluminio, dietil(2,6-di-t-butilfenoxi)aluminio, diisobutil(2,6-di-t-butil-4-metilfenoxi)aluminio, diisobutil(2,6-di-t-butilfenoxi)aluminio, di-n-octil(2,6-di-t-butil-4-metilfenoxi)aluminio y di-n-octil(2,6-di-t-butilfenoxi)aluminio. Los compuestos de organoaluminio se pueden usar en solitario o se pueden usar dos o más en combinación.

55 El compuesto de organoaluminio se puede usar en una cantidad adecuada que se selecciona apropiadamente de acuerdo con factores tales como el tipo de disolvente y otras diversas condiciones de polimerización. Desde el punto

de vista de la velocidad de polimerización, normalmente es preferible que la cantidad esté en el intervalo de 1,0 a 10,0 mol por 1 mol del compuesto de organolitio, y más preferiblemente en el intervalo de 1,1 a 5,0 mol, y aún más preferiblemente en el intervalo de 1,2 a 4,0 mol. El uso de más de 10,0 mol del compuesto de organoaluminio por 1 mol del compuesto de organolitio tiende a dar lugar a desventajas económicas. Si la cantidad es inferior a 1,0 mol por

5

Los ejemplos de las bases de Lewis incluyen, por ejemplo, compuestos que tienen un enlace éter y/o una estructura de amina terciaria en la molécula.

Los ejemplos de los compuestos que tienen un enlace éter en la molécula que se usan como bases de Lewis incluyen los éteres. Desde el punto de vista de la alta eficacia de iniciación de la polimerización y las propiedades vivas de los aniones terminales del polímero, los éteres preferidos son los éteres cíclicos que tienen dos o más enlaces éter en la molécula o los éteres acíclicos que tienen uno o más enlaces éter en la molécula. Ejemplos de éteres cíclicos que tienen dos o más enlaces éter en la molécula incluyen, por ejemplo, éteres corona tales como 12-corona-4, 15-corona-5 y 18-corona-6. Los ejemplos de éteres acíclicos que tienen uno o más enlaces éter en la molécula incluyen, por ejemplo, monoéteres acíclicos tales como éter dimetilico, éter dietílico, éter diisopropílico, éter dibutílico y anisol; diéteres acíclicos tales como 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, 1,2-diisopropoxietano, 1,2-dibutoxietano, 1,2-difenoxietano, 1,2-dimetoxipropano, 1,2-dietoxipropano, 1,2-diisopropoxipropano, 1,2-dibutoxipropano, 1,2-difenoxipropano, 1,3-dimetoxipropano, 1,3-dietoxipropano, 1,3-diisopropoxipropano, 1,3-dibutoxipropano, 1,3-difenoxipropano, 1,4-dimetoxibutano, 1,4-dietoxibutano, 1,4-diisopropoxibutano, 1,4-dibutoxibutano y 1,4-difenoxibutano; y poliéteres acíclicos tales como dimetiléter de dietilenglicol, dimetiléter de dipropilenglicol, dimetiléter de dibutilenglicol, dietiléter de dietilenglicol, dietiléter de dipropilenglicol, dietiléter de dibutilenglicol, dimetiléter de trietilenglicol, dimetiléter de tripropilenglicol, dimetiléter de tributilenglicol, dietiléter de trietilenglicol, dietiléter de tripropilenglicol, dietiléter de tributilenglicol, dimetiléter de tetraetilenglicol, dimetiléter de tetrapropilenglicol, dimetiléter de tetrabutilenglicol, dietiléter de tetraetilenglicol, dietiléter de tetrapropilenglicol y dietiléter de tetrabutilenglicol. Desde puntos de vista tales como el control de la reacción secundaria y la disponibilidad, son preferibles los éteres acíclicos que tienen uno o dos enlaces éter en la molécula, y es más preferible el éter dietílico o el 1,2-dimetoxietano.

10

15

20

25

Los ejemplos de los compuestos que tienen una estructura de amina terciaria en la molécula que se usan como bases de Lewis incluyen las poliaminas terciarias. Las poliaminas terciarias son compuestos que tienen dos o más estructuras de amina terciaria en la molécula. Ejemplos de poliaminas terciarias incluyen, por ejemplo, poliaminas de cadena tales como N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetraetiletildiamina, N,N,N',N"-pentametildietiltetramina, 1,1,4,7,10,10-hexametiltriethylentetramina y tris[2-(dimetilamino)etil]amina; compuestos heterocíclicos no aromáticos tales como 1,3,5-trimetilhexahidro-1,3,5-triazina, 1,4,7-trimetil-1,4,7-triazacilononano y 1,4,7,10,13,16-hexametil-1,4,7,10,13,16-hexaazaciclooctadecano; y compuestos heterocíclicos aromáticos tales como 2,2'-bipiridilo y 2,2',6',2"-terpiridina.

30

Además, la base de Lewis puede ser un compuesto que tiene uno o más enlaces éter y una o más estructuras de amina terciaria en la molécula. Ejemplos de tales compuestos incluyen, por ejemplo, tris[2-(2-metoxietoxi)etil]amina.

35

Las bases de Lewis se pueden usar solas o se pueden usar dos o más en combinación.

Desde puntos de vista tales como la eficiencia de iniciación de la polimerización y las propiedades vivas de los aniones terminales del polímero, la cantidad en la que se usa la base de Lewis está preferiblemente en el intervalo de 0,3 a 5,0 mol por 1 mol del compuesto de organolitio, y está más preferiblemente en el intervalo de intervalo de 0,5 a 3,0 mol, y aún más preferiblemente en el intervalo de 1,0 a 2,0 mol. El uso de más de 5,0 mol de la base de Lewis por 1 mol del compuesto de organolitio tiende a dar lugar a desventajas económicas. Si la cantidad es inferior a 0,3 mol por 1 mol del compuesto de organolitio, la eficiencia de iniciación de la polimerización tiende a disminuir.

40

La cantidad de base de Lewis está preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 1,2 mol, y más preferiblemente en el intervalo de 0,3 a 1,0 mol por 1 mol del compuesto de organoaluminio.

45

La polimerización aniónica viva se realiza preferiblemente en presencia de un disolvente orgánico con el fin de realizar la polimerización a una temperatura controlada y hacer que el sistema sea uniforme para que la polimerización tenga lugar sin problemas. Desde puntos de vista como la seguridad, la inmiscibilidad con el agua utilizada para el lavado del líquido de reacción después de la polimerización y la facilidad de recuperación y reutilización, los disolventes orgánicos preferidos son, entre otros, hidrocarburos tales como tolueno, xileno, ciclohexano y metilciclohexano; hidrocarburos halogenados tales como cloroformo, cloruro de metileno y tetracloruro de carbono; y ésteres tales como ftalato de dimetilo. Los disolventes orgánicos se pueden usar en solitario o se pueden usar dos o más en combinación. Para asegurar que la polimerización tendrá lugar sin problemas, es preferible que el disolvente orgánico se seque y se desairee previamente en presencia de un gas inerte.

50

En la polimerización aniónica viva, se pueden añadir aditivos al sistema de reacción según se requiera. Los ejemplos de tales aditivos incluyen, por ejemplo, sales inorgánicas tales como cloruro de litio; alcóxidos metálicos tales como metoxietoxietóxido de litio y t-butóxido de potasio; cloruro de tetraetilamonio y bromuro de tetraetilfosfonio.

55

La polimerización aniónica viva se realiza preferiblemente de -30 a 25°C. Por debajo de -30°C, la velocidad de polimerización disminuye y la productividad tiende a deteriorarse. Si, por el contrario, la temperatura es superior a

25°C, tiende a ser difícil realizar la polimerización de monómeros que incluyen un éster de metacrilato de fórmula general (2) con buenas propiedades vivas.

5 La polimerización aniónica viva se realiza preferiblemente en una atmósfera de un gas inerte tal como nitrógeno, argón o helio. Además, es preferible que la polimerización se lleve a cabo mientras se agita lo suficiente para que el sistema de reacción se vuelva uniforme.

10 En la polimerización aniónica viva, el compuesto de organolitio, el compuesto de organoaluminio, la base de Lewis y los monómeros se añaden preferiblemente al sistema de reacción de tal manera que la base de Lewis se pone en contacto con el compuesto de organoaluminio antes del contacto con el compuesto de organolitio. El compuesto de organoaluminio se puede añadir al sistema de reacción antes o al mismo tiempo que los monómeros. Cuando el compuesto de organoaluminio y los monómeros se añaden al sistema de reacción al mismo tiempo, el compuesto de organoaluminio se puede mezclar de antemano con los monómeros y se puede añadir la mezcla resultante.

15 La polimerización aniónica viva puede terminarse añadiendo al líquido de reacción un terminador de polimerización tal como un compuesto prótico, por ejemplo, metanol; una solución metanólica de ácido acético o ácido clorhídrico; o una solución acuosa de ácido acético o ácido clorhídrico. Normalmente es preferible que la cantidad de terminador de polimerización esté en el intervalo de 1 a 1.000 mol por 1 mol del compuesto de organolitio utilizado.

20 Después de la terminación de la polimerización aniónica viva, el copolímero de bloques (met)acrílicos puede separarse y recogerse del líquido de reacción mediante un método conocido, por ejemplo, mediante un método en el que el líquido de reacción se vierte en un disolvente ineficiente para que el copolímero de bloques (met)acrílicos provoque la precipitación, o un método en el que el copolímero de bloques (met)acrílicos se recoge eliminando por destilación el disolvente orgánico del líquido de reacción.

25 Si el copolímero de bloques (met)acrílicos que se ha separado y recolectado contiene componentes metálicos residuales derivados del compuesto de organolitio y del compuesto de organoaluminio, dichos metales residuales pueden causar problemas tales como una disminución en las propiedades del copolímero de bloques (met)acrílicos, y poca transparencia. Por lo tanto, es preferible eliminar los componentes metálicos derivados del compuesto de organolitio y del compuesto de organoaluminio después de la terminación de la polimerización aniónica viva. Algunos métodos efectivos para eliminar dichos componentes metálicos son el tratamiento de lavado con una solución acuosa ácida y el tratamiento de adsorción con un adsorbente como resina de intercambio iónico, Celite o carbón activado. Los ejemplos de las soluciones acuosas ácidas que pueden usarse aquí incluyen, por ejemplo, ácido clorhídrico, solución acuosa de ácido sulfúrico, solución acuosa de ácido nítrico, solución acuosa de ácido acético, solución acuosa de ácido propiónico y solución acuosa de ácido cítrico.

30 En la producción del copolímero de bloques (met)acrílicos descrito en el presente documento, la estructura parcial (1) puede introducirse mediante el método en el que los monómeros que incluyen un éster de metacrilato de fórmula general (2) se polimerizan para formar un bloque de polímero metacrílico (A). Un método alternativo es tal que primero se forma un bloque de polímero que contiene una estructura parcial que es un precursor de la estructura parcial (1) (en adelante, la estructura se escribirá como "estructura precursora") y luego la estructura precursora se convierte en la estructura parcial (1). Tal bloque de polímero que contiene una estructura precursora puede obtenerse polimerizando monómeros que incluyen un compuesto que tiene un grupo funcional polimerizable y una estructura precursora (aquí en adelante, el compuesto se denominará "precursor polimerizable"). Los ejemplos de los grupos funcionales polimerizables incluyen, por ejemplo, el grupo estirilo, el grupo 1,3-dienilo, el grupo viniloxi y el grupo (met)acrilóilo, siendo preferible el grupo (met)acrilóilo. Ejemplos de estructuras precursoras incluyen grupos hidroxilo, grupos hidroxilo protegidos con un grupo protector (como un grupo sililoxi, un grupo aciloxi o un grupo alcoxi), grupos amino, grupos amino protegidos con un grupo protector, grupos tiol, grupos tiol protegidos con un grupo protector y grupos isocianato.

35 Un bloque de polímero que contiene un grupo hidroxilo como estructura precursora se puede hacer reaccionar con un compuesto que tiene una estructura parcial (1) y una estructura parcial reactiva con el grupo hidroxilo (como un ácido carboxílico, un éster o un haluro de carbonilo) para formar un bloque de polímero metacrílico (A). Además, un bloque de polímero que contiene, como estructura precursora, un grupo hidroxilo protegido con un grupo protector puede desprotegerse y el grupo hidroxilo resultante puede reaccionar de manera similar a la descrita anteriormente para formar un bloque de polímero metacrílico (A).

40 Un bloque de polímero que contiene un grupo amino como estructura precursora puede reaccionar con un compuesto que tiene una estructura parcial (1) y una estructura parcial reactiva con el grupo amino (como un ácido carboxílico, un anhídrido carboxílico, un éster, un halogenuro de carbonilo, un grupo aldehído o un grupo isocianato) para formar un bloque polimérico metacrílico (A). Además, un bloque de polímero que contiene, como estructura precursora, un grupo amino protegido con un grupo protector puede desprotegerse y el grupo amino resultante puede reaccionar de manera similar a la descrita anteriormente para formar un bloque de polímero metacrílico (A).

45 Un bloque de polímero que contiene un grupo tiol como estructura precursora puede reaccionar con un compuesto que tiene una estructura parcial (1) y una estructura parcial reactiva con el grupo tiol (como un ácido carboxílico, un anhídrido carboxílico, un éster, un halogenuro de carbonilo, un grupo isocianato o un doble enlace carbono-carbono) para formar un bloque polimérico metacrílico (A). Además, un bloque de polímero que contiene, como estructura

precursora, un grupo tiol protegido con un grupo protector puede desprotegerse y el grupo tiol resultante puede reaccionar de manera similar a la descrita anteriormente para formar un bloque de polímero metacrílico (A).

5 Un bloque de polímero que contiene un grupo isocianato como estructura precursora puede reaccionar con un compuesto que tiene una estructura parcial (1) y una estructura parcial reactiva con el grupo isocianato (como un grupo hidroxilo) para formar un bloque de polímero metacrílico (A).

En la producción del copolímero de bloques (met)acrílicos descrito aquí, el bloque de polímero metacrílico (A) se forma preferiblemente por polimerización, típicamente polimerización aniónica viva, de monómeros que incluyen un éster de metacrilato de fórmula general (2). Tal método es ventajoso porque la estructura parcial (1) puede introducirse fácil y directamente.

10 Composiciones curables por rayos de energía activa

El copolímero de bloques (met)acrílicos descrito en el presente documento se usa como material para una composición curable por rayos de energía activa.

15 La composición curable por rayos de energía activa puede contener un iniciador de fotopolimerización. Ejemplos de iniciadores de fotopolimerización incluyen, por ejemplo, compuestos carbonílicos tales como acetofenonas (por ejemplo, 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona y 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-1-butanona), benzofenonas (por ejemplo, benzofenona, ácido benzoilbenzoico, hidroxibenzofenona, 3,3'-dimetil-4-metoxibenzofenona y benzofenona acrilada), cetonas de Michler (por ejemplo, cetona de Michler) y benzoínas (por ejemplo, benzoína, éter metílico de benzoína y éter isopropílico de benzoína); compuestos de azufre tales como monosulfuro de tetrametiluram y tioxantonas (por ejemplo, tioxantona y 2-clorotioxantona); compuestos de fósforo tales como óxidos de acilfosfina (por ejemplo, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina y óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina); compuestos de titanio tales como titanocenos (por ejemplo, bis(η 5-2,4-ciclopentadien-1-il)-bis(2,5-difluoro-3-(1H-pirrol-1-il)-fenil)titanio); y compuestos azoicos (por ejemplo, azobisisobutironitrilo). Los iniciadores de fotopolimerización se pueden usar en solitario o se pueden usar dos o más en combinación. De éstos, son preferibles las acetofenonas y las benzofenonas.

25 Cuando se utiliza el iniciador de fotopolimerización, el contenido del mismo es preferiblemente no menos de 0,01 partes en masa y no más de 10 partes en masa, y más preferiblemente no menos de 0,05 partes en masa y no más de 8 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero de bloques (met)acrílicos descrito en este documento. Cuando el contenido es de 0,01 partes en masa o superior, la composición curable por rayos de energía activa tiende a alcanzar una buena capacidad de curado. Cuando el contenido es de 10 partes en masa o menos, los productos curados que se obtienen tienden a exhibir una buena resistencia al calor.

30 Además, la composición curable por rayos de energía activa puede contener un sensibilizador según se requiera. Ejemplos de sensibilizadores incluyen, por ejemplo, n-butilamina, di-n-butilamina, tri-n-butilfosfina, alitiourea, trietilamina y metacrilato de dietilaminoetilo. De éstos, son preferibles el metacrilato de dietilaminoetilo y la trietilamina.

35 Cuando el iniciador de fotopolimerización y el sensibilizador se usan simultáneamente, la relación de masa del iniciador de fotopolimerización al sensibilizador está preferiblemente en el intervalo de 10:90 a 90:10, y más preferiblemente en el intervalo de 20:80 a 80:20.

40 En la composición curable por rayos de energía activa de la invención, el contenido del copolímero de bloques (met)acrílicos puede controlarse apropiadamente de acuerdo con factores tales como la aplicación de uso objetiva. Desde el punto de vista de las características mecánicas, el contenido es preferiblemente no menos de 1% en masa, más preferiblemente no menos de 10% en masa y aún más preferiblemente no menos de 30% en masa, y preferiblemente no más de 99% en masa. más preferiblemente no más de 80% en masa, y aún más preferiblemente no más de 70% en masa. El contenido puede ser 100% en masa.

45 La composición curable por rayos de energía activa de la invención puede incluir además un disolvente. La adición de un disolvente puede controlar la viscosidad y mejorar las propiedades de aplicación. Además, la adición de un disolvente facilita la disolución o dispersión de los componentes en la composición curable por rayos de energía activa.

50 Ejemplos de disolventes incluyen, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y clorobenceno; hidrocarburos alifáticos o alicíclicos tales como pentano, hexano, ciclohexano y heptano; hidrocarburos halogenados tales como tetracloruro de carbono, cloroformo y dicloruro de etileno; compuestos nitro tales como nitrometano y nitrobenzeno; éteres tales como dietil éter, metil t-butil éter, tetrahidrofurano y 1,4-dioxano; ésteres tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo y acetato de amilo; amidas tales como dimetilformamida; alcoholes tales como metanol, etanol y propanol; y cetonas tales como acetona, metiletilcetona y ciclohexanona.

55 Cuando se añade el disolvente, el contenido del mismo con respecto a 100 partes en masa del copolímero de bloques (met)acrílicos usado en la presente invención es preferiblemente no menos de 1 parte en masa, más preferiblemente no menos de 10 partes en masa, y aún más preferiblemente no menos de 30 partes en masa, y preferiblemente no más de 500 partes en masa, más preferiblemente no más de 300 partes en masa, y aún más preferiblemente no más de 200 partes en masa.

Mientras sigan consiguiéndose los efectos ventajosos de la invención, la composición curable por rayos de energía activa puede contener un diluyente reactivo que es distinto de los copolímeros de bloques (met)acrílicos descritos en este documento y exhibe capacidad de polimerización cuando se irradia con rayos de energía activa. Dichos diluyentes reactivos no están particularmente limitados y pueden ser cualquier tipo de compuesto que muestra capacidad de polimerización cuando se irradia con rayos de energía activa. Los ejemplos incluyen, por ejemplo, derivados de estireno tales como estireno, indeno, p-metilestireno, α -metilestireno, p-metoxiestireno, p-t-butoxiestireno, p-clorometilestireno, p-acetoxiestireno y divinilbenceno; ésteres vinílicos de ácidos grasos tales como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, caproato de vinilo, benzoato de vinilo y cinamato de vinilo; derivados del ácido (met)acrílico tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de amilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de isoamilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de heptilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de isooctilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de undecilo, (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de isoestearilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de bornilo, (met)acrilato de triciclohexano, (met)acrilato de dicitropentano, (met)acrilato de dicitropenteniloxietilo, (met)acrilato de 4-butilciclohexilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxibutilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de butoxietilo, (met)acrilato de etoxidietilenglicol, (met)acrilato de fenoxietilo, éster de mono(met)acrilato de polietilenglicol, éster de mono(met)acrilato de polipropilenglicol, (met)acrilato de metoxietilenglicol, (met)acrilato de etoxietilo, (met)acrilato de metoxipolietilenglicol, (met)acrilato de metoxipolipropilenglicol, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dietilaminoetilo, (met)acrilato de 7-amino-3,7-dimetiloctilo, 4-(met)acrilatoilmorfolina, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, etoxitri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, di(met)acrilato de triclodecanodidimetanol, di(met)acrilato de polietilenglicol, 1,4-di(met)acrilato de butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de tripropilenglicol, aducto de diglicidiléter de bisfenol A con ácido (met)acrílico en ambos extremos, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, tri(met)acrilato de 2,4,6-trioxohexahidro-1,3,5-triazina-1,3,5-trisetanol, N,N'-bis[2-((met)acrililoxi)etil]-N''-(2-hidroxietil)-1,3,5-triazina-2,4,6(1H,3H,5H)-triona, di(met)acrilato de triciclodecano dimetanol, di(met)acrilato de un diol que es un aducto de bisfenol A con óxido de etileno u óxido de propileno, di(met)acrilato de un diol que es un aducto de bisfenol A hidrogenado con óxido de etileno u óxido de propileno, epoxi (met)acrilato que es un aducto de diglicidil éter con (met)acrilato y di(met)acrilato de ciclohexanodimetanol; resinas de epoxi acrilato tales como resina de epoxi acrilato de bisfenol A, resina de epoxi acrilato de fenol novolaca y resina de epoxi acrilato de cresol novolaca; resinas de acrilato epoxi modificadas con grupos carboxilo; resinas de acrilato de uretano obtenidas por reacción de una resina de uretano formada entre un poliol (tal como politetrametilenglicol, poliéster diol de etilenglicol y ácido adípico, poliéster diol modificado con ϵ -caprolactona, polipropilenglicol, polietilenglicol, policarbonato diol, poliisopreno hidrogenado terminado en hidroxilo, polibutadieno terminado en hidroxilo o poliisobutileno terminado en hidroxilo) y un isocianato orgánico (como diisocianato de toluileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de hexametileno o diisocianato de xilileno), con un (met)acrilato que contiene grupos hidroxilo (como el (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo o triacrilato de pentaeritritol); resinas obtenidas introduciendo un grupo (met)acrililo en los polioles anteriores a través de un enlace éster; resinas de acrilato de poliéster; y compuestos epoxi tales como aceite de soja epoxidado y epoxiestearato de bencilo. Desde el punto de vista de la capacidad de curado, se utilizan preferiblemente monómeros de acrilato tales como acrilato de n-octilo, acrilato de isooctilo y acrilato de 2-etilhexilo. Los diluyentes reactivos se pueden usar en solitario o se pueden usar dos o más en combinación.

Cuando la composición curable por rayos de energía activa contiene el diluyente reactivo, el contenido del mismo con respecto a 100 partes en masa del copolímero de bloques (met)acrílicos descrito en el presente documento es preferiblemente no menos de 5 partes en masa, y más preferiblemente no menos de 20 partes en masa, y preferiblemente no más de 900 partes en masa, más preferiblemente no más de 400 partes en masa, y aún más preferiblemente no más de 150 partes en masa. Cuando el contenido es de 5 partes en masa o superior, la composición curable por rayos de energía activa alcanza una viscosidad más baja. Cuando el contenido es de 900 partes en masa o menos, la composición curable por rayos de energía activa tiende a exhibir una mayor velocidad de curado y a alcanzar una flexibilidad más excelente de los productos curados.

La composición curable por rayos de energía activa puede contener varios aditivos libres de grupos curables por rayos de energía activa, tales como plastificantes, agentes de pegajosidad, suavizantes, rellenos, estabilizadores, pigmentos y colorantes, mientras se asegure que la capacidad de curado de la composición no se verá afectada significativamente.

Los plastificantes pueden añadirse a la composición curable por rayos de energía activa con fines tales como, por ejemplo, controlar la viscosidad de la composición curable por rayos de energía activa y controlar la resistencia mecánica de los productos curados obtenidos mediante el curado de la composición curable por rayos de energía activa. Ejemplos de plastificantes incluyen, por ejemplo, ésteres de ftalato tales como ftalato de dibutilo, ftalato de diheptilo, ftalato de di(2-etilhexilo) y ftalato de butilbencilo; ésteres de ácido dibásico no aromático tales como adipato de dioctilo, sebacato de dioctilo, sebacato de dibutilo y succinato de isodecilo; ésteres alifáticos tales como oleato de butilo y acetilricinoleato de metilo; ésteres de polialquilenglicoles tales como dibenzoato de dietilenglicol, dibenzoato de trietilenglicol y éster de pentaeritritol; ésteres de fosfato tales como fosfato de tricresilo y fosfato de tributilo; ésteres

5 trimelitatos; (co)polímeros de dieno tales como polibutadieno, copolímero de butadieno-acrilonitrilo y policloropreno; polibuteno; poliisobutileno; parafinas cloradas; aceites de hidrocarburos tales como alquildifenilos y terfenilos parcialmente hidrogenados; aceites de proceso; poliéteres tales como poliéter polioles, por ejemplo, polietilenglicol, polipropilenglicol y politetrametilenglicol, y derivados obtenidos mediante la conversión de grupos hidroxilo de los poliéter polioles en grupos éster, grupos éter o similares; y poliésteres obtenidos a partir de un ácido dibásico tal como ácido sebácico, ácido adípico, ácido azelaico o ácido ftálico, y un alcohol dihidrico tal como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol o dipropilenglicol. El término "(co)polímeros" indica tanto homopolímeros como copolímeros. Los plastificantes se pueden usar en solitario o se pueden usar dos o más en combinación.

10 El peso molecular o el peso molecular medio numérico de los plastificantes es preferiblemente de 400 a 15.000, más preferiblemente de 800 a 10.000 y aún más preferiblemente de 1.000 a 8.000. Los plastificantes pueden contener grupos funcionales distintos de los grupos curables por rayos de energía activa (tales como, por ejemplo, grupos hidroxilo, grupos carboxilo y grupos halógeno) o pueden estar libres de dichos grupos funcionales. Dado que el peso molecular o el peso molecular medio numérico del plastificante es de 400 o superior, el plastificante no sangra con el tiempo de un producto curado de la composición curable por rayos de energía activa y, por lo tanto, es posible mantener las propiedades iniciales durante mucho tiempo. Dado que el peso molecular o el peso molecular medio numérico del plastificante es de 15.000 o menos, la composición curable por rayos de energía activa tiende a exhibir una buena manejabilidad.

20 Cuando se añade el plastificante a la composición curable por rayos de energía activa, el contenido del mismo es preferiblemente de 5 a 150 partes en masa, más preferiblemente de 10 a 120 partes en masa, y aún más preferiblemente de 20 a 100 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero de bloques (met)acrílicos descrito en este documento. Cuando se añade en una cantidad de 5 partes en masa o superior, el plastificante tiende a ofrecer efectos marcados, por ejemplo, en el control de propiedades y características. Cuando el contenido es de 150 partes en masa o menos, los productos curados obtenidos por curado de la composición curable por rayos de energía activa tienden a alcanzar una excelente resistencia mecánica.

25 Los agentes de pegajosidad se pueden añadir a la composición curable por rayos de energía activa con fines tales como, por ejemplo, impartir pegajosidad a los productos curados obtenidos a partir de la composición curable por rayos de energía activa. Ejemplos de agentes de pegajosidad incluyen, por ejemplo, resinas de pegajosidad tales como resinas de cumarona-indeno, resinas fenólicas, resinas de p-t-butilfenol-acetileno, resinas de fenol-formaldehído, resinas de xileno-formaldehído, resinas de hidrocarburos aromáticos, resinas de hidrocarburos alifáticos (por ejemplo, resinas de terpeno), resinas de estireno (por ejemplo, poliestireno y poli- α -metilestireno), ésteres de colofonia de alcohol polihidroxílico, colofonias hidrogenadas, colofonias de madera hidrogenadas, ésteres de colofonias hidrogenadas con monoalcoholes o alcoholes polihidroxílicos, y resinas pegajosas de trementina. En particular, los agentes de pegajosidad preferidos son resinas de hidrocarburos alifáticos, ésteres de colofonia de alcohol polihidroxílico, colofonias hidrogenadas, colofonias de madera hidrogenadas y ésteres de colofonias hidrogenadas con monoalcoholes o alcoholes polihidroxílicos.

40 Cuando se añade el agente de pegajosidad a la composición curable por rayos de energía activa, el contenido del mismo es preferiblemente de 5 a 150 partes en masa, más preferiblemente de 10 a 120 partes en masa, y aún más preferiblemente de 20 a 100 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del copolímero de bloques (met)acrílicos descrito en este documento. Cuando se añade en 5 partes en masa o superior, el agente de pegajosidad tiende a proporcionar a los productos curados una pegajosidad significativa. Cuando el contenido es de 150 partes en masa o menos, los productos curados tienden a alcanzar una flexibilidad más excelente.

Los aditivos libres de grupos curables por rayos de energía activa pueden ser compuestos orgánicos o compuestos inorgánicos.

45 Para curar el copolímero de bloques (met)acrílicos descrito en el presente documento, o la composición curable por rayos de energía activa que incluye el copolímero de bloques (met)acrílicos, se pueden aplicar rayos de energía activa con dispositivos conocidos. En el caso de haces de electrones (EB, por sus siglas en inglés), el voltaje de aceleración y la dosificación están apropiadamente en el intervalo de 0,1 a 10 MeV y en el intervalo de 1 a 500 kGy, respectivamente.

50 Las luces ultravioleta pueden aplicarse utilizando dispositivos tales como lámparas de mercurio de alta presión, lámparas de mercurio de ultra alta presión, lámparas de arco de carbón, lámparas de halogenuros metálicos, lámparas de xenón, lámparas químicas y LED, cada uno de los cuales emite luces de longitud de onda de 150-450 nm. La dosis acumulativa de los rayos de energía activa suele estar en el intervalo de 10 a 20.000 mJ/cm², y preferiblemente en el intervalo de 30 a 10.000 mJ/cm². La irradiación con menos de 10 mJ/cm² tiende a dar como resultado un curado insuficiente del copolímero de bloques (met)acrílicos. El copolímero de bloques (met)acrílicos puede degradarse si la dosis acumulada es superior a 20.000 mJ/cm².

55 Cuando el copolímero de bloques (met)acrílicos descrito en el presente documento, o la composición curable por rayos de energía activa que incluye el copolímero de bloques (met)acrílicos se irradia con rayos de energía activa, la irradiación tiene lugar preferiblemente a una humedad relativa no más de 30%, y más preferiblemente no más de 10% para evitar la descomposición del copolímero de bloques (met)acrílicos.

Durante o después de la irradiación con rayos de energía activa del copolímero de bloques (met)acrílicos descrito aquí, o con la composición curable por rayos de energía activa que incluye el copolímero de bloques (met)acrílicos, se puede realizar un calentamiento según se requiera para promover el curado. La temperatura de calentamiento está preferiblemente en el intervalo de 40 a 130°C, y más preferiblemente en el intervalo de 50 a 100°C.

- 5 Los ejemplos de las aplicaciones de uso de las composiciones curables por rayos de energía activa de la invención incluyen resinas curables, adhesivos, adhesivos sensibles a la presión, cintas, películas, láminas, esteras, materiales de sellado, selladores, materiales de revestimiento, materiales de encapsulado, tintas, materiales de placas de impresión, materiales aislantes de vibraciones, espumas, radiadores de calor, preimpregnados, juntas y rellenos utilizados en campos tales como automóviles, electrodomésticos, edificios, ingeniería civil, deportes, pantallas, dispositivos de grabación óptica, equipos ópticos, semiconductores, baterías e impresión.

Ejemplos

La presente invención se describirá con mayor detalle en base a los ejemplos que siguen. Sin embargo, debe interpretarse que el alcance de la invención no se limita a dichos ejemplos.

- 15 En los ejemplos, BMA, AMA, MMA, 2-EHA y BA representan metacrilato de 3-metil-3-butenilo, metacrilato de alilo, metacrilato de metilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de butilo, respectivamente.

En los ejemplos y ejemplos comparativos siguientes, las materias primas que se usaron se habían secado y purificado mediante métodos conocidos y se habían desaireado en nitrógeno. Se transfirieron y alimentaron en atmósfera de nitrógeno.

Tasa de consumo de monómero

- 20 En los ejemplos y ejemplos comparativos descritos más adelante, la tasa de consumo de un monómero después de la polimerización se calculó de la siguiente manera. Se tomó una muestra de 0,5 ml del líquido de reacción y se añadió a 0,5 ml de metanol, y estos se mezclaron. Se tomó una muestra de una porción de 0,1 ml de la mezcla líquida y se disolvió en 0,5 ml de cloroformo deuterado. La solución fue analizada por ¹H-NMR en las condiciones descritas más adelante. La tasa de consumo se calculó en base al cambio en la relación de la integral de un pico asignado a los protones directamente unidos al doble enlace carbono-carbono del éster de (met)acrilato utilizado como monómero
- 25 (desplazamiento químico 5,79-6,37 ppm) a la integral de un pico asignado a los protones directamente unidos al anillo aromático del tolueno utilizado como disolvente (desplazamiento químico 7,00-7,38 ppm).

Condiciones de medición de RMN-H¹

Aparato: Aparato de resonancia magnética nuclear "JNM-ECX400" fabricado por JEOL Ltd.

- 30 Temperatura: 25°C

Peso molecular medio numérico (Mn), peso molecular medio ponderal (Mw) y distribución de peso molecular (Mw/Mn)

Un polímero obtenido en el ejemplo o ejemplo comparativo descrito más adelante se analizó por GPC en las siguientes condiciones para determinar el peso molecular medio numérico (Mn) y el peso molecular medio ponderal (Mw) en relación con los poliestirenos estándar, y se calculó la distribución de peso molecular (Mw/ Mn).

- 35 Condiciones de medición de GPC

Aparato: Aparato GPC "HLC-8220GPC" fabricado por TOSOH CORPORATION

Columnas de separación: "TSKgel Super Multipore HZ-M (diámetro de la columna = 4,6 mm, longitud de la columna = 15 cm)" fabricadas por TOSOH CORPORATION (Se conectaron dos columnas en serie).

Eluyente: Tetrahidrofurano

- 40 Caudal de eluyente: 0,35 ml/min

Temperatura de la columna: 40°C

Método de detección: índice de refracción diferencial (IR)

Velocidad de curado (grado de reacción)

- 45 La velocidad de curado de una composición curable por rayos de energía activa obtenida en el ejemplo o ejemplo comparativo descrito a continuación se evaluó con un dispositivo de medición de viscosidad/viscoelasticidad (MARS III fabricado por HAAKE).

Sobre placas paralelas que tenían un diámetro de 20 mm, se dejó caer 1 g de la composición curable por rayos de energía activa obtenida en el ejemplo o ejemplo comparativo para formar una película. El modo de medición fue el

modo de medición dependiente del tiempo OSC de alta velocidad. La viscoelasticidad se midió a una temperatura de medición de 25°C, una ranura de medición de 0,30 mm y una frecuencia de medición de 1 Hz mientras se irradiaba la película con luz ultravioleta de una lámpara ultravioleta (Omni Cure Serie 2000 fabricada por Lumen Dynamics, intensidad 50 mW /cm²).

- 5 Como índice de la velocidad de curado, se obtuvo el grado de reacción (%) utilizando la siguiente ecuación en la que G' (0) era el módulo de cizallamiento de almacenamiento (Pa) al comienzo de la aplicación de UV, G' (20) el módulo de cizallamiento de almacenamiento (Pa) después de 20 segundos desde el inicio de la aplicación de UV (después de la aplicación de 1000 mJ/cm²), y G' (120) el módulo de cizallamiento de almacenamiento (Pa) saturado en 120 segundos desde el inicio de la aplicación UV (después de la aplicación de 6000 mJ/cm²).

$$10 \quad \text{Grado de reacción (\%)} = \{G' (20) - G' (0)\} / \{G' (120) - G' (0)\} \times 100$$

Ejemplo 1

Etapa (1)

- 15 El interior de un matraz de 3 L se secó y se purgó con nitrógeno y se le añadieron 1,30 kg de tolueno. Mientras se agitaba la solución en el matraz, se añadieron secuencialmente 1,5 g de N,N,N',N'',N''-pentametildietilentriamina como base de Lewis y 20 g de una solución al 26% en masa de isobutilbis(2,6-di-t-butil-4-metilfenoxi)aluminio en tolueno como compuesto de organoaluminio. La mezcla se enfrió a -30°C. Además, se añadieron 3,7 g de una solución al 10% en masa de sec-butillitio en ciclohexano como compuesto de organolitio, seguido de la adición de una sola porción de 6,9 g de una mezcla de monómeros que incluía 3,0 g de BMA y 3,9 g de MMA. Así se inició la polimerización aniónica. Posteriormente, el líquido de reacción se agitó a -30°C durante 12 horas y se tomaron muestras del líquido de reacción.

- 20 En la Etapa (1), las tasas de consumo de BMA y MMA fueron del 100%.

Etapa (2)

Posteriormente, mientras se realizaba la agitación del líquido de reacción a -30°C, se añadieron 445 g de monómero 2-EHA a razón de 5 g/min. Inmediatamente después de completarse la adición del monómero, se tomaron muestras del líquido de reacción.

- 25 En la Etapa (2), la tasa de consumo de 2-EHA fue del 100%.

Etapa (3)

Posteriormente, mientras se realizaba la agitación del líquido de reacción a -30°C, se añadieron de una vez 6,0 g de una mezcla de monómeros que incluía 2,6 g de BMA y 3,4 g de MMA. La temperatura se aumentó a 25°C. Se tomaron muestras del líquido de reacción después de 300 minutos desde la adición de la mezcla.

- 30 En la Etapa (3), las tasas de consumo de BMA y MMA fueron del 100%.

Etapa (4)

- 35 La polimerización aniónica se terminó añadiendo 40 g de metanol mientras se agitaba continuamente el líquido de reacción a 25°C. Se obtuvo así una solución que contenía un copolímero de bloques (met)acrílicos que era un copolímero tribloque compuesto por un bloque de polímero metacrílico (A), un bloque de polímero acrílico (B) y un bloque de polímero metacrílico (A), unidos en este orden (ABA). Una muestra de copolímero de bloques (met)acrílicos tomada de la solución tenía un Mn de 71.000 y un Mw/Mn de 1,03.

Etapa (5)

- 40 A continuación, la solución obtenida anteriormente se vertió en 5.000 g de metanol para precipitar un precipitado oleoso. El precipitado oleoso se recuperó y se secó para dar 420 g del copolímero de bloques (met)acrílicos (aquí en lo sucesivo, denominado "copolímero de bloques (met)acrílicos (1)").

Etapa (6)

- 45 A continuación, se añadieron 20 g de acrilato de n-octilo como diluyente reactivo y 5 g de 1-hidroxiciclohexil fenil cetona (IRGACURE (marca registrada) 184, fabricada por Ciba Specialty Chemicals) a 80 g del copolímero de bloques (met)acrílicos (1). La mezcla se agitó para dar una solución. Así, se obtuvieron 105 g de una composición curable por rayos de energía activa. La velocidad de curado de la composición curable por rayos de energía activa se midió mediante el método descrito anteriormente, y se determinó que el grado de reacción era del 94,0%. El resultado se describe en la Tabla 2.

Ejemplo 2

Se obtuvo un copolímero de bloques (met)acrílicos de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que las

cantidades de BMA, MMA, 2-EHA y BA usadas en las Etapas (1) a (3) se cambiaron como se describe en la Tabla 1. El copolímero de bloques (met)acrílicos obtenido se denominará copolímero de bloques (met)acrílicos (2).

Además, se obtuvo una composición curable por rayos de energía activa que incluía el copolímero de bloques (met)acrílicos (2) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que las cantidades de acrilato de n-octilo y 1-hidroxiciclohexilfenilcetona usadas en la Etapa (6)) se cambiaron como se describe en la Tabla 2.

Ejemplos Comparativos 1 y 2

Los copolímeros de bloques (met)acrílicos se obtuvieron de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que las cantidades de BMA, AMA, MMA, 2-EHA y BA utilizadas en las Etapas (1) a (3) se cambiaron como se describe en la Tabla 1. Los copolímeros de bloques (met)acrílicos obtenidos en los ejemplos comparativos 1 y 2 se escribirán como los copolímeros de bloques (met)acrílicos (3) y (4), respectivamente.

Además, se obtuvieron composiciones curables por rayos de energía activa que incluyen el copolímero de bloques (met)acrílicos (3) o (4) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que las cantidades de acrilato de n-octilo y 1-hidroxiciclohexilfenilcetona usadas en la Etapa (6) se cambió como se describe en la Tabla 2.

Tabla 1

			Ej. 1	Ej. 2	Ej. comp.1	Ej. comp.2
Copolímero de bloques (met)acrílicos			(1)	(2)	(3)	(4)
Etapa (1)	Cantidades (g)	BMA	3,0	2,0	-	-
		AMA	-	-	2,4	1,6
		MMA	3,9	110	3,9	110
Etapa (2)	Cantidades (g)	2-EHA	450	-	450	-
		BA	-	240	-	240
Etapa (3) Etapa (4)	Cantidades (g)	BMA	2,6	1,6	-	-
		AMA	-	-	2,1	1,3
		MMA	3,4	93	3,4	93
Peso molecular medio numérico (Mn)			71 × 10 ³	50 × 10 ³	72 × 10 ³	53 × 10 ³
Distribución de pesos moleculares (Mw/Mn)			1,03	1,14	1,04	1,06
*) En la Tabla 1, BMA, AMA, MMA, 2-EHA y BA representan metacrilato de 3-metil-3-butenilo, metacrilato de alilo, metacrilato de metilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de butilo, respectivamente.						

15

Tabla 2

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. comp.1	Ej. comp.2
Copolímero de bloques (met)acrílicos (partes en masa)	(1) 80	(2) 50	(3) 80	(4) 50
acrilato de n-octilo (partes en masa)	20	50	20	50
IRGACURE 184 (partes por masa)	5	5	5	5
Grado de reacción (%)	94.0	90.2	48.8	44.5

20

Como se desprende claramente de la Tabla 2, las composiciones curables por rayos de energía activa de los Ejemplos 1 y 2 alcanzaron altas tasas de curado en las que los bloques de polímero metacrílico (A) contenían BMA como unidades monoméricas que tenían un grupo curable por rayos de energía activa con una estructura parcial (1). Una razón de esto es probablemente que el grupo hidrocarbonado (el grupo α-metilo) representado por R¹ en la fórmula general (1) era dador de electrones y, en consecuencia, el grupo curable por rayos de energía activa alcanzó una mayor reactividad.

25

Por el contrario, la velocidad de curado fue baja en las composiciones curables por rayos de energía activa de los ejemplos comparativos 1 y 2 en los que los bloques de polímero metacrílico (A) no contenían unidades monoméricas que tuvieran un grupo curable por rayos de energía activa con una estructura parcial (1). Una razón de esto es

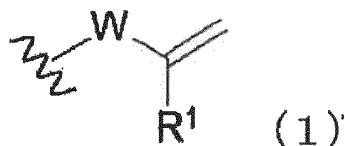
probablemente que el grupo alilo que era el grupo curable por rayos de energía activa no tenía un grupo hidrocarbonado dador de electrones en la posición α y, en consecuencia, la reactividad del grupo curable por rayos de energía activa era baja.

5 A partir de lo anterior, se ha demostrado que los copolímeros de bloques (met)acrílicos descritos en el presente documento tienen una excelente capacidad de curado por rayos de energía activa, en particular, capacidad de curado de mezclas de los mismos con monómeros de acrilato.

Los copolímeros de bloques descritos en el presente documento son útiles como composiciones curables por rayos de energía activa que se curan mediante irradiación con rayos de energía activa tales como luces UV o haces de electrones.

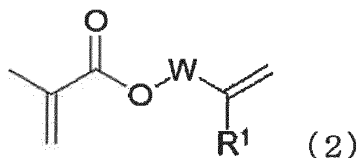
REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición curable por rayos de energía activa, que comprende un copolímero de bloques (met)acrílicos que comprende un bloque (A) de polímero metacrílico que tiene un grupo curable por rayos de energía activa que incluye una estructura parcial (1) representada por la fórmula general (1) a continuación, y un bloque (B) de un polímero acrílico que no tiene grupos curables por rayos de energía activa;



donde R¹ indica un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y W indica un grupo hidrocarbonado saturado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, en donde

- 10 el bloque (A) de polímero metacrílico que tiene el grupo curable por rayos de energía activa que incluye una estructura parcial (1) incluye unidades de monómero que se derivan de un éster de metacrilato representado por la fórmula general (2) a continuación;



donde R¹ y W son como se definen aquí anteriormente.

- 15 2. La composición curable por rayos de energía activa según la reivindicación 1, en donde la proporción del número de moles de las estructuras parciales (1) con respecto al número de moles de todas las unidades monoméricas que constituyen el bloque (A) de polímero metacrílico es de 0,1 a 50% en moles.