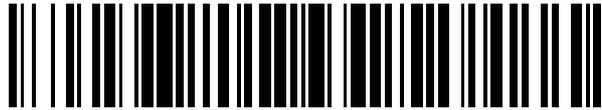


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 548 954**

51 Int. Cl.:

**C08F 293/00** (2006.01)

**C09J 133/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2012 E 12194258 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2015 EP 2607394**

54 Título: **Masas autoadhesivas con altos pesos moleculares y distribución estrecha del peso molecular y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

**21.12.2011 DE 102011089367**

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

**21.10.2015**

73 Titular/es:

**TESA SE (100.0%)  
Quickbornstrasse 24  
20253 Hamburg, DE**

72 Inventor/es:

**PRENZEL, DR. ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 548 954 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

Masas autoadhesivas con altos pesos moleculares y distribución estrecha del peso molecular y procedimiento para su producción

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de masas autoadhesivas, que presentan altos pesos moleculares en combinación con una distribución estrecha del peso molecular, así como a las masas autoadhesivas producidas de manera correspondiente, especialmente masas autoadhesivas a base de poliacrilato.

10 Para aplicaciones industriales de alta calidad, en particular también como masas adhesivas, masas autoadhesivas o masas de termosellado, se utilizan entre otros poliacrilatos, dado que éstos han resultado ser muy adecuados para requisitos en crecimiento en estos campos de aplicación.

15 De este modo, las masas adhesivas deben presentar una buena pegajosidad ("tack"), pero también deben valorarse altos requisitos en el campo de la resistencia al cizallamiento. Al mismo tiempo, también debe existir una procesabilidad adecuada, en particular una alta idoneidad para el recubrimiento de estas masas sobre materiales de soporte. Esto se consigue en particular por medio de poliacrilatos con altos pesos moleculares, polaridad elevada y una reticulación eficiente subsiguiente. Además, los poliacrilatos pueden producirse de forma transparente y estable frente a la intemperie.

20 La cohesión de los polímeros y por consiguiente también la resistencia al cizallamiento de las masas autoadhesivas producidas a partir de los mismos se determinan principalmente por el peso molecular y pueden reforzarse por la generación de una red física o química. Sin embargo, para que el polímero permanezca de modo que pueda recubrirse en disolución o en fundido durante la producción de una cinta autoadhesiva, el mismo debe recubrirse en primer lugar en el estado no reticulado, y la reticulación tiene lugar sólo en una etapa posterior. El uso de agentes reticulantes químicos puede conducir a su vez a problemas de periodo de aplicación durante el procesamiento, o la reticulación, particularmente a temperaturas bajas, es en parte muy lenta, por lo que ventajoso utilizar desde el principio polímeros con altos pesos moleculares, para reducir al mínimo el uso de las cantidades de agente reticulante requeridas.

30 La amplitud de la distribución del peso molecular también tiene una influencia sobre el procesamiento o las propiedades de los polímeros. Por ejemplo, uno de los efectos de una distribución estrecha del peso molecular es la ventaja de un intervalo de reblandecimiento térmico, relativamente estrecho, tomando en cuenta la uniformidad más grande de las cadenas, y esto puede ser deseable particularmente en el caso del procesamiento del material fundido. Además, para un peso molecular dado, una distribución estrecha limita la fracción de las cadenas de masa molecular baja, por lo cual se hace posible nuevamente reforzar la cohesión y también la resistencia al cizallamiento.

35 Por lo tanto se desea, en particular para masas autoadhesivas procesables en fundido, generar polímeros que, por su parte, presenten pesos moleculares medios elevados pero, por otro lado, tengan una distribución estrecha del peso molecular (polidispersión).

45 Habitualmente se producen masas autoadhesivas de poliacrilato por medio de polimerización por radicales. Altos pesos moleculares pueden conseguirse de las más diversas maneras, mencionándose con la mayor frecuencia bajas temperaturas de reacción, altas concentraciones monoméricas y bajas concentraciones de iniciador, tal como se describe por ejemplo en el documento US 5.100.980 A. Dado que en el caso de reacciones fuertemente exotérmicas son difíciles de manejar altas concentraciones monoméricas y la temperatura de reacción sólo puede bajarse mediante fuerte enfriamiento, la polimerización con bajas concentraciones de iniciador es el método más fácil de llevar a la práctica, para producir polímeros con altos pesos moleculares.

50 Normalmente la polimerización por radicales de monómeros de vinilo se inicia mediante iniciadores de peróxido o azo, tal como se describe por D.B. Priddy et al. en Adv Polym. Sci. 1994, 111, 67. En general, para los peróxidos se conoce que, para el manejo seguro de los mismos, debido al potencial de peligro que sale de los mismos, se diluyen con compuestos inertes tal como flegmatizadores, tal como se describen en el documento US 5.347.055. Estos flegmatizadores pueden influir en parte la polimerización por radicales y representan a su vez impurezas en el producto polimérico acabado. Los iniciadores azo, por el contrario, no son muy eficientes y llevan, debido al efecto de injerto elevado frente a los peróxidos, a una ampliación de la distribución del peso molecular.

60 Iniciadores de dirradicales se usaron ya por Borsig et al. en Collect Czech. Chem. Commun. 1973, 38, 1343 para polimerizaciones por radicales, para producir polímeros con alto peso molecular. En el ejemplo de la polimerización de metacrilato de metilo pudo mostrarse que, con la misma conversión monomérica con los dirradicales en comparación con un monorradical, pueden conseguirse pesos moleculares claramente mayores. No obstante, se describe además que el uso de iniciadores de dirradicales lleva a una disminución de la velocidad de polimerización.

65 Crivello *et al.* describen en el documento US 4.675.426 otra polimerización por radicales con el uso de éteres de pinacol cíclicos como iniciadores de dirradicales. No obstante, también las polimerizaciones con estos iniciadores presentan menores velocidades de reacción.

Los iniciadores de dirradicales pueden formarse también a partir de derivados de ciclopropeno sustituidos con donador-aceptor, tal como se muestra en Polym. Bull. 1991, 25, 537 y Macromolecules 1991 24, 2485 de Hall *et al.* No obstante, el poliestireno sintetizado con este iniciador presenta una distribución bimodal del peso molecular con una baja fracción de peso molecular, lo que puede atribuirse a una auto-terminación mediante el dirradical.

Los peróxidos se utilizaron así mismo como iniciadores de dirradicales o multifuncionales. No obstante se ha mostrado que la eficiencia disminuye con el número creciente de funcionalidades peróxido en iniciadores de peróxido multifuncionales, tal como se muestra en D.B. Priddy, Adv. Pol. Sci. 1994, 111, 67, "Recent Advances in Styrene Polymerisation".

El documento US 5.618.900 describe el uso de sistemas de enodiño, enoinoaleno, enodialeno, enoinocumuleno, diño cíclico y otros sistemas, de los que todos forman, con la acción de energía térmica, dirradicales por medio de ciclación de Bergman. Éstos últimos son adecuados a su vez para funcionar como iniciadores para polimerizaciones por radicales, lo que se muestra por medio de la polimerización en sustancia de acrilato de n-butilo con buenas velocidades de reacción. Sin embargo este procedimiento tiene la desventaja de que sólo se consigue una pequeña conversión y de que también en este caso, mediante reacciones de auto-terminación y reacciones de interrupción normales, se generan polímeros con distribuciones del peso molecular relativamente amplias. Tales auto-terminaciones pueden producirse en particular, en el caso de cadenas aún relativamente cortas, es decir, baja conversión, mediante recombinación de los dos extremos de radicales de una cadena que crece a ambos lados.

Distribuciones estrechas del peso molecular por el contrario pueden conseguirse mediante polimerizaciones por radicales controladas, tal como por ejemplo por medio de *Atom Transfer Radical Polymerization* (ATRP, documento US 5.945.491 A, documento US 5.854.364 A y documento US 5.789.487 A) y procedimientos RAFT (*Radical Addition Fragmentation Termination*, documento US 6.765.078 B2 y US 6.720.399 B2), sin embargo, el control preciso de la distribución del peso molecular lleva, en la mayoría de los casos, a una limitación con respecto a los pesos moleculares alcanzables. Si se pretenden altos pesos moleculares necesarios para las masas autoadhesivas resistentes al cizallamiento, sólo pueden usarse muy pequeñas cantidades de las sustancias reguladoras (por ejemplo reactivos Raft), lo que a su vez tiene como consecuencia un crecimiento de cadena incontrolado (Macromol. Theory Simul. 2002, 11, 823). Rzayev *et al.* pudieron mostrar que una polimerización a alta presión controlada por RAFT con los monómeros seleccionados lleva a distribuciones estrechas del peso molecular y altos pesos moleculares, sin embargo este procedimiento no puede utilizarse en general y sólo puede ponerse en práctica con un elevado coste técnico de procedimiento (Angew. Chem., Int. Ed. 2004, 43, 1691).

Si bien primeros intentos de llevar a cabo polimerizaciones por radicales controladas con dirradicales, llevaron, hasta el momento, a altas conversiones, sin embargo también a altas polidispersidades (distribuciones del peso molecular) de los polímeros, o a bajas conversiones con bajas polidispersidades (J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 12992).

Polímeros correspondientes, que pueden obtenerse mediante polimerización iniciada por dirradicales, no son adecuados por lo tanto, según lo esperado, para el uso como masa autoadhesiva. Una combinación de altas conversiones y bajas polidispersidades, en combinación con un alto peso molecular del polímero no se describió hasta el momento.

Es objetivo de la invención facilitar un procedimiento de polimerización para la producción de polímeros, en particular poliacrilatos, con altos pesos moleculares y una distribución estrecha del peso molecular y por lo tanto el acceso a masas adhesivas resistentes al cizallamiento, en particular masas autoadhesivas. El procedimiento de polimerización podrá implementarse, si es posible, en procesos de polimerización industriales normales, presentará altas conversiones monoméricas así como no exigirá ningún gasto técnico de procedimiento adicional. Además, la velocidad de reacción será comparable con polimerizaciones por radicales convencionales, con, al mismo tiempo, alta conversión de la reacción, dado que el rendimiento espacio-tiempo y la eficiencia así mismo son un factor económico significativo. Por los motivos descritos anteriormente, no puede suponerse que la combinación de polimerizaciones iniciadas por dirradicales puede combinarse con el uso de sustancias reguladoras y con velocidades de polimerización adecuadas pudiera llevar a las propiedades poliméricas deseadas.

De acuerdo con la invención se descubrió que polímeros que pueden usarse como masas autoadhesivas con altos pesos moleculares y una distribución estrecha del peso molecular pueden obtenerse de forma excelente por medio de una polimerización, cuando se lleva a cabo una iniciación con iniciadores de dirradicales y la polimerización se regula con sustancias reguladoras, de manera ventajosa con reguladores RAFT. Este procedimiento es especialmente adecuado para la producción de poliacrilatos. Los polímeros que pueden obtenerse de acuerdo con la invención, en particular poliacrilatos, son especialmente adecuados de manera ventajosa para su uso como masas autoadhesivas resistentes al cizallamiento.

La invención se refiere de manera correspondiente a un procedimiento para la polimerización de uno o varios monómeros que pueden hacerse reaccionar por medio de polimerización por radicales, en particular de ácido (met)acrílico y/o ésteres de ácido (met)acrílico, que comprende poner en contacto los monómeros con un iniciador de dirradicales en presencia de una sustancia reguladora, en el contexto de este documento también denominado "regulador de polimerización", con un aporte de energía que es suficiente para iniciar la polimerización por radicales.

Para la iniciación se utilizan como iniciadores aquellas moléculas con enlaces múltiples C-C, que ciclan en las condiciones térmicas seleccionadas de la polimerización por radicales y/o radiación por medio de rayos altamente energéticos, tal como por ejemplo rayos UV, con la formación de un dirradical ("iniciadores formadores de dirradicales"). Por regla general, pero no de manera obligatoria, se activan los enlaces múltiples en cuestión mediante la presencia de otros elementos estructurales funcionales, que activan la ciclación en la molécula iniciadora, tal como al menos un enlace múltiple adicional y/o heteroátomos y/o similares. De acuerdo con la invención, la relación V de la cantidad de materia  $n_1$  del compuesto formador de dirradicales (o de los compuestos formadores de dirradicales, cuando se utilizan varios compuestos formadores de dirradicales) con respecto a la cantidad de materia  $n_R$  del regulador de polimerización (o de los regulador de polimerización, cuando se utilizan varios reguladores de polimerización) se selecciona de tal manera que se encuentra en el intervalo de  $2 \leq V \leq 64$ .

Es muy ventajoso un procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de masas autoadhesivas, en el que se lleva a cabo una reacción de polimerización por radicales controlada de una carga de reacción que comprende uno o varios monómeros, en particular al menos un monómero a base de acrilato, en presencia de al menos un iniciador de radicales así como en presencia de al menos una sustancia reguladora para la producción de polímeros, en particular de polímeros a base de acrilato. En el procedimiento de acuerdo con la invención se inicia la polimerización mediante al menos un 1,4-dirradical cíclico (para la denominación como 1,4-dirradical véase más adelante), generándose el 1,4-dirradical cíclico, en particular mediante suministro de energía térmica, por medio de una reacción de ciclación a partir de un compuesto, que presenta al menos dos enlaces múltiples C-C.

Como sustancia reguladora se utiliza en particular de manera ventajosa al menos un compuesto con al menos un grupo funcional S-C=X, en el que X = S, O o N, seleccionándose de manera especialmente preferente la sustancia reguladora del grupo que comprende ditióésteres, ditiocarbonatos, ditiocarbamatos, tritiocarbonatos, imido-ditiocarbonatos y xantatos. Sustancias reguladoras con al menos un grupo funcional S-C=X se denominan en el contexto de este documento también "reguladores RAFT".

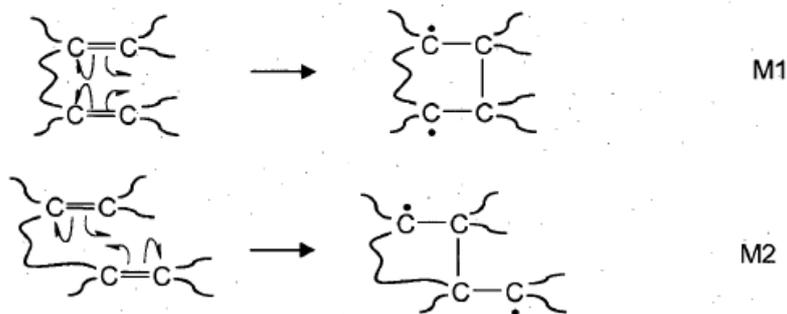
Enlaces múltiples C-C se denominan en el contexto de este documento se denominan enlaces que incluyen al menos un enlace  $\pi$ , en particular dobles enlaces y/o triples enlaces. Los dobles y triples enlaces pueden aislarse a este respecto (es decir, el inmediatamente siguiente y el segundo inmediatamente siguiente a enlaces simples) o encontrarse conjugados formando otros dobles o triples enlaces (adicionales), los dobles enlaces pueden encontrarse también acumulados formando otros dobles enlaces (adicionales).

Los compuestos, a partir de los que se generan mediante ciclación 1,4-dirradicales y por lo tanto representan las etapas premias con respecto a los verdaderos iniciadores de polimerización, se denominan en el contexto de este documento también "iniciadores formadores de dirradicales".

Con el término "carga de reacción" se denominan en el contexto de este documento los materiales de partida dispuestos previamente para la polimerización, estos pueden ser, dependiendo de las circunstancias, un monómero (para la producción de homopolímeros) o una mezcla de monómeros (para la producción de copolímeros). Además para la polimerización pueden estar presentes opcionalmente aditivos adicionales (tal como iniciadores, reguladores y similares), en una polimerización en disolvente o una polimerización en dispersión adicionalmente el o los disolventes o el o los agentes de dispersión. Cuando en el contexto de este documento se habla de "un compuesto químico" o de "una sustancia química", tal como por ejemplo también un monómero, un regulador, una sustancia reguladora, un iniciador o similares, entonces no quiere decirse con ello la molécula individual, sino el tipo de este compuesto químico o sustancia química, es decir, el grupo respectivo de moléculas idénticas. Siempre que quiera decirse la molécula individual, se habla de la molécula de la sustancia química correspondiente (es decir, por ejemplo de una molécula de monómero, una molécula de regulador, una molécula de sustancia reguladora o una molécula de iniciador). De manera correspondiente la expresión "varios compuestos químicos" (a modo de ejemplo también varios monómeros, varios reguladores, etc.) significa varios grupos en cada caso de moléculas idénticas (a modo de ejemplo "varios monómeros" significa varios grupos en cada caso de moléculas de monómero idénticas en el grupo respectivo, diferenciándose las moléculas de monómero entre los grupos respectivos; "varios reguladores" significa varios grupos en cada caso de moléculas de regulador idénticas en el grupo respectivo, diferenciándose las moléculas de regulador entre los grupos respectivos; etc.).

El procedimiento de polimerización por radicales de la presente invención usa un iniciador formador de dirradicales, que para el manejo seguro no necesita diluirse y que inicia polimerizaciones por radicales libres y controladas con alta eficiencia y alta velocidad de polimerización. Además el iniciador formador de dirradicales es adecuado para polimerizaciones en disolvente y en sustancia.

Los iniciadores formadores de dirradicales adecuados para el procedimiento descrito en la presente invención contienen al menos dos enlaces múltiples C-C, de modo que en el caso de la activación, en particular mediante energía térmica, preferentemente mediante aporte de calor correspondiente, con la formación de un dirradical se produce una ciclación por medio de los dos enlaces múltiples. A este respecto se suponen a modo de ejemplo mecanismos representados tal como sigue (mecanismos M1 y M2) con la participación de los enlaces múltiples, sin desear atenerse en el contexto de este documento a la exactitud de este mecanismo:



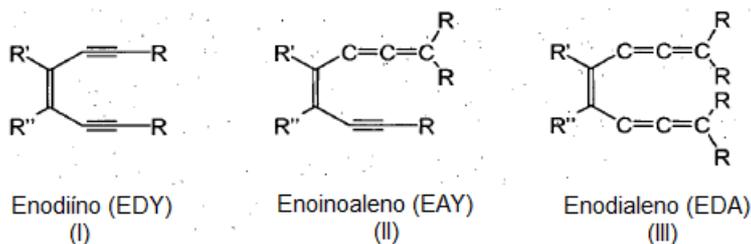
5 Tal como se describió anteriormente, el cierre de anillo, en función de las condiciones de reacción y el tipo de sustituyentes, discurre de tal manera que ambos átomos de C que portan electrones radicalarios son parte del anillo (mecanismo M1), que sólo uno de los electrones que portan radicales son parte del anillo y el otro átomo de C que porta radicales es adyacente al anillo (mecanismo M2), o también que ambos átomos de C que portan radicales son adyacentes al anillo (no descrito por separado). Al menos el enlace C-C recién formado es sin embargo constituyente del anillo generado. En los mecanismos anteriores están representados los enlaces múltiples como dobles enlaces, sin desear limitarse por esta descripción. El mecanismo con respecto a triples enlaces transcurre de manera análoga, permaneciendo entonces en el producto en lugar del triple enlace anterior un doble enlace. En particular pueden obtenerse de este modo compuestos con sistemas de electrones conjugados o aromáticos. La denominación como 1,4-dirradical no hará ninguna declaración sobre las posiciones absolutas de los átomos de C portadores de radicales en la molécula, sino la posición de los radicales uno con respecto a otro (el segundo electrón por radicales se encuentra en el cuarto átomo de C de una serie, como su primer átomo de C se denomina aquel en el que se encuentra el primer electrón radical), véase a modo de ejemplo a continuación:

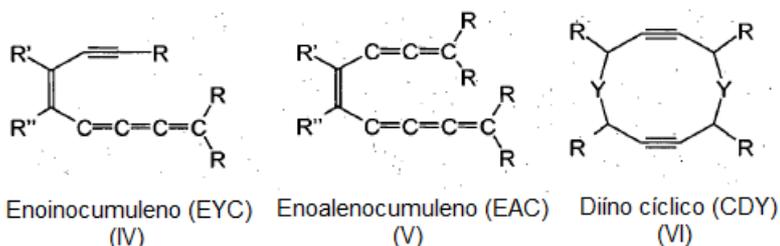


20 En el caso de los enodiinos como compuesto formador de dirradicales, el mecanismo anterior se denomina también como ciclación de Bergman o reacción de Bergman, discurren de manera similar también la denominada reacción de Myers y la mencionada reacción de Moore, véase la bibliografía relevante correspondiente.

25 Ejemplos de iniciadores formadores de dirradicales adecuados para el cierre de anillo son compuestos de enodiino, enoinaleno, enodialeno, enoinocumuleno, enoalenocumuleno, diino cíclicos y otros compuestos insaturados, debiendo entenderse esta lista a modo de ejemplo y no de manera limitante. Los compuestos de enodiino contienen al menos un doble enlace C-C y al menos dos triples enlaces C-C. Los compuestos de enoinaleno contienen al menos un doble enlace C-C, al menos un triple enlace C-C y al menos un grupo aleno (es decir, dos dobles enlaces C-C directamente adyacentes). Los compuestos de enodialeno contienen al menos un doble enlace C-C y al menos dos grupos aleno. Los compuestos de enoinocumuleno contienen al menos un doble enlace C-C, al menos un triple enlace C-C y al menos una cadena de cumuleno, que se define como una cadena de al menos tres dobles enlaces adyacentes (Römpf Online, Georg Thieme Verlag, Dokumentenkennung RD-11-02373, última actualización, diciembre de 2009). Los compuestos de enoalenocumuleno contienen al menos un doble enlace C-C, al menos un grupo aleno y al menos una cadena de cumuleno. Los compuestos de diino cíclicos contienen al menos dos triples enlaces C-C en una estructura de anillo. Estos compuestos pueden presentar también otros grupos insaturados, grupos aceptores de electrones, grupos alquilo, otros grupos funcionales o estructuras de anillo, siempre que los enlaces insaturados estén situados en la molécula de modo que al calentarse hasta una temperatura suficiente tenga lugar una ciclación con la formación de un dirradical. Iniciadores formadores de dirradicales típicos se ilustran mediante las fórmulas siguientes:

40

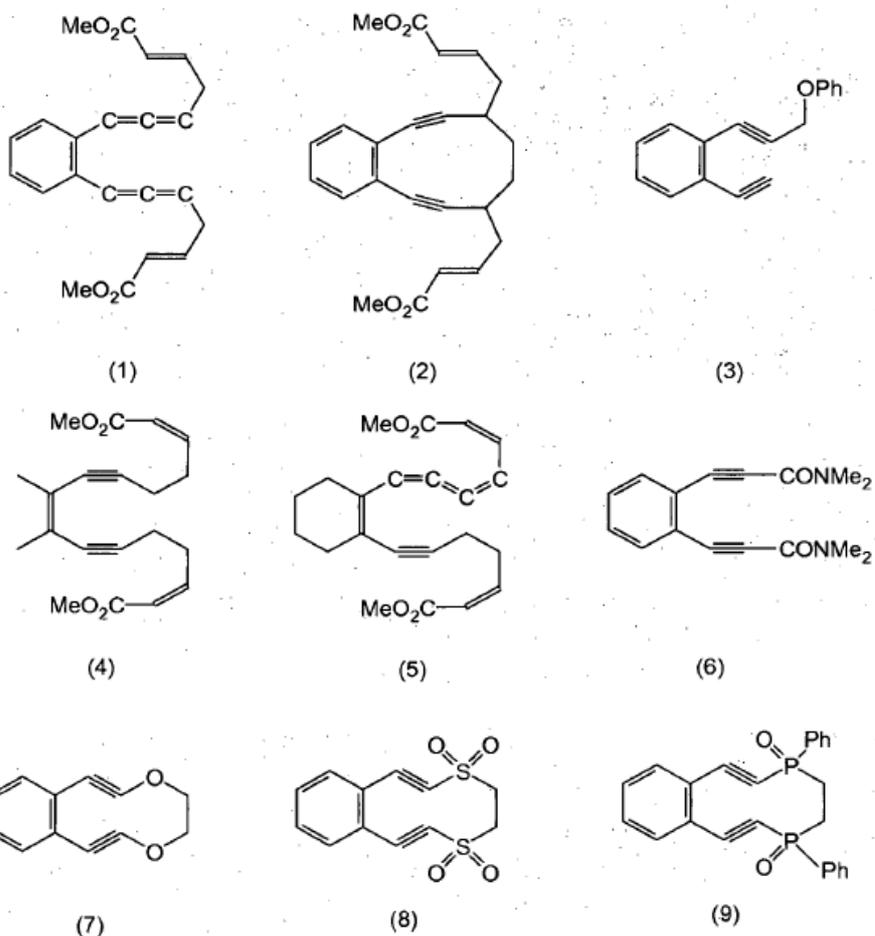




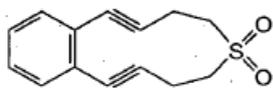
5 en las que los restos R (inclusive R', R'') se seleccionan independientemente entre sí, en particular de la lista que comprende sustituyentes H, alquilo, alcoxilo, tialquilo, sulfoalcóxido, carboalcoxilo, carboamidalquilo y otros sustituyentes, que no perturban la ciclación y la formación de un dirradical; Y se selecciona de la lista que  
 10 comprende O, S, grupos estructurales, que están integrados en el anillo a través de un S o N, alquilamina, grupos que contienen azufre y grupos que contienen fósforo. Opcionalmente, pueden combinarse dos o más de los restos R de modo que la molécula respectiva contiene uno o varios anillos arileno y/o alquileo; en particular de manera ventajosa pueden formarse en los compuestos I a V tales anillos a través de los dos restos R', R'' representados en cada caso en el lado izquierdo. De manera ventajosa los restos R (inclusive R', R'') se seleccionan como grupo alquilo o cadena de alquilo con uno a seis átomos de carbono.

15 La síntesis de tales compuestos, que se ciclan mediante energía térmica con la formación de un dirradical, se describe a modo de ejemplo en el documento US 5.618.900 A.

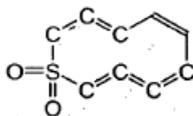
Ejemplos concretos de compuestos formadores de dirradicales adecuados para el procedimiento descrito en la presente invención comprenden las siguientes estructuras, no están en cambio limitados a los mismos:



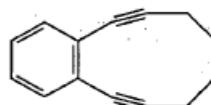
20



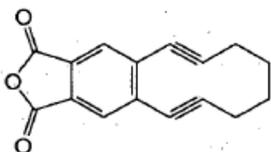
(10)



(11)



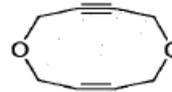
(12)



(13)



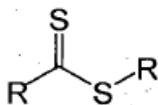
(14)



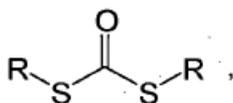
(15)

5 Mediante el crecimiento de cadena en los dos radicales de las moléculas de iniciador se generan macromoléculas, cuya estructura principal de polímero (es decir, su cadena principal) contiene un elemento estructural cíclico (de modo que, es decir, al menos un enlace del elemento estructural cíclico es parte de la estructura principal de polímero). En función del iniciador formador de dirradicales utilizado, el elemento estructural cíclico es en particular un elemento del grupo que comprende anillos de cinco miembros, en particular anillos de cinco miembros heterosustituídos, anillos de seis miembros aromáticos, sistemas aromáticos condensados, biciclo-[4.4.0]-  
10 decadienos heterosustituídos con un sistema  $\pi$  conjugado, que se extiende a lo largo del enlace de puente, en particular biciclo-[4.4.0]-dec-1,6-dienos 4,9-heterosustituídos.

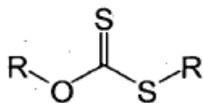
15 En el procedimiento de acuerdo con la invención se utiliza en particular de manera ventajosa al menos una sustancia reguladora con un grupo funcional S-C=X, en el que X = S, O o N. Preferentemente la sustancia reguladora se selecciona del grupo que comprende ditioésteres, es decir, compuestos de estructura general



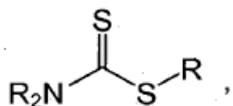
20 ditiocarbonatos, en concreto tanto ditiocarbonatos S,S'-sustituídos, es decir compuestos de estructura general



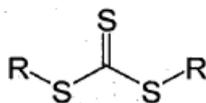
como xantatos (ditiocarbonatos O,S-sustituídos), es decir, compuestos de estructura general



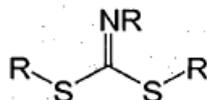
25 ditiocarbamatos, es decir compuestos de estructura general



30 tritiocarbonatos, es decir compuestos de estructura general



e imido-ditio-carbonatos, es decir compuestos de estructura general



- 5 A este respecto, anteriormente R representa en general e independientemente entre sí restos orgánicos seleccionados o dado el caso también restos inorgánicos (los miembros del grupo mencionado en sustancias de regulador se denominan en el contexto de este documento también "regulador RAFT" o regulador de polimerización). A este respecto, la pluralidad de las moléculas de sustancia reguladora, en particular se construyen casi todas las moléculas de sustancia reguladora, de tal manera que en las cadenas de polímero que se generan,
- 10 que la cadena de polímero respectiva presenta al menos un grupo funcional de un regulador incorporado en la misma. Los polímeros regulados de esta manera se los elementos estructurales del regulador de RAFT correspondiente como elemento estructural en las cadenas de polímero, en concreto en particular el grupo S-C=X con X = S, O o N.
- 15 En un desarrollo ventajoso del procedimiento se lleva a cabo la polimerización, en particular con iniciación mediante al menos un iniciador por radicales, con al menos un ditioéster o un tritiocarbonato como regulador de polimerización. En una variante preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se utilizan como regulador RAFT compuestos de la siguiente fórmula estructural general,



- 20 en la que Q y R<sup>1</sup> se seleccionan independientemente entre sí y Q es preferentemente un resto de uno de los grupos a) a n) y R<sup>1</sup> es preferentemente un resto de uno de los grupos a), c) a f) o h):

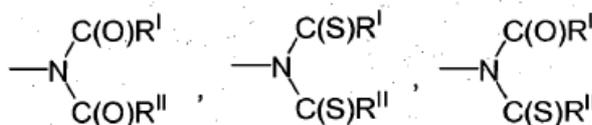
- 25 a) restos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>18</sub> ramificados y no ramificados, restos alqueno C<sub>3</sub> a C<sub>18</sub> ramificados y no ramificados, restos alquino C<sub>3</sub> a C<sub>18</sub> ramificados y no ramificados  
 b) restos etenilo y etinilo  
 c) restos arilo no condensados y condensados, especialmente restos arilo C<sub>6</sub> a C<sub>18</sub>, en particular restos fenilo no sustituidos o sustituidos, restos bencilo no sustituidos o sustituidos  
 30 d) restos heterocíclicos alifáticos, en particular restos cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>12</sub>  
 e) restos heterocíclicos aromáticos  
 f) restos sustituidos del grupo a), en particular

- 35 f1) restos del grupo a) sustituidos en cada caso con al menos un grupo OH, un átomo de halógeno o un silil éter,  
 f2) restos del grupo a) sustituidos en cada caso con al menos un grupo éster, amina, carbonato, ciano, isociano y/o epóxido y/o con azufre,

- 40 g) restos sustituidos del grupo a), en particular

- g1) restos del grupo b) sustituidos en cada caso con al menos un grupo OH, un átomo de halógeno o un silil éter,  
 g2) restos del grupo b) sustituidos en cada caso con al menos un grupo éster, amina, carbonato, ciano, isociano y/o epóxido y/o con azufre,

- 45 h) -NH<sub>2</sub>, -NHR', -NR'R'', -NH-C(O)-R', -NR<sup>I</sup>-C(O)-R'', -NH-C(S)-R', -NR<sup>I</sup>-C(S)-R'',



- en los que R<sup>I</sup> y R<sup>II</sup> son independientemente entre sí restos seleccionados del grupo a) a g)  
 i) -S-R<sup>I</sup>, -S-C(S)-R', en los que R<sup>I</sup> es un resto seleccionado de uno de los grupos a) g),  
 50 k) -O-R<sup>I</sup>, -O-C(O)-R', en los que R<sup>I</sup> es un resto seleccionado de uno de los grupos a) a g),  
 l) restos que contienen grupos fosfato, en particular -P(O)(OR<sup>III</sup>)(OR<sup>IV</sup>), en el que R<sup>III</sup> y R<sup>IV</sup> son idénticos o independientemente entre sí restos seleccionados de los grupos a) a g),  
 m) restos hetero-alquilo C<sub>2</sub> a C<sub>18</sub> con al menos un átomo de O y/o al menos un grupo NR<sup>I</sup> en la cadena carbonada, en el que R<sup>I</sup> es un resto seleccionado de uno de los grupos a) a g),

n) hidrógeno.

Las enumeraciones de sustituyentes mencionadas sirven sólo como ejemplos de los grupos de compuestos respectivos, y no pretenden ser completas.

5 Adicionalmente, como reguladores de polimerización también son adecuados son compuestos de los siguientes tipos



10 en las que R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan independientemente entre sí de los grupos a) h m).

Un aspecto adicional de la invención se refiere al uso de los polímeros, en particular de los poliacrilatos, como masas adhesivas, en particular como masas autoadhesivas, en donde la combinación de los dirradicales como iniciadores, que se forman por medio de la ciclación térmica, y los reguladores, en particular las sustancias reguladoras de RAFT tales como los ditionoésteres o tritiocarbonatos, por ejemplo, debido a los altos pesos moleculares en combinación con una distribución estrecha del peso molecular, conduce a composiciones con alta resistencia al cizallamiento.

20 El procedimiento de acuerdo con la invención en consecuencia hace posible la producción de polímeros bien definidos, más particularmente polímeros de acrilato, que pueden ser utilizados sobresalientemente como masas adhesivas, en particular como masas autoadhesivas, o pueden procesarse adicionalmente para dar tales masas autoadhesivas.

25 El término "masa autoadhesiva" (PSA, por sus siglas en inglés "*pressure sensitive adhesives*") se refiere como es habitual a aquellas composiciones poliméricas, viscoelásticas, que opcionalmente por medio de la adición adecuada con los componentes adicionales, tales como resinas pegajosas, por ejemplo, son pegajosas de manera duradera y adhesivas permanentemente a la temperatura de aplicación (a temperatura ambiente a menos que se especifique de otra manera) y se adhieren durante el contacto a una multiplicidad de superficies, mostrando una fijación en particular inmediata (con una cualidad conocida como "pegajosidad"). Aún a la temperatura de aplicación sin activación por disolventes o por calor, opcionalmente bajo la influencia de una presión más grande o más pequeña, los mismos son capaces de humectar un substrato que va a ser unido a un grado suficiente de modo que suficientes interacciones para la adhesión sean capaces de desarrollarse entre la composición y el substrato.

35 El procedimiento es especialmente adecuado para producir polímeros a base de acrilato, es decir, aquellos polímeros que se derivan en parte, y son en particular de manera predominante (es decir hasta más del 50 % en peso) de ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico como monómeros (a continuación denominados colectivamente como "monómeros acrílicos") (siempre que en el contexto de este documento se hable en general de "acrílico" o "acrilato", la intención es incluir los derivados sustituidos con metilo correspondientes, es decir los compuestos metacrílicos, a menos que se especifique de otra manera en un caso individual). Igualmente, la expresión "(met)acrílico" comprende los compuestos acrílicos correspondientes y los compuestos metacrílicos correspondientes.

45 Los poliacrilatos que pueden obtenerse de acuerdo con la invención pueden ser por ejemplo sistemas de acrilato al 100 %, es decir son 100 % derivables de los monómeros acrílicos, o pueden ser sistemas que como comonómeros incluyen monómeros copolimerizables adicionales además de los monómeros acrílicos.

50 El procedimiento es particularmente adecuado para la producción de masas autoadhesivas de acrilato. Las masas autoadhesivas habitualmente se componen de un componente polimérico, también denominado el componente polimérico de base, el cual puede ser un homopolímero, un copolímero o una mezcla de polímeros (homopolímeros y/o copolímeros). La composición del componente polimérico puede seleccionarse de acuerdo con las propiedades deseadas de la masa autoadhesiva. Las adiciones adicionales son agregadas normalmente, en algunos casos a un grado considerable, al componente del polímero base, para obtener las propiedades deseadas del producto final (masa autoadhesiva). Las masas autoadhesivas frecuentemente se reticular para provocar una cohesión suficiente.

55 Para la producción de los poliacrilatos, en particular pero no de manea exclusiva para su uso como masas autoadhesivas, es ventajoso de acuerdo con la invención empezar desde una carga de reacción, en particular una mezcla monomérica, en la cual existen compuestos etilénicamente insaturados, en particular de ácido (met)acrílico y/o derivados de los mismos, polimerizándose estos con el uso de reguladores, en particular reguladores RAFT, por radicales por medio de compuestos de dirradicales como iniciadores, en particular por medio de un proceso de RAFT, en particular por medio de un proceso de RAFT.

El poliacrilato o los poliacrilatos pueden constituir el componente polimérico de base de la masa autoadhesiva, o también estar mezclados con polímeros adicionales (polímeros de acrilato u otros polímeros) para formar el componente polimérico de base.

5 El componente polimérico de base se selecciona con ventaja en particular de tal manera que el contenido total en monómeros de acrilato ascienda a del 40 % al 100 % en peso, de manera especialmente preferente del 50 % al 100 % en peso.

10 Monómeros que son particularmente adecuados de acuerdo con la invención y que pueden utilizarse en particular como monómeros o comonómeros para el poliacrilato son, por ejemplo, ácido acrílico, ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico que tienen hasta 30 átomos de C, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que comprenden hasta 20 átomos de C, sustancias vinilaromáticas que tienen hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, ésteres vinílicos de alcohol que comprenden de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos que tienen de 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces, o mezclas de estos monómeros.

15 Para la polimerización los monómeros se seleccionan de tal modo que los polímeros resultantes puedan ser utilizados como masas autoadhesivas reticulables térmicamente, en particular de tal modo que los polímeros resultantes tengan propiedades autoadhesivas de acuerdo con el "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" de Donatas Satas (van Nostrand, Nueva York 1989). Los monómeros también pueden seleccionarse de tal modo que se obtengan adhesivos de fusión en caliente, es decir adhesivos que entren en el estado de aplicación solamente mediante activación con calor.

20 Para la producción de los polímeros para su uso como masas autoadhesivas, los comonómeros se seleccionan de tal manera que la temperatura de transición vítrea  $T_{G,A}$  de los polímeros (como temperaturas de transición vítrea en el contexto de este documento se entienden las temperaturas de transición vítrea estáticas que pueden determinarse por medio de calorimetría diferencial dinámica (DSC) de acuerdo con la norma DIN 53765; las datos con respecto a la temperatura de transición vítrea  $T_G$  en el contexto de este documento se refieren a la temperatura de transformación vítrea  $T_G$  de acuerdo con la norma DIN 53765:1994-03, a menos que se especifique de otra manera en cualquier caso dado) por debajo de la temperatura de aplicación, preferentemente  $T_{G,A} < 15$  °C. Para lograr esto, además, la composición cuantitativa de la mezcla monomérica se selecciona ventajosamente de tal modo que, de acuerdo con la ecuación de Fox (G1) (véase T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956, 1, 123), resulte el valor de  $T_{G,A}$  deseado para el polímero.

$$\frac{1}{T_G} = \sum_n \frac{w_n}{T_{G,n}} \quad (G1)$$

35 En esta ecuación, n representa el número de serie de los monómeros utilizados,  $w_n$  representa la fracción en masa del monómero n respectivo (% en peso), y  $T_{G,n}$  representa la temperatura de transición vítrea respectiva del homopolímero de cada uno de los polímeros n, en K.

40 Preferentemente se utiliza un poliacrilato que puede atribuirse a la siguiente composición monomérica:

a) éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico de la siguiente fórmula



en la que  $\text{R}^a = \text{H}$  o  $\text{CH}_3$  y  $\text{R}^b$  es un resto alquilo con 4 a 14 átomos de C,

b) monómeros olefinicamente insaturados con grupos funcionales que son adecuados para reticular química o físicamente el polímero,

50 c) opcionalmente, otros acrilatos y/o metacrilatos y/o monómeros olefinicamente insaturados, que pueden copolimerizarse con el componente (a).

Para la aplicación del poliacrilato como adhesivo de contacto, los porcentajes de los componentes correspondientes (a), (b), y (c) se seleccionan de tal manera que el producto de polimerización presente en particular una temperatura de transición vítrea  $\leq 15$  °C (DMA a bajas frecuencias).

55 Es muy ventajoso para la producción de masas autoadhesivas seleccionar los monómeros del componente (a) con un porcentaje del 45 al 99 % en peso, los monómeros del componente (b) con un porcentaje del 1 al 15 % en peso y los monómeros del componente (c) con un porcentaje del 0 al 40 % en peso (los datos son con respecto a la mezcla de monómeros para el "polímero de base", es decir, añadidos o aditivos al polímero acabado, tal como resinas, etc.).

Para la aplicación de la masa adhesiva como adhesivo termofusible, es decir un material que sólo se vuelve adhesivo mediante calentamiento, los porcentajes de los componentes (a), (b), y (c) correspondientes se

seleccionan en particular de tal manera que el copolímero presenta una temperatura de transición vítrea ( $T_G$ ) entre 15 °C y 100 °C, preferentemente entre 30 °C y 80 °C, de manera especialmente preferente entre 40 °C y 60 °C. Los porcentajes de los componentes (a), (b), y (c) pueden seleccionarse de manera correspondiente.

- 5 Un material viscoelástico, que puede estar laminado por ejemplo normalmente a ambos lados con capas adhesivas, tiene en particular una temperatura de transición vítrea ( $T_G$ ) entre - 50 °C y +100 °C, preferentemente entre -20 °C y + 60 °C, de manera especialmente preferente de 0 °C a 40 °C. Los porcentajes de los componentes (a), (b), y (c) pueden seleccionarse en este caso también de manera correspondiente.
- 10 Los monómeros del componente (a) son en particular monómeros plastificantes y/o no polares. Preferentemente para los monómeros (a) se utilizan monómeros acrílicos, que comprenden éster de ácido acrílico y metacrílico con grupos alquilo de 4 a 14 átomos de C, preferentemente de 4 a 9 átomos de C. Ejemplos de monómeros de este tipo son acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, metacrilato de n-pentilo, acrilato n-amilo, acrilato de n-hexilo, metacrilato de hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, metacrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de isobutilo, acrilato de isooctilo, metacrilato de isooctilo, y sus isómeros ramificados, tal como por ejemplo acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo.

Los monómeros del componente (b) son en particular monómeros olefinicamente insaturados (b) con grupos funcionales, en particular con grupos funcionales que pueden experimentar una reacción con los grupos epóxido.

- 20 Preferentemente para el componente (b) se utilizan monómeros con tales grupos funcionales que se seleccionan de la siguiente lista: grupos hidroxilo, carboxilo, ácido sulfónico o ácido fosfónico, anhídridos de ácido, epóxidos, aminas.
- Ejemplos especialmente preferidos de monómeros del componente (b) son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotónico, ácido aconítico, ácido dimetilacrílico, ácido  $\beta$ -acrililoiloxipropiónico, ácido tricloroacrílico, ácido vinilacético, ácido vinilfosfónico, ácido itacónico, anhídrido de ácido maleico, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo, alcohol alílico, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo.

- 30 En principio pueden utilizarse en el sentido del componente (c) todos los compuestos vinílicamente funcionalizados, que pueden copolimerizarse con el componente (a) y/o el componente (b), y pueden servir también para el ajuste de las propiedades de la masa autoadhesiva resultante.

Monómeros mencionados a modo de ejemplo para el componente (c) son:

- 35 acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de *terc*-butilo, acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, acrilato de *terc*-butilfenilo, metacrilato de *terc*-butilfenilo, metacrilato de dodecilo, acrilato de isodecilo, acrilato de laurilo, acrilato de n-undecilo, acrilato de estearilo, acrilato de tridecilo, acrilato de behenilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclo-pentilo, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de 2-butoxietilo, acrilato de 2-butoxietilo, acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo, acrilato de 3,5-dimetil-adamantilo, metacrilato de 4-cumilfenilo, acrilato de cianoetilo, metacrilato de cianoetilo, acrilato de 4-bifenilo, metacrilato de 4-bifenilo, acrilato de 2-naftilo, metacrilato de 2-naftilo, acrilato de tetrahidrofurfuro, acrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de 2-butoxietilo, metacrilato de 2-butoxietilo, éster metílico del ácido 3-metoxiacrílico, acrilato de 3-metoxibutilo, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de 2-fenoxietilo, metacrilato de butildiglicol, acrilato de etilenglicol, acrilato de etilenglicolmonometilo, metoxilo polietilenglicolmetacrilato 350, metoxilo polietilenglicolmetacrilato 500, monometacrilato de propilenglicol, metacrilato de butoxidietilenglicol, metacrilato de etoxitrietilenglicol, acrilato de octafluoropentilo, metacrilato de octafluoropentilo, metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo, acrilato de 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilo, metacrilato de 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilo, metacrilato de 2,2,3,3,3-pentafluoropropilo, metacrilato de 2,2,3,3,4,4,4-hexafluorobutilo, acrilato de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutilo, metacrilato de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutilo, metacrilato de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-pentadecafluorooctilo, dimetilaminopropilacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida, *N*-(1-metil-undecil)acrilamida, *N*-(n-butoximetil)acrilamida, *N*-(butoximetil) metacrilamida, *N*-(etoximetil)acrilamida, *N*-(n-octadecil)acrilamida, además amidas *N,N*-dialquil-sustituidas, tal como por ejemplo *N,N*-dimetilacrilamida, *N,N*-dimetilmetacrilamida, *N*-bencilacrilamidas, *N*-isopropilacrilamida, *N-terc*-butilacrilamida, *N-terc*-octilacrilamida, *N*-metilolacrilamida, *N*-metilolmetacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, vinil éter, tal como vinilmetil éter, etilvinil éter, vinilisobutil éter, ésteres vinílicos, tal como acetato de vinilo, cloruro de vinilo, halogenuros de vinilo, cloruro de vinilideno, halogenuros de vinilideno, vinilpiridina, 4-vinilpiridina, *N*-vinilftalimida, *N*-vinil-lactama, *N*-vinilpirrolidona, estireno,  $\alpha$ - y *p*-metilestireno,  $\alpha$ -butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno, 3,4-dimetoxiestireno. Macromonómeros tal como metacrilato de 2-poliestirenoetilo (peso molecular  $M_w$  de 4000 a 13000 g/mol), poli(metacrilato de metilo)metacrilato de etilo ( $M_w$  de 2000 a 8000 g/mol).

- 65 Los monómeros del componente, (c) también pueden seleccionarse ventajosamente de tal modo que los mismos contengan grupos funcionales que soporten la reticulación química-radiación subsiguiente (por medio de rayos

electrónicos, luz UV, por ejemplo). Los fotoiniciadores copolimerizables adecuados son, por ejemplo, acrilato de benzoína y derivados de benzofenona funcionalizados con acrilato. Los monómeros que soportan la reticulación por irradiación electrónica son, por ejemplo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, N-terc-butilacrilamida, y acrilato de alilo, no siendo concluyente esta enumeración.

5 Así mismo, los monómeros de acuerdo con la invención incluyen además los monómeros polimerizables por restos tales como los compuestos de dieno, ejemplos son butadieno, cloropreno, isopreno y p-divinilbenceno, y además monómeros insaturados tales como eteno, tetrafluoroeteno y tfluorocloroeteno, por ejemplo.

10 Además, la polimerización también se puede llevar a cabo en presencia de un elastómero disuelto previamente, de modo que puedan producirse por consiguiente que los polímeros injertados con caucho y modificados por impacto.

15 Como una opción adicional, después de la polimerización, el poliacrilato también puede mezclarse o combinarse con otros polímeros. Polímeros adecuados para este propósito incluyen los polímeros a base de caucho natural, caucho sintético, EVA, caucho de silicona, caucho acrílico, éteres de polivinilo. La producción de las mezclas poliméricas o bien tiene lugar en disolución o bien en una extrusora, preferentemente en una extrusora de husillos múltiples o en una mezcladora de rodillos planetarios en el material en la masa fundida.

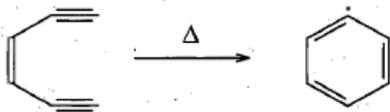
### 20 Producción de los polímeros

La producción de los poliacrilatos tiene lugar por medio de la combinación de la invención de la polimerización por restos controlada, en particular por medio de procedimientos de RAFT, con un iniciador para la formación de dirradicales que se cicla por el suministro de energía, en particular por energía térmica, para formar un dirradical, y el cual es capaz de iniciar la polimerización de los monómeros. Este procedimiento puede completarse por el uso de los iniciadores de la polimerización habituales, adicionales, y/u opcionalmente, sustancias reguladoras adicionales. Se polimeriza a las temperaturas habituales, conocidas por el experto, en sustancia o en disolución.

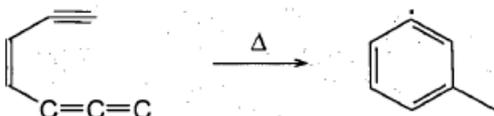
25 El iniciador formador de dirradicales se disuelve por regla general en el monómero o en los monómeros y esta solución se calienta entonces hasta una temperatura a la cual se forman los dirradicales. También es posible de acuerdo con la invención, como alternativa, un procedimiento en el cual el iniciador y los monómeros son disueltos en un solvente, la temperatura de ebullición del disolvente se selecciona preferentemente para que esté por encima de la temperatura a la cual se forman los dirradicales. Disolventes adecuados incluyen, en particular, los disolventes apróticos tal como hidrocarburos, tal como tolueno y en particular benzinas que tienen un intervalo de ebullición de 60 a 120 °C, cetonas, tales como, preferentemente acetona, metil etil cetona y metil isobutil cetona, y ésteres, tal como éster etílico de ácido acético.

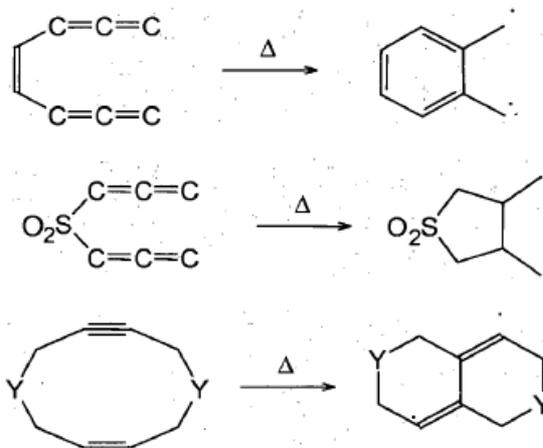
30 La temperatura a la cual la polimerización se lleva a cabo idealmente depende a su vez de la estructura del iniciador de dirradicales, la cual ya es conocida en general por el experto también a partir de los iniciadores azo y los iniciadores de peróxido. Típicamente una temperatura se selecciona en el intervalo de 50 a 150 °C, preferentemente de 60 a 120 °C.

35 Se supone que la polimerización empieza a una temperatura a la cual el iniciador experimenta la ciclación para formar un dirradical. La formación de dirradicales ha sido descrita en un número de publicaciones, de las cuales, como representación, se puede mencionar Nicolaou et al. en Angew. Chem. 1991, 103, 1453 y por Moore et al. en Macromolecules 2005, 38, 7266. Así, un número de sistemas, durante el calentamiento, muestra una reacción de ciclación con la formación de dirradicales (y las estructuras de resonancia de los mismos), con la ciclación de Bergman "clásica" que es particularmente preferida para los propósitos de la invención que es descrita aún más frecuentemente tomando en cuenta las moléculas precursoras fácilmente disponibles.



50 Sin embargo, en el contexto de la invención, también es posible utilizar reacciones de ciclación semejantes para formar un dirradical, en particular de acuerdo con uno de los siguientes esquemas, en los que Y representa un grupo de enlace tal como, por ejemplo, MeN u O (véanse las fórmulas estructurales 14 y 15 de los iniciadores formadores de dirradicales anteriores).





5 De acuerdo con la invención también es posible utilizar iniciadores para la formación de dirradicales que experimentan la ciclación, con la formación de un dirradical, por la exposición a radiación electromagnética, preferentemente por radiación UV, tal como, por ejemplo, la correspondiente a los compuestos de enodiino, de la manera descrita por Turro et al. en J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 1835.

10 El dirradical inicia la polimerización en presencia de uno o varios monómeros, con el crecimiento de la cadena que se lleva a cabo desde ambos restos dentro del dirradical.

Para la optimización de polimerización, el iniciador para la formación de restos se seleccionará de acuerdo con la naturaleza del monómero o monómeros. Los monómeros que tienen un valor "e" negativo, ejemplos de los cuales son los monómeros de vinilo aromáticos, son iniciados preferentemente por dirradicales electrófilos. Los iniciadores de los dirradicales electrófilos están definidos como iniciadores que atacan preferentemente en los dobles enlaces ricos en electrones, y se usan, por ejemplo, en la forma de los iniciadores para la formación de dirradicales de las fórmulas 1, 2, 4-6, 8-9, 11 y 13. Los monómeros que tienen un valor "e" positivo, los ejemplos de los cuales son los acrilatos, son mejor iniciados por los restos nucleófilos. Los iniciadores de dirradicales nucleófilos están definidos como iniciadores que atacan preferentemente en los dobles enlaces deficientes en electrones. Los iniciadores para la formación de dirradicales son producidos, por ejemplo, en las fórmulas 3, 7, 10, 12, 14 y 15.

Si los restos R (incluyendo R' y R'') o una parte de los restos R de los iniciadores formadores de dirradicales en las fórmulas I-VI representan grupos que tienen un efecto +I, es decir grupos no aceptores de electrones, entonces los dirradicales son generalmente nucleófilos. Sin embargo, si estos compuestos incluyen un grupo para la extracción de electrones tal como ciano, carboxilo, nitro, sulfoxilo o una funcionalidad semejante, la nucleofilicidad puede ser reducida y los restos tienden a ser electrófilos.

La posición de un grupo aceptor de electrones con relación a la posición del dirradical es importante cuando se determina la electrofilicidad o nucleofilicidad. Un grupo aceptor de electrones que está en conjugación con el resto tiende a conducir a un iniciador electrófilo como se muestra en la estructura 8. Si, por el contrario, el grupo aceptor de electrones está situado separado del resto, el iniciador generalmente tiene un carácter nucleófilo, como se muestra en la estructura 10. Los términos "nucleófilo" y "electrófilo" ya son bien conocidos en la técnica y hacen posible que el experto en el campo seleccione el iniciador apropiado.

La cantidad necesaria de iniciadores formadores de dirradicales en el procedimiento de acuerdo con la invención en general no es un parámetro crítico, siempre que el mismo sea seleccionado, junto con la temperatura de polimerización, de tal manera que se consiga la polimerización proceda a una velocidad de reacción aceptable y que la masa molar deseada  $M_w$  del polímero. Generalmente, la velocidad de reacción se favorece por las cantidades crecientes del iniciador, aunque al mismo tiempo esto reduce el peso molecular del polímero. En general, se utilizan las cantidades del iniciador de alrededor de 10 a alrededor de 2000 ppm, preferentemente de alrededor de 100 a alrededor de 1.000 ppm, y aún más preferentemente alrededor de 200 a alrededor de 600 ppm.

Los iniciadores formadores de dirradicales usados en el procedimiento de la presente invención también pueden ser combinados con otros iniciadores para la formación de dirradicales o con otros iniciadores para los procedimientos de polimerización por restos, los ejemplos son los peróxidos o los compuestos azo. Otros iniciadores pueden ser agregados al mismo tiempo, con el iniciador formador de dirradicales, o en cualquier etapa en la polimerización. La polimerización puede de manera semejante, de acuerdo con la invención, ser iniciada por un iniciador tradicional, tal como iniciador de peróxido o de azo, en una primera etapa, después de lo cual se puede hacer una adición extra de un iniciador formador de dirradicales. En un principio son adecuados todos los iniciadores adecuados, acostumbrados, que sean familiares para la persona experta en acrilatos. Los ejemplos de las fuentes de restos son los peróxidos, hidroperóxidos y compuestos azo, los ejemplos son el peróxido de benzoilo, hidroperóxido de

eumeno, peróxido de ciclohexanona, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de ciclohexilsulfonilacetilo, percarbonato de diisopropilo, peroctoato de terc-butilo y benzopinacol. En un procedimiento muy preferido, se hace uso como iniciadores de restos tradicionales del 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) (Vazo® 67™ de DuPont) o 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) (2,2'-azobisisobutironitrilo; AIBN; Vazo® 64™ de DuPont). Las cantidades habituales de los iniciadores de polimerización que pueden ser combinados con los iniciadores para la formación de dirradicales son de 10 ppm a 5.000 ppm, en particular de 100 ppm a 2.000 ppm.

Además de los altos pesos moleculares de los polímeros, en particular de los poliacrilatos, una distribución estrecha del peso molecular y por consiguiente una polidispersidad PD baja, son una ventaja para obtener masas autoadhesivas de elevada resistencia al cizallamiento que son producidos a partir de estos polímeros de la invención. Son particularmente ventajosos los poliacrilatos que tienen una polidispersidad de  $\leq 5$ , preferentemente  $\leq 3.5$ , puesto que estas composiciones, después de la reticulación, exhiben una resistencia al cizallamiento particularmente buena. Además, la distribución estrecha del peso molecular permite un procesamiento más facilitado en el caso de los polímeros procesados a partir del material fundido, puesto que la viscosidad del flujo es inferior por la comparación de un poliacrilato de distribución más amplia, con propiedades de aplicación que son en su mayor parte las mismas.

Se ha encontrado, sorprendentemente, que altas conversiones así como polímeros, en particular poliacrilatos, con altos pesos moleculares en combinación con una distribución estrecha del peso molecular pueden ser obtenidos con una ventaja particular si la concentración del regulador de polimerización utilizado, en particular el regulador RAFT, de acuerdo con la invención, se adapta a la concentración del iniciador formador de dirradicales de la invención. A este respecto se ha mostrado que polímeros con propiedades particularmente positivas, especialmente con respecto a los parámetros anteriores, se producen si la relación V de la cantidad de materia  $n_1$  del iniciador (o de los iniciadores si se utilizan dos o más iniciadores formadores de dirradicales) con respecto a la cantidad de materia  $n_R$  del regulador de polimerización (o de los reguladores de polimerización, si se utilizan varios reguladores de polimerización), es decir  $V = n_1/n_R$ , está en el intervalo de  $2 \leq V \leq 64$ , más preferentemente si V está entre 3 y 32, más preferentemente todavía entre 4 y 16. Si se supera esta relación, los polímeros tienen distribuciones del peso molecular sustancialmente más amplias, y esto puede utilizarse para la generación de tales polímeros, pero es frecuentemente también indeseable. En el caso de relaciones más pequeñas de iniciador : regulador, por el contrario, generalmente no es posible obtener nada más que rendimientos bajos. Si, alternativamente, no se utiliza ningún agente de transferencia de la cadena, tal como el regulador RAFT de acuerdo con la invención, las tasas de conversión nuevamente caen drásticamente, puesto que la terminación intramolecular, con la formación de sistemas de anillo, nuevamente es capaz de producirse ocurrir a un grado aumentado. Además, esto se lleva a cabo con una pérdida del control sobre la polimerización por radicales, por lo cual se aumenta la polidispersidad.

Por lo tanto, se ha encontrado sorprendentemente que las cantidades de regulador suficientes en el caso de la iniciación de dirradicales, es decir en el caso del crecimiento de la cadena en los dos lados del iniciador, están situadas dentro del intervalo de las cantidades que son convencionales para los iniciadores de monorradicales, o que en algunos casos están en efecto muy por debajo de estas cantidades para los iniciadores de monorradicales. No obstante es posible obtener velocidades de polimerización sorprendentemente buenas. Para ello es en particular favorable utilizar los denominados reguladores, en particular reguladores RAFT.

Los pesos moleculares promedio en peso  $M_w$  de los poliacrilatos que se pueden obtener de acuerdo con la invención están situados preferentemente en un intervalo de 20.000 a 2.000.000 g/mol, muy preferentemente en un intervalo de 100.000 a 1.000.000 g/mol, y de manera extremadamente preferible en un intervalo de 150.000 a 750.000 [pesos moleculares promedio  $M_w$  y  $M_n$  y las polidispersidades PD se determinan por cromatografía de exclusión molecular (cromatografía de permeación en gel, CPG); calibración: patrones de PMMA (calibración del metacrilato de polimetilo), (véase el método de medición A2 ; sección experimental). Las polidispersidades  $PD = M_w/M_n$  ( $M_w$  = peso molecular promedio en peso,  $M_n$  = peso molecular promedio en número) de los poliacrilatos que se pueden obtener de acuerdo con la invención, están situados preferentemente por debajo de 5, muy preferentemente por debajo de 3,5. En particular, es posible de manera ventajosa preparar polímeros que tienen polidispersidades estrechas ( $\leq 5$ , preferentemente  $\leq 3,5$ ), cuyo peso molecular promedio en peso es de al menos 450.000 g/mol.

El poliacrilato preferentemente tiene un valor K de 30 a 90, más preferentemente de 40 a 80, medido en tolueno (disolución al 1 %, 21 °C). El valor K de acuerdo con Fikentscher es una medida del peso molecular y la viscosidad del polímero (véase el método de medición A1; sección experimental).

Son objeto de la invención además los polímeros que pueden obtenerse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, en particular masas adhesivas, preferentemente masas autoadhesivas. En particular para el uso como masas autoadhesivas pueden añadirse al componente polimérico de base (o la masa autoadhesiva en parte ya mezclada), aditivos convenientes para conseguir y/o mejorar las propiedades de pegajosidad o aditivos convenientes para conseguir y/o mejorar otras propiedades.

Por medio del procedimiento de acuerdo con la invención es posible obtener de manera sorprendente e inesperada, masas autoadhesivas a base de polímeros de cadena larga con una distribución estrecha del peso molecular. Son particularmente ventajosos de acuerdo con la invención, en particular, aquellas masas autoadhesivas cuyo componente polimérico de base comprende al menos un polímero con un peso molecular promedio en peso de  $M_w \geq$

450.000 g/mol y una polidispersidad de  $PD \leq 5$ , preferentemente  $\leq 3,5$ . El polímero en cuestión incluye en su estructura principal de polímero un elemento estructural cíclico, tal como se incorpora mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

5 En caso del uso de los iniciadores formadores de dirradicales descritos previamente, el elemento estructural cíclico es un elemento del grupo que comprende

- anillos de cinco miembros,
- anillos de seis miembros aromáticos
- sistemas aromáticos condensados,

10 - biciclo-[4.4.0]decadienos heterosustituídos con un sistema  $\pi$  conjugado que se extiende a lo largo de la unión de puente, en particular biciclo-[4.4.0]deca-1,6-dieno 4,9-heterosustituído.

Además, si al menos uno de los reguladores RAFT citados anteriormente se utiliza para regular la polimerización, entonces los polímeros obtenidos, en particular los adhesivos o masas autoadhesivas tienen elementos estructurales del regulador RAFT correspondiente, en particular el grupo S-C=X con X = S, O o N, en las cadenas poliméricas. Además son por lo tanto objeto de la invención polímeros a base de acrilato, en particular como masa adhesiva, preferentemente como masa autoadhesiva, que contienen el grupo S-C=X con X = S, O o N en las cadenas poliméricas, en particular aquellos polímeros de este tipo que se pueden obtener mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

20 Es muy ventajoso, particularmente para el uso de los polímeros que se pueden obtener por el procedimiento de acuerdo con la invención como masas autoadhesivas, cuando en presencia de más de un polímero en el componente polimérico de base, la polidispersidad a lo largo de todas las macromoléculas, es decir, la polidispersidad de todos los polímeros conjuntamente, no es mayor que 5, preferentemente no mayor que 3,5, y con preferencia particular los pesos moleculares promedio en peso de todos los polímeros ascienden al menos a 450.000 g/mol.

30 Para el mezclado del componente polimérico de base, en particular para establecer las propiedades en el caso del uso como masa autoadhesiva, es posible en particular mezclar resinas, especialmente resinas pegajosas. Los ejemplos de las resinas pegajosas que pueden ser utilizadas son las resinas pegajosas conocidas que son descritas en la bibliografía. En general es posible utilizar todas las resinas que sean compatibles (solubles) con el adhesivo en cuestión, y se puede hacer referencia en particular a todas las resinas de hidrocarburos alifáticas, aromáticas y alquilaromáticas, a las resinas de hidrocarburos basadas en los monómeros puros, las resinas de hidrocarburos hidrogenadas, las resinas de hidrocarburos funcionales, y las resinas naturales. Los ejemplos incluyen las resinas de pineno, resinas de indeno, y colofonias, sus derivados y sales hidrogenados, polimerizados, y esterificados, desproporcionados, las resinas de hidrocarburos alifáticas y aromáticas, las resinas de terpenos y las resinas terpeno-fenólicas, y también las resinas de C5, resinas de C9 y otras resinas de hidrocarburos. Las combinaciones de estas y otras resinas adicionales pueden ser utilizadas de una manera que se tengan como un objetivo para ajustar las propiedades del adhesivo resultante de acuerdo con lo que se desee. Con preferencia particular es posible utilizar todas las resinas que sean compatibles (solubles) con, el poliacrilato en cuestión. En un modo de proceder especialmente preferido se agregan resinas terpeno-fenólicas o ésteres de colofonia.

45 Adicionalmente es posible de manera opcional que sean utilizados materiales de relleno, en particular materiales de relleno en polvo y en forma granular (los ejemplos son las fibras, las perlas de vidrio sólidas o huecas, microperlas hechas de otros materiales, sílice, silicatos), tintes y pigmentos, incluyendo en particular los abrasivos y los agentes reforzadores, los ejemplos de los cuales son los aerosiles (sílices humeantes), tizas ( $CaSO_3$ ), dióxidos de titanio, óxidos de zinc y negros de carbón, y particularmente en el caso del procesamiento en fase fundida los mismos también pueden ser utilizados a fracciones elevadas de 0.5 a 50 % en peso, basado en la fórmula total. Con gran preferencia es posible utilizar los aerosiles y varias formas de la tiza como un material de relleno, con una preferencia particular que se da al uso de la tiza de Mikrosóhl. En las fracciones preferidas de hasta 30 % en peso, la adición del material de relleno virtualmente no produce ningún cambio en las propiedades adhesivas técnicas (resistencia al cizallamiento a TA, resistencia instantánea de la unión al acero y PE).

55 Además, particularmente en el caso de la polimerización volumétrica y del procesamiento adicional a partir de la materia fundida polimérica, los materiales de relleno de baja inflamabilidad, tales como el polifosfato de amonio, por ejemplo, y también los materiales de relleno eléctricamente conductores (tales como el negro de carbón, las fibras de carbón y/o las perlas recubiertas con, plata, por ejemplo), y también los materiales térmicamente conductores (tales como el nitruro de boro, óxido de aluminio y carburo de silicio, por ejemplo), y también los aditivos, ferromagnéticos (tales como los óxidos de hierro (III), por ejemplo), y también los aditivos para el incremento del volumen, en particular para producir capas espumosas o espumas sintácticas (tales como por ejemplo, los agentes de expansión, perlas de vidrio sólidas, perlas de vidrio huecas, microperlas carbonizadas, microperlas fenólicas huecas y microperlas hechas de otros materiales, microbalones expansibles (Expancel® de AkzoNobel), sílice, silicatos, materias primas renovables orgánicamente, tales como la harina de madera, por ejemplo, nanopartículas orgánicas y/o inorgánicas, fibras), y también inhibidores del envejecimiento, estabilizadores de la luz, inhibidores de ozono, agentes de composición y/o agentes de expansión, pueden ser agregados o incorporados por composición. Los inhibidores del envejecimiento que pueden ser utilizados son preferentemente, no solamente los inhibidores

primarios, tales como el 4j-metoxifenol o Irganox® 1076, sino también los inhibidores del envejecimiento secundarios, tales como Irgafos® TNPP o, Irgafos® 168 de BASF, también en combinación entre sí. Se hace referencia solamente en este punto a productos de Irganox® correspondientes, adicionales, de BASF o Hostonox® de Clariant. Otros agentes sobresalientes para contrarrestar el envejecimiento que pueden ser utilizados incluyen fenotiazina (depurador de restos C), y también el éster metílico de hidroquinona en presencia de oxígeno, y también el propio oxígeno.

Opcionalmente es posible agregar los plastificantes habituales (agentes plastificantes), en particular en concentraciones de hasta el 5 % en peso. Los plastificantes que pueden ser utilizados son, por ejemplo, los poliácridatos de bajo peso molecular, ftalatos, plastificantes solubles en agua, resinas plastificantes, fosfatos, polifosfatos, adipatos y/o citratos.

La resistencia interna (cohesión) de la masa autoadhesiva es preferentemente reforzada por reticulación. Para este propósito, es posible opcionalmente agregar sustancias reticulantes compatibles a las masas autoadhesivas que contienen acrilato. Los ejemplos de los reticuladores adecuados incluyen quelatos de metales, isocianatos polifuncionales, aminas polifuncionales, epóxidos polifuncionales, oxazolilos polifuncionales y carbodiimidas polifuncionales, que reaccionan con las funcionalidades reactivas presentes en el polímero y que pueden ser utilizadas cada una por sí mismas o también en combinación entre sí. Los acrilatos polifuncionales también pueden ser utilizados con ventaja como reticuladores para la radiación actínica.

La reticulación eleva la cohesión del polímero y por consiguiente también la resistencia al cizallamiento. Los enlaces son muy estables. Esto permite productos resistentes al calor y muy estables en el envejecimiento tales como cintas adhesivas, materiales portadores viscoelásticos o cuerpos moldeados.

## 25 Realización de procedimiento adicional

En el caso de los poliácridatos producidos por medio de polimerización en sustancia, el procesamiento adicional se lleva a cabo preferentemente en la masa fundida, en la que también es posible, por ejemplo, que se lleve a cabo la combinación con cualesquiera aditivos que vayan a ser agregados. El polímero es transferido subsiguientemente a un aparato de combinación, pudiendo tener lugar en realizaciones especiales del procedimiento de acuerdo con la invención la polimerización y la combinación en el mismo reactor.

El aparato de combinación utilizado puede ser en particular una extrusora. Dentro del aparato de combinación, los polímeros se encuentran en la masa fundida; o bien pasándose ya al estado fundido, o bien calentándose en el aparato de combinación hasta que se forma una masa fundida. Los polímeros se mantienen en la masa fundida, en el dispositivo de combinación por calentamiento, y pueden combinarse y homogeneizarse las resinas, los materiales de relleno y los reticuladores mencionados anteriormente. La temperatura de proceso en el aparato de combinación se encuentra habitualmente entre 80 y 150 °C, en particular entre 100 y 120 °C.

Después de la combinación de la masa tiene lugar el procesamiento adicional del polímero, por ejemplo particularmente en el caso de su uso como un masa (auto)adhesiva en forma de una cinta adhesiva o una cinta autoadhesiva, por el recubrimiento sobre un portador permanente o temporal (el portador permanente permanece unido a la capa de masa adhesiva durante la aplicación, mientras que el portador temporal se retira en el transcurso del procesamiento adicional, como por ejemplo la confección de la cinta adhesiva, o durante la aplicación de la capa de masa adhesiva).

El recubrimiento de masas autoadhesivas se puede llevar a cabo utilizando boquillas de recubrimiento para la fusión en caliente, conocidas por el experto, o, preferentemente, utilizando mecanismos aplicadores de rodillos, también llamadas calandrias de recubrimiento. Las calandrias de recubrimiento pueden componerse ventajosamente de dos, tres, cuatro o más rodillos.

El recubrimiento se puede llevar a cabo con ventaja particular de acuerdo con las técnicas de recubrimiento descritas en el documento WO 2006/027387 A1 desde la página 12, línea 5, hasta la página 20, línea 13, y en particular en las secciones "Variante A" (página 12), "Variante B" (página 13), "Variante C" (página 15), "Método D" (página 17), "Variante E" (página 19) y también las Figuras, Figura 1 a 6. Los párrafos de la descripción establecidos del documento WO 2006/027387 A1 y adicionalmente EP 1 978 069 A1 por lo tanto son incluidos explícitamente en el contenido de divulgación del presente documento.

En el caso de los poliácridatos producidos por medio de polimerización en disolvente, es ventajoso para el procedimiento de acuerdo con la invención si el polímero, para su uso como un masa autoadhesiva, es aplicado desde la solución sobre un soporte o un material portador, como una capa; sin embargo, la retirada del disolvente, y el procesamiento adicional como masa fundida, tal como se describió anteriormente, también es una realización así mismo ventajosa del procedimiento de acuerdo con la invención.

Para las variantes del procedimiento de acuerdo con la invención que hasta ahora han sido mostradas, se prefiere utilizar como materiales portadores aquellos materiales que sean habituales y familiares para el experto, tal como películas (poliuretanos, poliésteres, tereftalato de polietileno (PET), polietileno (PE), polipropileno (PP), PP orientado

biaxialmente (BOPP), PP orientado monoaxialmente (MOPP), cloruro de polivinilo (PVC)), materiales no tejidos, espumas, telas tejidas y películas; de telas tejidas, y también papel liberable (glasina, polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE)). Este listado no es concluyente.

## 5 Aplicaciones ventajosas

Los poliacrilatos producidos de acuerdo con la invención pueden ser utilizados para una amplia gama de aplicaciones. A continuación se representan algunos campos de uso particularmente ventajosos a modo de ejemplo.

- 10 El polímero, en particular el poliacrilato, producido con el procedimiento de acuerdo con la invención se utiliza en particular como masa autoadhesiva, preferentemente como masa autoadhesiva para una cinta adhesiva, en donde la masa autoadhesiva de acrilato está en forma de una película de un sola cara o de doble cara sobre una hoja portadora. Estos poliacrilatos son especialmente adecuados cuando se requiere un peso de recubrimiento elevado en un recubrimiento, puesto que con estos polímeros y técnicas de recubrimiento, especialmente el recubrimiento en
- 15 masa fundida, es posible lograr un peso de recubrimiento arbitrariamente elevado en su mayoría, preferentemente mayor que  $100 \text{ g/m}^2$ , más preferentemente mayor que  $200 \text{ g/m}^2$ . Sin que sean exhaustivos, los ejemplos de aplicaciones favorables son cintas adhesivas técnicas, más especialmente para su uso en la construcción, ejemplos son cintas aislantes, cintas de control de la corrosión, cintas de aluminio adhesivas, cintas adhesivas con respaldo de una película reforzada con una tela (cintas para conductos), cintas de construcción adhesivas para propósitos especiales, tales como barreras contra vapor, cintas de ensamblaje adhesivas, cintas de envolturas de los cables, hojas autoadhesivas y/o etiquetas de papel.

- Las masas adhesivas producidas de acuerdo con la invención, en particular masas autoadhesivas, también son excelentemente adecuadas para su uso como cinta adhesiva sin soporte (como la denominada "cinta adhesiva de transferencia"). Las capas de masa (auto)adhesiva de este tipo, para una mejor manipulabilidad, se aplican
- 25 habitualmente entretanto sobre soportes temporales, que se retiran de nuevo para el uso.

- El poliacrilato producido de acuerdo con la invención también puede encontrarse en forma de una masa adhesiva de termosellado en cintas adhesivas de transferencia o en cintas adhesivas de una sola cara o de doble cara. En este caso también, para cintas autoadhesivas que contienen soporte, el soporte puede ser un poliacrilato viscoelástico
- 30 obtenido de acuerdo con la invención.

- En lugar de laminar una capa autoadhesiva a ambos lados, también es posible al menos a un lado utilizar una cinta adhesiva de fusión en caliente o una cinta adhesiva que se puede activar térmicamente. Las cintas adhesivas asimétricas de esta clase permiten la unión de los sustratos críticos con una resistencia de unión elevada. Una cinta adhesiva de esta clase puede ser utilizada, por ejemplo, para fijar perfiles de caucho de EPDM a vehículos.
- 35

### Parte experimental

- 40 Los siguientes experimentos a modo de ejemplo explicarán en detalle la invención, sin que por la elección de los ejemplos indicados se limite innecesariamente la invención.

#### Métodos de medición (generales):

- 45 Valor K (según FIKENTSCHER) (Método de medición A1):

- El valor K es una medida para el tamaño molecular promedio de sustancias poliméricas superiores. Para la medición se prepararon disoluciones poliméricas toluénicas al uno por ciento (1 g/100 ml) y se determinó con ayuda de un viscosímetro VOGEL-OSSAG sus viscosidades cinemáticas. Después de la normalización con respecto a la viscosidad del tolueno se obtiene la viscosidad relativa a partir de la que según FIKENTSCHER puede calcularse el valor K (Polymer 1967, 8, 381 y siguientes).
- 50

#### Cromatografía de permeación en gel CPG (Método de medición A2):

- 55 Los datos del peso molecular promedio en peso  $M_w$  y de la polidispersidad PD en este documento se refieren a la determinación por cromatografía de permeación en gel. La determinación tiene lugar en una muestra filtrada clara de  $100 \mu\text{l}$  (concentración de muestra 4 g/l). Como eluyente se utiliza tetrahidrofurano con ácido trifluoroacético al 0,1 % en volumen. La medición tiene lugar a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Como columna previa se usa una columna tipo PSS-SDV,  $5 \mu\text{m}$ ,  $10^3 \text{ \AA}$ , DI 8,0 mm x 50 mm. Para la separación se utilizan las columnas del tipo PSS-SDV,  $5 \mu\text{m}$ ,  $10^3 \text{ \AA}$  así como  $10^5 \text{ \AA}$  y  $10^6 \text{ \AA}$  con en cada caso DI 8,0 mm x 300 mm (columnas de la empresa Polymer Standards Service; detección por medio de refractómetro diferencial Shodex RI71). La cantidad de flujo asciende a 1,0 ml por minuto. La calibración tiene lugar frente a patrones de PMMA (calibración de polimetilmetacrilato)].
- 60

Contenido en sólidos (Método de medición A3):

El contenido en sólidos es una medida del porcentaje de constituyentes no evaporables en una disolución polimérica. Se determina por gravimetría, pesándose la disolución, entonces evaporándose durante 2 horas a 120 °C en la estufa de secado los porcentajes evaporables y pesando de nuevo el residuo.

Métodos de medición (en particular masas autoadhesivas):

Ensayo de fuerza adhesiva a 180° (Método de medición H1):

Una tira de 20 mm de anchura de una masa autoadhesiva de acrilato aplicada sobre poliéster como capa, se aplicó sobre placas de acero, que se lavaron previamente dos veces con acetona y una vez con isopropanol. La tira autoadhesiva se presionó dos veces con una presión de compresión de manera correspondiente a un peso de 2 kg sobre el sustrato. La cinta adhesiva se retiró del sustrato a continuación inmediatamente con una velocidad de 300 mm/min y con un ángulo de 180°. Todas las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente. Los resultados de medición están indicados en N/cm y son el promedio de tres mediciones. De manera análoga se determinó la fuerza adhesiva sobre polietileno (PE).

Duración de cizallamiento (Método de medición H2):

Una tira de 13 mm de anchura y más de 20 mm (por ejemplo 30 mm) de largo de la cinta adhesiva se aplicó sobre una superficie de acero lisa, que se limpió tres veces con acetona y una vez con isopropanol, de tal manera que la superficie de pegadura ascendió a 20 mm · 13 mm (longitud · anchura), la superficie de pegadura con se apoyaba con un canto estrecho a ras con uno de los cantos de la placa de acero y la cinta adhesiva sobresale libremente por encima de este canto de la placa de acero (por ejemplo 10 mm de manera correspondiente a una longitud indicada anteriormente de 30 mm). A continuación se presionó la cinta adhesiva en la zona de la superficie de pegadura cuatro veces con una presión de compresión de manera correspondiente a un peso de 2 kg sobre la placa de acero. La placa de acero se suspendió entonces de tal manera que dicho canto de la placa de acero apunte hacia abajo y el extremo que sobresales de la cinta adhesiva quede libremente suspendido hacia abajo. A temperatura ambiente se fijó una pesa de 1 kg al extremo que sobresale de la cinta adhesiva y se observó el proceso de soltarse de la cinta adhesiva. La medición se lleva a cabo en condiciones climáticas normales (23 °C, 55 % de humedad del aire) y a 70 °C en una estufa calefactora. Las duraciones de cizallamiento medidas son los tiempos tras los que la cinta adhesiva cae desde el soporte (tiempos hasta la separación completa de la cinta adhesiva del sustrato; interrupción de la medición a los 10.000 min), indicados en minutos y corresponden al valor medio aritmético de tres mediciones.

Ensayo de microcizallamiento (Método de medición H3)

Este ensayo sirve para el examen rápido de la resistencia al cizallamiento de cintas adhesivas bajo carga por temperatura.

*Preparación de las muestras de medición para ensayo de microcizallamiento:*

Una cinta adhesiva cortada a partir de un patrón de muestra respectivo (longitud aproximadamente 50 mm, anchura 10 mm) se pega sobre una placa de ensayo de acero limpiada con acetona, de modo que placa de acero sobresale a la derecha y a la izquierda la cinta adhesiva y que la cinta adhesiva sobresales de la placa de ensayo en el borde superior alrededor de 2 mm. La superficie de pegadura de la muestra asciende a altura · anchura = 13 mm · 10 mm. El punto de pegadura se enrolla a continuación con un rodillo de acero de 2 kg y una velocidad de 10 m/min seis veces. La cinta adhesiva se refuerza a ras con una tira adhesiva estable, que sirve como apoyo para el sensor de medición de desplazamiento. La muestra se suspende por medio de la placa de ensayo en vertical.

*Ensayo de microcizallamiento:*

El patrón de muestra que va a medirse se carga en el extremo inferior con una pesa de 100 g. La temperatura de ensayo asciende a 40 °C, la duración de ensayo a 30 minutos (15 minutos de carga y 15 minutos de descarga). El tramo de cizallamiento después de la duración de ensayo prefijada a temperatura constante se indica como resultado mm, concretamente como valor máximo ["max"; tramo de cizallamiento máximo mediante carga de 15 minutos]; como valor mínimo ["min"; tramo de cizallamiento ("deflexión residual") durante 15 min después de la descarga; con la descarga tiene lugar un retroceso por la relajación]. Se indica así mismo el porcentaje elástico en porcentaje ["elást"; porcentaje elástico = (max - min) · 100 / max].

Productos químicos utilizados, comercialmente disponibles

<i>Compuesto químico</i>	<i>Nombre comercial</i>	<i>Fabricante</i>	<i>Nº de CAS</i>
2,2'-Azobis(2-metilbutironitrilo)	Vazo® 67	DuPont	13472-08-7
Bis-(4- <i>terc</i> -butilciclohexil)peroxidicarbonato	Perkadox® 16	Akzo Nobel	15520-11-3
1-ciano-1-metiletilbenceno-carboditioato	(regulador RAFT)	Sigma-Aldrich	201611-85-0
Resina adhesiva a base de terpeno-fenol (punto de reblandecimiento 105 °C, índice de hidroxilo 30-60)	Dertophene® T105	DRT, Francia	73597-48-5
Acetilacetato de aluminio		Sigma-Aldrich	13963-57-0

Síntesis del iniciador formador de dirradicales

5 La síntesis del iniciador de dirradicales 3,4-benzociclodec-3-eno-1,5-diino (fórmula 12) tuvo lugar de acuerdo con el método descrito en J. Org. Chem. 1994, 59, 5038.

Instrucciones de ensayo generales para la polimerización en sustancia (AV1)

10 El 0,05 % en peso con respecto a la cantidad agregada posteriormente del monómero del iniciador de dirradicales 3,4-benzociclodec-3-eno-1,5-diino se dispuso previamente bajo nitrógeno en un tubo y a continuación se agregaron los monómeros y el regulador RAFT 1-ciano-1-metiletilbencenocarboditioato. El tubo se cerró y se calentó en un baño de aceite durante tres horas hasta 80 °C, a continuación se inició posteriormente con un 0,15 % en peso y después durante dos horas más de nuevo con un 0,15 % en peso de bis-(4-*terc*-butilciclohexil)-peroxidicarbonato. Después de 12 h se interrumpió la polimerización y para el procesamiento adicional para la producción de las masas autoadhesivas puede utilizarse el polímero sin tratamiento adicional. Para la analítica se disolvió el polímero en THF y a continuación se precipitó con metanol frío. El polímero se separó por filtración y se secó a vacío. La determinación de la conversión tuvo lugar por gravimetría.

Instrucciones de ensayo generales para la polimerización en disolución (AV2)

20 Un reactor convencional para polimerizaciones por radicales se cargó con los monómeros y el regulador RAFT 1-ciano-1-metiletilbencenocarboditioato. Después del paso durante 45 minutos de gas nitrógeno con agitación se calentó el reactor hasta 58 °C y se añadió un 0,05 % en peso del iniciador de dirradicales 3,4-benzociclodec-3-eno-1,5-diino. A continuación se calentó el baño caliente exterior hasta 75 °C y la reacción se llevó a cabo de manera constante a esta temperatura exterior. Después de 4 h se diluyó la reacción con disolvente. Después de 5 así como después de 7 h se inició posteriormente en cada caso con un 0,15 % en peso de bis-(4-*terc*-butilciclohexil)-peroxidicarbonato. Después de 22 h de tiempo de reacción se interrumpió la polimerización y se enfrió hasta temperatura ambiente. La conversión de la polimerización se determinó después de precipitar con metanol, separación por filtración y secado del polímero a vacío por gravimetría.

Ejemplos Adhesivo de contacto35 Producción de los polímeros P1 a P9Polímero de base P1

40 El polímero de base P1 se produjo por medio de polimerización en sustancia de acuerdo con AV1, utilizándose 300 g de acrilato de 2-etilhexilo, 670 g de acrilato de n-butilo, 30 g de ácido acrílico, 0,5 g de 3,4-benzociclodec-3-eno-1,5-diino (2,78 mmol) y 61,4 mg de 1-ciano-1-metiletilbencenocarboditioato (0,28 mmol, relación de cantidad de materia iniciador/regulador = 10). Después de tres así como después de cinco horas se inició posteriormente la reacción con en cada caso 1,5 g de bis-(4-*terc*-butilciclohexil)peroxidicarbonato.

45 Polímero de base P2

50 El polímero de base P2 se produjo por medio de Polimerización en disolución de acuerdo con AV2, utilizándose 30 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 67 kg de acrilato de n-butilo, 3 kg de ácido acrílico, 50 g de 3,4-benzociclodec-3-eno-1,5-diino (0,28 mol) y 15,4 g de 1-ciano-1-metiletilbencenocarboditioato (69,4 mmol, relación de cantidad de materia iniciador/regulador = 4). Como disolvente se usaron 66 kg de acetona y después de cuatro horas se diluyó con 20 kg de acetona. Después de cinco así como después de siete horas se inició posteriormente la reacción con en cada caso 150 g de bis-(4-*terc*-butilciclohexil)peroxidicarbonato.

Polímero de base P3

55 El polímero de base P3 se produjo por medio de polimerización en disolución de acuerdo con AV2, utilizándose 30 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 67 kg de acrilato de n-butilo, 3 kg de ácido acrílico, 50 g de 3,4-benzociclodec-3-eno-1,5-diino (0,28 mol) y 6,2 g de 1-ciano-1-metiletilbencenocarboditioato (28 mmol, relación de cantidad de materia

iniciador/regulador = 10). Como disolvente se usaron 66 kg de acetona y después de cuatro horas se diluyó con 20 kg de acetona. Después de cinco así como después de siete horas se inició posteriormente la reacción con en cada caso 150 g de bis-(4-*terc*-butilciclohexil)peroxidicarbonato.

#### 5 Polímero de base P4

El polímero de base P4 se produjo por medio de polimerización en disolución de acuerdo con AV2, utilizándose 30 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 67 kg de acrilato de n-butilo, 3 kg de ácido acrílico, 50 g de 3,4-benzociclodec-3-eno-1,5-diino (0,28 mol) y 3,87 g de 1-ciano-1-metiletilbencenocarboditioato (17,5 mmol, relación de cantidad de materia iniciador/regulador = 16). Como disolvente se usaron 66 kg de acetona y después de cuatro horas se diluyó con 20 kg de acetona. Después de cinco así como después de siete horas se inició la reacción con en cada caso 150 g de bis-(4-*terc*-butilciclohexil)peroxidicarbonato.

#### 15 Polímero comparativo P5 (polimerización en sustancia sin regulador RAFT)

El polímero comparativo P5 se produjo por medio de polimerización en sustancia de acuerdo con AV1, utilizándose 300 g de acrilato de 2-etilhexilo, 670 g de acrilato de n-butilo, 30 g de ácido acrílico y 0,5 g 3,4-Benzo-ciclodec-3-eno-1,5-diino (2,78 mmol). Después de tres así como después de cinco horas se inició posteriormente la reacción con en cada caso 1,5 g de bis-(4-*terc*-butilciclohexil)peroxidicarbonato.

#### 20 Polímero comparativo P6 (polimerización en disolución sin regulador RAFT)

El polímero comparativo P6 se produjo por medio de polimerización en disolución de acuerdo con AV2, utilizándose 30 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 67 kg de acrilato de n-butilo, 3 kg de ácido acrílico y 50 g de 3,4-benzociclodec-3-eno-1,5-diino (0,28 mol). Como disolvente se usaron 66 kg de acetona y después de cuatro horas se diluyó con 20 kg de acetona. Después de cinco así como después de siete horas se inició posteriormente la reacción con en cada caso 150 g de bis-(4-*terc*-butilciclohexil)peroxidicarbonato.

#### 30 Polímero comparativo P7 (relación iniciador-regulador > 64)

El polímero comparativo P7 se produjo por medio de polimerización en disolución de acuerdo con AV2, utilizándose 30 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 67 kg de acrilato de n-butilo, 3 kg de ácido acrílico, 50 g de 3,4-benzociclodec-3-eno-1,5-diino (0,28 mol) y 88,5 mg de 1-ciano-1-metiletilbencenocarboditioato (4 mmol, relación de cantidad de materia iniciador/regulador = 70). Como disolvente se usaron 66 kg de acetona y después de cuatro horas se diluyó con 20 kg de acetona. Después de cinco así como después de siete horas se inició posteriormente la reacción con en cada caso 150 g de bis-(4-*terc*-butilciclohexil)peroxidicarbonato.

#### 35 Polímero comparativo P8 (relación iniciador-regulador < 2)

40 El polímero comparativo P8 se produjo por medio de polimerización en disolución de acuerdo con AV2, utilizándose 30 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 67 kg de acrilato de n-butilo, 3 kg de ácido acrílico, 50 g de 3,4-benzociclodec-3-eno-1,5-diino (0,28 mol) y 62 g de 1-ciano-1-metiletilbencenocarboditioato (0,28 mol, relación de cantidad de materia iniciador/regulador = 1). Como disolvente se usaron 66 kg de acetona y después de cuatro horas se diluyó con 20 kg de acetona. Después de cinco así como después de siete horas se inició posteriormente la reacción con en cada caso 150 g de bis-(4-*terc*-butilciclohexil)peroxidicarbonato.

#### 45 Polímero comparativo P9 (uso de un iniciador azo en lugar del iniciador de dirradicales)

50 El polímero comparativo P9 se produjo por medio de polimerización en disolución de acuerdo con AV2, utilizándose 30 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 67 kg de acrilato de n-butilo, 3 kg de ácido acrílico, 107,7 g de 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) (0,56 mol) y 6,2 g de 1-ciano-1-metiletilbencenocarboditioato (28 mmol, relación de cantidad de materia iniciador/regulador = 10). Como disolvente se usaron 66 kg de acetona y después de cuatro horas se diluyó con 20 kg de acetona. Después de cinco así como después de siete horas se inició posteriormente la reacción con en cada caso 150 g de bis-(4-*terc*-butilciclohexil)peroxidicarbonato.

55

Tabla 1: Datos analíticos de los polímeros P1 a P9

Polímero	Iniciador [mol]	Regulador RAFT [mmol]	Relación iniciador-regulador	Conversión [%]	M <sub>N</sub> [g/mol]	PD
P1	0,28	28	10	99,3	350.000	1,8
P2	0,28	70	4	99,4	311.000	1,2
P3	0,28	28	10	99,2	372.000	1,9
P4	0,28	17,5	16	99,1	469.000	2,4
P5	0,28	-	-	32,0	564.000	18,5
P6	0,28	-	-	33,5	583.000	12,6
P7	0,28	3,9	70	84,2	552.000	5,6
P8	0,28	280	1	64,2	292.000	1,1
P9	0,56 <sup>1)</sup>	28	10	99,2	150.000	1,8

<sup>1)</sup> En lugar del iniciador de dirradicales 3,4-benzociclodec-3-eno-1,5-diino se usó el iniciador azo monofuncional 2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo), doblándose la cantidad de materia, para mantener constante el número de funcionalidades radicales teóricamente concebibles.

5 Tal como se desprende de los datos de la Tabla 1, la iniciación de la polimerización con un iniciador de dirradicales en combinación con un regulador RAFT da como resultado polímeros que presentan altos pesos moleculares con distribuciones estrechas del peso molecular (bajas polidispersidades) y la polimerización puede llevarse a cabo con muy buenas conversiones. Si la relación de iniciador con respecto a regulador se modifica de modo que el cociente es mayor que un valor de acuerdo con la invención de 64, se empeora la polidispersidad y las conversiones disminuyen ligeramente (Ejemplo comparativo P7). Si la relación se selecciona de modo que es menor que un valor de acuerdo con la invención de 2, disminuyen las conversiones drásticamente (Ejemplo comparativo P8). Esto es sorprendente para el experto. Si se prescinde por completo del regulador de polimerización, entonces, si bien se consiguen altos pesos moleculares, sin embargo se empeora la polidispersidad (Ejemplos comparativo P5 y P6). El uso de un iniciador azo monofuncional normal da como resultado pesos moleculares claramente bajos (Ejemplo comparativo P9).

#### 15 Producción de las masas autoadhesivas B1 a B4

20 Los polímeros de base P1 y P3 así como los polímeros comparativos P6 y P9 se disuelven en acetona, siempre que no estén ya en disolución, y se mezclan con un 30 % en peso de resina Dertophene® T105. Estas masas autoadhesivas de acrilato modificadas con resina B1 a B4 se mezclaron a continuación en cada caso con un 0,2 % en peso de acetilacetato de aluminio con respecto al polímero, se diluye hasta un contenido en sólidos del 30 % (Método de medición A3) con acetona y entonces se aplica a partir de la disolución sobre una lámina de PET atacada con ácido de 23 µm de grosor. (Velocidad de recubrimiento 2,5 m/min, canal de secado 15 m, temperaturas zona 1: 40 °C, zona 2: 70 °C, zona 3: 95 °C, zona 4: 105 °C). El peso de la capa ascendió a 100 g/m<sup>2</sup>.

25 Los datos técnicos de adhesión de los Ejemplos B1 a B4 están resumidos en la Tabla 2. Con los ejemplos de acuerdo con la invención se muestra que pueden producirse cintas adhesivas muy potentes, que se caracterizan, entre otras cosas, por fuerzas adhesivas adecuadas sobre sustratos polares y no polares (acero y polietileno) y propiedades cohesivas adecuadas también bajo la influencia de temperatura.

Tabla 2: Resultados técnicos de adhesión

Ejemplo	Polímero	Porcentaje de resina	Lámina de soporte	Peso de capa [g/m <sup>2</sup> ]	Fuerza adhesiva acero [N/cm]	Fuerza adhesiva PE [N/cm]	Duración de cizallamiento 10N, 23°C [min]	Duración de cizallamiento 10N, 70°C [min]	MSW 40°C / porcentaje elást. [mm] / [%]
B1	P1	70 partes de polímero P1 + 30 partes de resina DT 105	lámina de PET de 23 μm	100	6,5	4,2	> 10.000	680	160 / 79
B2	P3	70 partes de polímero P3 + 30 partes de resina DT 105	lámina de PET de 23 μm	100	6,5	4,2	> 10.000	630	170 / 78
B3	P6	70 partes de polímero P6 + 30 partes de resina DT 105	lámina de PET de 23 μm	100	4,2	0,8	> 10.000	1.680	98 / 87
B4	P9	70 partes de polímero P9 + 30 partes de resina DT 105	lámina de PET de 23 μm	100	9,8	5,8	1.600	2	240 / 77

Fuerza adhesiva acero / PE = Método de medición H1  
 Duración de cizallamiento = Método de medición H2  
 MSW = Recorrido de microcizallamiento = Método de medición H3  
 DT 105 = Dertophene® T105

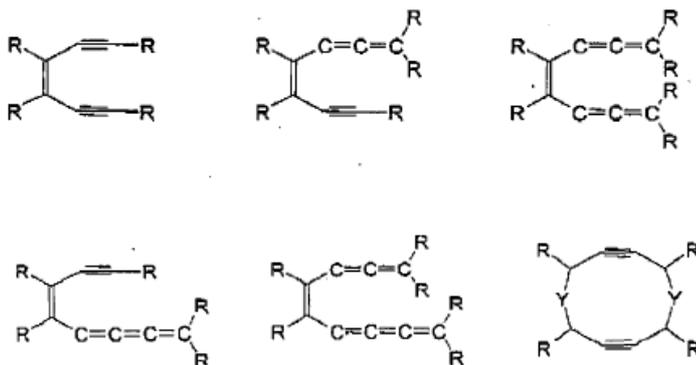
## REIVINDICACIONES

## 1. Procedimiento para la producción de masas autoadhesivas,

- 5 en el que se lleva a cabo una reacción de polimerización por restos, controlada, de una carga de reacción que comprende uno o varios monómeros en presencia de al menos un iniciador de restos para la producción de al menos un polímero, caracterizado por que
- 10 como iniciador de restos se utiliza al menos un 1,4-dirradical cíclico que se genera por medio de una reacción de ciclación a partir de un compuesto que presenta al menos dos enlaces C-C insaturados ("compuesto formador de dirradicales"), llevándose a cabo la reacción de polimerización en presencia de al menos una sustancia reguladora ("regulador de polimerización", encontrándose la relación V de la cantidad de materia ni del iniciador formador de dirradicales, cuando se utilizan varios iniciadores de dirradicales) con respecto a la cantidad de materia nR del regulador de polimerización (o de los reguladores de polimerización, cuando se utilizan varios reguladores de polimerización) en el intervalo de  $2 \leq V \leq 64$ .

- 20 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que los compuestos a partir de los cuales se generan los 1,4-dirradicales cíclicos (iniciadores formadores de restos), se seleccionan del grupo que comprende enodifinos, enoinoalenos, enodialenos, enoinocumulenos, enoalenocumulenos, y difinos cíclicos.

- 25 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que los compuestos para generar los dirradicales (iniciadores formadores de dirradicales) se seleccionan de la lista que comprende los siguientes compuestos



- 30 en los que los restos R se seleccionan en cada caso independientemente entre sí, en particular del grupo que comprende hidrógeno, restos alquilo, restos alcoxilo, restos tioalquilo, restos sulfoalcoxilo, restos carboalcoxilo, restos carboamidoalquilo, y en los que los Y se seleccionan independientemente entre sí del grupo que comprende oxígeno, azufre, nitrógeno, alquilamina, grupos que contienen azufre, grupos que contienen fósforo.

- 35 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que como sustancia reguladora se utiliza al menos un compuesto con al menos un grupo funcional S-C=X, en el que X = S, O o N.

- 40 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que la sustancia reguladora se selecciona del grupo que comprende ditionoésteres, ditiocarbonatos, ditiocarbamatos, tritiocarbonatos, imido-ditio-carbonatos y xantatos ("reguladores RAFT").

- 45 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la carga de reacción comprende al menos un monómero a base de acrilato, en particular ácido acrílico, ácido metacrílico, uno o varios ésteres de ácido acrílico y uno o varios ésteres de ácido metacrílico.

- 50 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la relación V de la cantidad de materia ni del iniciador formador de dirradicales (o de los iniciadores formadores de dirradicales, cuando se utilizan varios iniciadores de dirradicales) con respecto a la cantidad de materia nR del regulador de polimerización (o de los reguladores de polimerización, cuando se utilizan varios reguladores de polimerización) se encuentra en el intervalo de  $3 \leq V \leq 32$ , muy preferentemente  $4 \leq V \leq 16$ .

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los polímeros a base de acrilato obtenidos se usan como masa adhesiva o se procesan adicionalmente para dar masas adhesivas.

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que las masas adhesivas son masas autoadhesivas.
- 5 10. Masa autoadhesiva que comprende un componente polimérico de base que comprende a su vez al menos un polímero con un peso molecular promedio en peso  $M_w \geq 450.000$  g/mol, una polidispersidad de  $PD \leq 5$ , caracterizada por que el polímero en cuestión incluye un elemento estructural cíclico en la estructura principal de polímero.
- 10 11. Masa autoadhesiva de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizada por que el elemento estructural cíclico es un elemento del grupo que comprende:
- anillos de cinco miembros;
  - anillos de seis miembros aromáticos
  - sistemas aromáticos condensados,

15 - biciclo-[4.4.0]decadienos heterosustituídos con un sistema  $\pi$  conjugado que se extiende a lo largo de la unión de puente, en particular biciclo-[4.4.0]deca-1,6-dieno 4,9-heterosustituído.
- 20 12. Masas autoadhesivas de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, caracterizadas por que el al menos un polímero que contiene elementos estructurales cíclicos en la cadena polimérica además presenta al menos un grupo S-C=X, con X = S, O y/o N.
13. Masa autoadhesiva de acuerdo con la reivindicación 10 a 12, que puede obtenerse de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9.