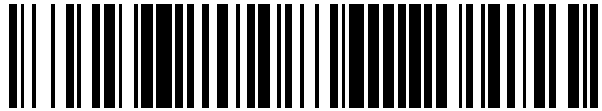


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 357**

51 Int. Cl.:

C08F 2/60 (2006.01)

C08F 8/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.10.2011 PCT/EP2011/067752**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.05.2012 WO12065786**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.10.2011 E 11774011 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017 EP 2640756**

54 Título: **Materiales con grado de reticulación controlable**

30 Prioridad:

17.11.2010 DE 102010044025

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

19.07.2017

73 Titular/es:

**EVONIK RÖHM GMBH (100.0%)
Kirschenallee 45
64293 Darmstadt, DE**

72 Inventor/es:

**HILF, STEFAN;
SCHMIDT, FRIEDRICH, GEORG;
BARNER-KOWOLLIK, CHRISTOPHER y
ZHOU, JIAWEN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 625 357 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

Materiales con grado de reticulación controlable

La presente invención se refiere a nuevos materiales que se pueden reticular por medio de dos mecanismos de reticulación diferentes, tratándose de una reticulación irreversible en el caso del primer mecanismo de reticulación. En el caso del segundo mecanismo de reticulación se trata de un mecanismo termoreversible. Mediante esta modificación termoreversible de la longitud de arco de red se pueden modificar decisivamente y controlar propiedades del material reticulado, esto comprende, entre otros, flexibilidad, elasticidad, y otras propiedades mecánicas, pero también propiedades químicas, la permeabilidad a gases y vapores y el poder de almacenaje del retículo. De este modo se pueden almacenar, por ejemplo, soportes de energía, como combustibles.

10 Estado de la técnica

Los métodos de reticulación reversible de polímeros son de gran interés para un amplio campo de aplicaciones. A modo de ejemplo en aplicaciones como adhesivo se describen diversas posibilidades para la industria automovilística o la industria de semiconductores. No obstante, tales pegamentos son interesantes también en la construcción de máquinas, aparatos mecánicos finos o en la industria de la construcción. Además de aplicaciones como adhesivo, los polímeros reticulables de manera reversible pueden ser interesantes también en masas de sellado, masas de revestimiento, como esmaltes o pinturas, o en la obtención de cuerpos moldeados. No obstante, hasta la fecha no se ha descrito ningún sistema empleable técnicamente, en el que un sistema reticulado permanentemente sea conectable respecto a las propiedades – por ejemplo entre un estado elastómero y un estado duroplástico –.

20 En el documento DE 198 32 629 y en el documento DE 199 61 940 se describen procedimientos en los que se descomponen térmicamente pegamentos a base de epoxi, urea, (met)acrilato o isocianato. La formulación de pegamento del documento DE 199 61 940 contiene a tal efecto una substancia inestable térmicamente, que se activa en el caso de calentamiento. La capa adhesiva en el documento DE 198 32 629 se descompone debido a la entrada de energía, especialmente elevada. La desactivación de la capa adhesiva es irreversible en ambos casos.

25 En el documento US 2005/0159521, o bien en el documento US 2009/0090461, se describe un sistema adhesivo que se reticula a través de radicales mediante irradiación con radiación actínica, y se descompone mediante ultrasonido. Tampoco este procedimiento es realizable de manera irreversible tras un ciclo de pegado. En el documento EP 2 062 926, en las cadenas de un poliuretano para aplicaciones como adhesivo están incorporados grupos urea lábiles térmicamente, con impedimento estérico, que se descomponen mediante entrada de energía térmica, y de este modo la acción adhesiva se reduce suficientemente para la disolución del compuesto.

30 En el documento US 2009/0280330 se describe un sistema adhesivo empleable probablemente varias veces, que presenta una estructura de dos capas. En el caso de una capa se trata de una capa con memoria de forma, que es flexible o se puede endurecer térmicamente. En el caso de la otra capa se trata de un pegamento seco, que presenta diferentes intensidades de pegado en dependencia de la estructura. No obstante, un problema de tal sistema es la estructura de dos capas, compleja de formar, y la adherencia residual a esperar tras calentamiento de la capa con memoria de forma. Bajo el concepto genérico “química click”, en el mundo académico se investigan desde hace algunos años métodos para la formación de copolímeros en bloques. En este caso se combinan entre sí dos homopolímeros diferentes con grupos terminales enlazables, y se unen entre sí, por ejemplo, por medio de una reacción Diels-Alder, reacción análoga a Diels-Alder, o bien otra cicloadición. El objetivo de esta reacción es formar cadenas de polímeros térmicamente estables, lineales y, en caso dado, de peso molecular elevado. En Inglis et al. (Macromolecules 2010, 43, S.33-36), a modo de ejemplo, con este fin se describen polímeros con grupos ciclopentadienilo terminales, que son obtenibles a partir de polímeros obtenidos por medio de ATRP. Estos grupos ciclopentadieno pueden reaccionar muy rápidamente, en reacciones hetero Diels-Alder, con polímeros que portan ditioésteres pobres en electrones como grupos terminales (Inglis et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, páginas 2411-2414). El empleo de polímeros RAFT monofuncionales para el enlace con polímeros monofuncionales, que portan un grupo dihidrotiopirano, a través de una reacción hetero Diels-Alder, se encuentra en Sinnwell et al. (Chem. Comm. 2008, 2052-2054). Con este método se pueden realizar copolímeros en dos bloques AB. Se describen variantes rápidas de este enlace hetero Diels-Alder para la síntesis de copolímeros en bloques AB con un grupo ditioéster presente tras una polimerización RAFT y un grupo dienilo terminal se describen en Inglis et al. (Angew.Chem.Int.Ed. 2009, 48, páginas 2411-14) y en Inglis et al. (Macromol. Rapd Commun. 2009, 30, páginas 1792-98). La obtención análoga de polímeros en estrella de varias ramas se encuentra en Sinnwell et al. (J.Pol.Sci.: Part A: Pol.Chem. 2009, 47, páginas 2207-13).

En el documento US 6,933,361 se describe un sistema para la obtención de cuerpos moldeados reparables de manera sencilla, transparentes. El sistema está constituido por dos monómeros multifuncionales, que polimerizan

por medio de una reacción Diels-Alder para dar un retículo altamente denso. En este caso, en el caso de una funcionalidad se trata de una imida de ácido maleico y en el caso de la otra funcionalidad se trata de un furano. La conexión térmica de tal retículo altamente denso sirve para la reparación del mismo. La reticulación tiene lugar a temperaturas por encima de 100°C, la retroreacción parcial a temperaturas aún más elevadas.

- 5 En Syrett et al. (Polym.Chem. 2010, DOI: 10.1039/b9py00316a) se describen polímeros en estrella para empleo como rectificadores de fluidez en aceites. Por medio de una reacción Diels-Alder reversible, éstos presentan propiedades controlables, auto reparadoras. A tal efecto se combinan ramas de polimetacrilato monofuncionales con polimetacrilatos, que disponen en la mitad de la cadena, como fragmento del iniciador empleado, de un grupo empleable en una reacción Diels-Alder reversible. En la solicitud de patente depositada el 16.02.2010 en la Oficina
10 Alemana de Patentes y Marcas con el número 102010001987.9, se dan a conocer sistemas reticulables que presentan un mecanismo de reticulación termoreversible a base de una reacción Diels-Alder o hetero Diels-Alder. En la solicitud de patente alemana 102010001992.5 depositada el mismo día se dan a conocer sistemas análogos, que presentan una viscosidad controlable por medio del mismo mecanismo termorreversible. En este caso, ambas solicitudes de patente están limitadas predominantemente a sistemas en los el dienófilo presenta un doble enlace
15 carbono-azufre. Además, en ambos casos se describen solo sistemas que contienen al menos un componente polímero que se basa en una polimerización controlada a través de radicales.

Cometido

El cometido de la presente invención es la puesta a disposición de nuevos materiales que son conectables respecto a propiedades mecánicas, como diferentes estados elastómeros y/o duroplásticos.

- 20 En especial existe el cometido de poner a disposición un método de reticulación reversible que sea conectable varias veces, es decir, al menos cinco veces, entre ambos estados sin gran pérdida de propiedades.

Además existe el cometido de poder activar esta conexión muy rápidamente a bajas temperaturas y bajo condiciones que se puedan desactivar de nuevo de manera inocua la formulación y substratos revestidos eventualmente.

- 25 Otros cometidos no citados explícitamente resultan del contexto total de la siguiente descripción, reivindicaciones y ejemplos.

Solución

- 30 Los cometidos se solucionaron mediante la combinación de dos mecanismos de reticulación, en los que se trata, al menos en un caso, de un mecanismo de reticulación reversible, que es empleable independientemente de los componentes de formulación, como agentes aglutinantes para polímeros de diversos tipos. Con este mecanismo se ponen a disposición también nuevas formulaciones conectables de manera reversible respecto a grado de reticulación. Sorprendentemente se descubrió que los cometidos planteados se pueden solucionar mediante una formulación que es conectable por medio de combinación de una reacción Diels-Alder o una reacción hetero Diels-Alder, y de un segundo mecanismo de reticulación dependiente de la misma.

- 35 Los cometidos se solucionan en especial mediante la puesta a disposición de una formulación novedosa, reticulable al menos parcialmente, que está caracterizada por que la formulación es reticulable por medio de dos mecanismos A y B diferentes.

- 40 Mediante la reacción Diels-Alder, o bien hetero Diels-Alder de un dieno con un dienófilo se puede aumentar selectivamente, por ejemplo, la densidad de reticulación del material por debajo de la temperatura retro-Diels-Alder. A modo de ejemplo, se puede cambiar de un estado elastómero a un estado duroplástico del material.

- 45 En el caso del mecanismo A se trata de una reacción Diels-Alder o una reacción hetero Diels-Alder, que es activable a una temperatura T_1 , en cuyo caso se trata preferentemente de temperatura ambiente. La reticulación configurada en este caso se puede hacer reversible en al menos un 50 % a una temperatura más elevada T_3 . Según la invención, el mecanismo B no cumple simultáneamente esta combinación de condiciones. Es decir, el mecanismo B es activable a una temperatura T_2 que es más elevada que la temperatura de activación T_1 y/o la reticulación no se puede hacer reversible y/o la temperatura T_4 , a la que se hace reversible la reticulación, es más elevada que la temperatura T_3 , a la que la reticulación según mecanismo A se hace reversible. En el ámbito de esta invención, se entiende por temperatura ambiente una temperatura de 20°C.

- 50 En el caso del mecanismo de reticulación B se puede tratar de todos los mecanismos de reticulación conocidos. Estos se deben seleccionar específicamente respecto al sistema, o bien la aplicación. Los mecanismos apropiados a

tal efecto, o bien las formulaciones requeridas, son conocidas por el especialista, y se pueden leer en correspondientes libros de texto. A tal efecto, en el ámbito de esta invención se diferencia entre tres tipos de reticulación: mecanismos de reticulación irreversibles químicos, reversibles químicos y reversibles físicos.

5 En el caso de los mecanismos de reticulación irreversibles químicos se puede tratar, a modo de ejemplo y preferentemente, de un mecanismo de condensación o adición bajo formación de puntos de reticulación que presentan una funcionalidad éster, amida o epoxi. En el caso de mecanismos que reticulan por humedad se trata de sistemas de reticulación basados en sililo o isocianato. Serían ejemplos a tal efecto la reticulación de grupos di- o trimetoxisililo con humedad, o bien la reacción reticulante de polioles con isocianatos. Otro grupo de mecanismos de reticulación irreversibles químicos está constituido por las reticulaciones radicalarias. Estas se pueden activar por
10 medio de radiación, como radiación UV, por vía térmica, o bajo formulación con iniciadores. Estos sistemas pueden contener opcionalmente aceleradores de manera adicional. La vulcanización constituye un tercer grupo. En este caso, a tal efecto se adicionan compuestos apropiados, por regla general compuestos que presentan azufre o grupos tiol, a dobles enlace carbono-carbono. Otra posible reacción de reticulación aditiva es la reacción eno, como es conocida a partir de la reticulación con grupos dicitlopentadieno.

15 En la reticulación reversible física son conocidos igualmente diversos tipos de reticulación. Los representantes más importantes son reticulaciones iónicas o reticulaciones por medio de cristalización, como son conocidas en el caso de elastómeros termoplásticos, por ejemplo en algunas poliolefinas.

20 En una forma especial de realización de la presente invención, en el caso del mecanismo de reticulación B se trata igualmente de un mecanismo reversible químico, como en el caso del mecanismo A. Del mismo modo se trata preferentemente de una reacción Diels-Alder o hetero Diels-Alder conectable de manera reversible. Es importante que, en este caso, la temperatura de reticulación T_2 se sitúe al menos 20°C , preferentemente al menos 40°C por encima de la temperatura de reticulación T_1 del mecanismo de reticulación A y/o la temperatura de desactivación T_4 es al menos 20°C , preferentemente al menos 40°C más elevada que la temperatura de desactivación T_3 del mecanismo A.

25 La formulación según la invención comprende al menos un componente A, que presenta al menos dos dobles enlaces dienófilos, y un componente B, que presenta al menos dos funcionalidades dieno. En este caso, al menos uno de ambos componentes A o B presenta más de dos funcionalidades. Los componentes A y B son componentes requeridos para el mecanismo de reticulación A.

30 La segunda reacción de reticulación, reversible solo opcionalmente, se efectúa por medio de los componentes C, y opcionalmente D. Estos componentes contienen las funcionalidades necesarias para la reticulación por medio del mecanismo de reticulación B. En el caso de sistemas que contienen solo un componente C, citense, a modo de ejemplo, sistemas reticulantes en UV o por sililo. En el caso de sistemas que contienen también un componente D, se puede tratar de polioles, a modo de ejemplo en el caso del componente C, o de compuestos que presentan grupos isocianato en el caso del componente D. Para mecanismos de reticulación reversibles A y B se podía tratar
35 de al menos dos dienófilos diferentes a A, correspondientemente en el caso del componente C, y de compuestos que presentan al menos dos funcionalidades dieno diferentes a B, en el caso del componente D.

40 Se ha pensado en otras composiciones alternativas. De este modo, el compuesto C, por ejemplo, puede ser idéntico al componente A o al componente B. En tal caso se trata, a modo de ejemplo en el caso del componente A, de un compuesto que presenta simultáneamente al menos dos dobles enlaces dienófilos y las funcionalidades del componente C requeridas para la reacción de reticulación B. Alternativamente, el componente C puede ser también idéntico al componente B en sentido análogo. También es posible que el componente D sea análogamente idéntico a uno de ambos componentes, o que los componentes A y C y los componentes B y D sean respectivamente compuestos idénticos en este sentido. También es concebible el caso inverso, en el que A y D, así como B y C, son idénticos.

45 Se dan otras formas de realización si el sistema dispone de dos mecanismos de reticulación reversibles A y B. En este caso, además de los ejemplos con los componentes A, B, C y D ya indicados, es decir, con cuatro grupos funcionales diferentes, también se puede presentar una variante de tres componentes A, B y C con tres grupos funcionales diferentes. En este caso, o bien un tipo de dienófilo reacciona con dos dienos diferentes, o bien dos dienófilos diferentes se presentan además de solo un tipo de dieno. En este caso es importante que el grupo
50 funcional, presente sólo una vez, esté en cantidad suficiente para posibilitar una reacción con ambas especies de funcionalidad complementaria.

Otro aspecto de la presente invención consiste en que al menos uno de los componentes A, B, C y D se presenta como polímero. Preferentemente, al menos uno de los componentes A o B se presenta como polímero. Son

especialmente preferentes sistemas en los que al menos dos de los componentes A, B y C se presentan como polímero.

Si se consideran solo los componentes A y B, de ellos resultan las siguientes composiciones indicadas de manera ejemplar. Para C, y opcionalmente D, pueden ser válidas composiciones correspondientes, seleccionables libremente, a partir de compuestos, oligómeros o polímeros de bajo peso molecular:

5 En una forma de realización alternativa, en el caso del componente con al menos tres funcionalidades se trata de un oligómero o de una sustancia de bajo peso molecular, y en el caso del componente con dos funcionalidades se trata de un polímero. En una tercera forma de realización alternativa, en el caso de ambos componentes se trata de polímeros. En otras formas de realización alternativas, ambos componentes tienen al menos tres funcionalidades, independientemente de cual de ambos componentes sea un polímero. En otra forma de realización, en el caso de 10 ambos componentes se trata de polímeros con al menos tres funcionalidades.

De modo muy especialmente preferente, en el caso de los componentes A y B, en especial A, B y C, opcionalmente incluso en el caso de A, B, C y D, se trata respectivamente de un polímero. En este caso, estos polímeros pueden ser polímeros iguales o diferentes, aparte de los grupos funcionales requeridos en la reticulación.

15 En el caso de estos polímeros se puede tratar de poliacrilatos, polimetacrilatos, poliestirenos, polímeros mixtos de acrilatos, metacrilatos y/o estirenos, poliacrilonitrilo, poliéteres, poliésteres, ácidos polilácticos, poliamidas, poliesteramidas, poliuretanos, policarbonatos, poli- α -olefinas amorfas o parcialmente cristalinas, EPDM, EPM, polibutadienos hidrogenados o no hidrogenados, ABS, SBR, polisiloxanos y/o copolímeros en bloques, peine y/o 20 estrella de estos polímeros. Estos polímeros en estrella pueden presentar más de 30 ramas. La composición de las ramas puede variar y estar constituida por diversos polímeros. Estas ramas pueden presentar a su vez puntos de ramificación. Los polímeros en peine pueden presentar una estructura en bloques, así como ramas de peine variables.

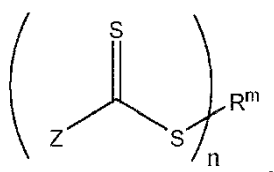
La notación (met)acrilatos empleada en lo que sigue representa alquilésteres de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico.

25 Un aspecto especial de la invención consiste en que la formulación según mecanismo de reticulación A es reticulable a temperatura ambiente, y esta reticulación se puede hacer de nuevo reversible en al menos un 50 % a temperatura más elevada. De este modo, la formulación por medio del mecanismo de reticulación A es conectable entre un estado elastómero y un estado duroplástico, o bien elastómero menos pronunciado. En este caso, las propiedades del estado elastómero menos pronunciado se determinan mediante el grado de reticulación según el 30 mecanismo B. Éste se puede seleccionar libremente y ajustar de manera selectiva por el especialista, de lo cual resulta una ventaja adicional de la presente invención en forma de una amplia posibilidad de varianza.

Para el caso de que ambos mecanismos de reticulación sean reversibles, entre un estado duroplástico, o bien menos elastómero, se puede cambiar de un estado elastómero a un estado termoplástico.

35 En otra variante concebible, pero no según la invención, en el caso del mecanismo B no se trata de un mecanismo de reticulación, sino de un mecanismo para el control selectivo de la viscosidad, como se da a conocer en la solicitud de patente alemana DE 102010001992.5. En este caso, los componentes A y B presentan solo uno o dos grupos funcionales respectivamente. Es decir, en tal sistema se conecta entre un estado duroplástico, o bien elastómero, - conforme a grado de reticulación según mecanismo A - y dos estados termoplásticos con diferentes viscosidades en fusión y en disolución. Correspondientemente, en otra variante, igualmente no inventiva, en la que también el 40 mecanismo de reticulación A está configurado según el documento DE 102010001992.5, se puede cambiar entre tres estados termoplásticos diferentes con diversas viscosidades. Además, tal variante se puede combinar también con otros mecanismos que aumentan la viscosidad o reticulantes.

45 En una variante especialmente rápida, en el caso del dienófilo se trata de un compuesto con un doble enlace carbono-azufre, y con ello de una reacción hetero Diels-Alder en el caso de la reacción de reticulación preferente. De modo especialmente preferente, en el caso del dienófilo se trata de un ditioéster. De modo muy especialmente preferente, el dienófilo es un compuesto con la estructura



5 tratándose en el caso de Z de un grupo fuertemente atractor de electrones, en el caso de R^m de un grupo orgánico multienlazante, preferentemente basado en alcoholes ramificados o lineales alquílicos, aromáticos, o una combinación de alcoholes alquílicos y aromáticos multifuncionales, compuestos multifuncionales halogenados, ácidos carboxílicos multifuncionales o aminas multifuncionales. Alternativamente, en el caso de R^m, también se puede tratar de un polímero. El número de grupos ditioéster n es un número entre 2 y 20, preferentemente entre 2 y 10, y de modo especialmente preferente entre 2 y 4. En una forma de realización preferente, el grupo Z es un grupo 2-piridilo, un grupo fosforilo o un grupo sulfonilo. Por lo demás, entran en consideración grupos ciano o trifluormetilo, así como cualquier otro grupo Z, que reduzca muy intensamente la densidad electrónica del doble enlace C=S y permita, por consiguiente, una rápida reacción Diels-Alder.

10 Estos sistemas se pueden reticular muy rápidamente ya a temperatura ambiente, bajo adición opcional de un catalizador de reticulación. De modo igualmente sorprendente se descubrió que estos retículos se pueden devolver de nuevo a un termoplástico de manera sencilla y casi completa ya a temperaturas muy bajas, por ejemplo aproximadamente por encima de 80°C. Además, muy sorprendentemente se descubrió que se puede realizar también una nueva reticulación, sin adición ulterior de reticulante y/o catalizador, por ejemplo mediante simple enfriamiento. Además, un efecto especialmente sorprendente consiste en que estos ciclos de reticulación y nueva transformación en un termoplástico se pueden llevar a cabo al menos tres veces, preferentemente al menos cinco veces, sin una mayor pérdida de propiedades del retículo.

15 En una posible forma de realización, en el caso del componente B se trata de un polímero bifuncional obtenido por medio de polimerización radicalaria de transferencia de átomos (ATRP). En este caso, la funcionalización con los grupos dieno se efectúa mediante una sustitución análoga a polimerización, o llevada a cabo durante la interrupción, de átomos de halógeno terminales. Esta sustitución se puede efectuar, a modo de ejemplo, mediante adición de mercaptanos funcionalizados con grupos dieno.

20 En la misma forma de realización posible se puede emplear como componente A un compuesto orgánico de bajo peso molecular con 3 a 4 grupos ditioéster, correspondientemente a la anterior explicación un grupo Z que reduce en gran medida la densidad electrónica del doble enlace C=S.

25 Otro aspecto de la presente invención es el procedimiento para la reticulación doble, en especial para la reticulación reversible bajo el mecanismo de reticulación A. En el caso de puesta en práctica de este procedimiento se reticula una formulación constituida por al menos dos componentes A y B diferentes por medio de una reacción Diels-Alder, o bien una reacción hetero Diels-Alder, preferentemente a temperatura ambiente. El procedimiento según la invención está constituido en total por al menos tres pasos de procedimiento:

30 Tras el mezclado de los componentes, en un primer paso de mecanismo se reticula la composición según la invención por medio del mecanismo B descrito anteriormente. Esto se puede efectuar a la temperatura apropiada a tal efecto, en cuyo caso se trata preferentemente de temperatura ambiente. La reticulación se puede iniciar también a través de un mecanismo radicalario, por ejemplo mediante irradiación con luz UV, de modo predominantemente independiente de la temperatura.

35 En un segundo paso de reticulación por medio del mecanismo A, en cuyo caso se trata de una reacción Diels-Alder, o bien hetero Diels-Alder, la misma composición se reticula adicionalmente a temperatura ambiente. En este caso, ambos pasos de procedimiento según mecanismo A y B se pueden efectuar simultáneamente o en cualquier orden respectivo. Preferentemente, ambos pasos de procedimiento se efectúan de manera simultánea. La reticulación se efectúa preferentemente por medio del mecanismo A tras el mezclado de los componentes A y B en el intervalo de 2 minutos. En una forma de realización igualmente preferente, la reticulación por medio del mecanismo A tras el mezclado de los componentes A y B se efectúa con un catalizador de reticulación en el intervalo de 2 minutos.

40 En un tercer paso de procedimiento opcional a una temperatura más elevada se disuelven de nuevo al menos un 50 %, preferentemente al menos un 90 %, y de modo especialmente preferente al menos un 99 % de los puntos de reticulación, que se enlazaron según el mecanismo A, por medio de una reacción retro Diels-Alder o una reacción retro-hetero Diels-Alder. En el caso de puesta en práctica de este paso de procedimiento se disuelven de nuevo al menos un 90 % en peso, preferentemente al menos un 95 % en peso, y de modo especialmente preferente al menos un 98 % en peso de puntos de reticulación según el mecanismo A, a una temperatura por encima de 80°C, preferentemente en el intervalo de 5 minutos, a lo sumo en el intervalo de 10 minutos.

45 En una variante de la invención ya expuesta, también en el caso de la reticulación por medio del mecanismo B se trata también de una reticulación reversible por medio de una reacción Diels-Alder o una reacción hetero Diels-Alder. En este caso, esta reticulación se puede disolver de nuevo a una temperatura que se sitúa al menos 40°C por encima de la temperatura de disolución de la reticulación según el mecanismo A, por medio de una reacción retro Diels-Alder o una reacción retro-hetero Diels-Alder. En el caso de puesta en práctica de esta variante a una

temperatura por encima de 140°C, preferentemente en el intervalo de 5 minutos, al menos un 90 % de la formulación se solubiliza de nuevo en un disolvente apropiado para la formulación antes de la reticulación.

5 En el ámbito de este documento, la expresión formulación describe exclusivamente los componentes A, B, C y el componente D opcional, así como un catalizador de reticulación opcional. Por el contrario, la expresión composición comprende componentes añadidos adicionalmente, además de la formulación. Otros componentes de composición, como se pueden añadir, por ejemplo, en una composición de revestimiento o pegamento, no son considerados en el concepto formulación. En el caso de estos componentes adicionales se puede tratar de aditivos escogidos específicamente para la respectiva aplicación, como por ejemplo cargas, pigmentos, aditivos, compatibilizadores, agentes coaglutinantes, plastificantes, modificadores de tenacidad al impacto, espesantes, antiespumantes, aditivos de dispersión, rectificadores de reología, agentes adhesivos, aditivos resistentes a arañazos, catalizadores o estabilizadores.

Correspondientemente a la formulación ya descrita, en el procedimiento se reúnen en primer lugar los componentes A, B, C y opcionalmente D, así como aditivos opcionales posteriores. En el caso de los componentes A y/o B y/o C, o bien D, se trata de al menos un polímero según la lista indicada anteriormente.

15 La reacción de reticulación reversible A se puede efectuar a temperatura ambiente en el intervalo de 10 minutos, preferentemente en el intervalo de 5 minutos, de modo especialmente preferente en el intervalo de 2 minutos, y de modo muy especialmente preferente de un minuto. Para la aceleración de la reticulación, tras el mezclado de los componentes A y B se puede añadir un catalizador de reticulación. En el caso de estos catalizadores de reticulación se trata generalmente de ácidos fuertes, como ácido trifluoroacético o ácido sulfúrico, o de ácidos de Lewis fuertes, como por ejemplo trifluoruro bórico, dicloro de cinc, dicloruro-diisopropilato de titanio o tricloruro de aluminio.

20 En una forma de realización alternativa, la reticulación reversible se puede acelerar también sin un catalizador, por ejemplo por vía térmica. En este caso, la temperatura de activación se sitúa por debajo de la temperatura que se requiere para la reacción retro-(hetero) Diels-Alder.

25 En otra forma de realización alternativa, independientemente de la activación de la reacción de reticulación reversible, la formulación contiene otro catalizador que reduce la temperatura de activación de la reacción retro-Diels-Alder, o bien Retro-hetero Diels-Alder. En el caso de estos catalizadores se puede tratar, a modo de ejemplo, de hierro o un compuesto de hierro.

30 Las formulaciones, o bien procedimientos según la invención, se pueden emplear en los más diversos campos de aplicación. La siguiente lista muestra algunos campos de aplicación preferentes, sin limitar la invención de ningún modo a este respecto. Tales campos de aplicación preferentes son membranas, pegamentos, masas de sellado, masas de moldeo, esmaltes, pinturas, revestimientos, materiales compuestos o tintas.

Un ejemplo de aplicaciones en el sector de la prototipación rápida para los materiales reticulantes y antirreticulantes se encuentran en el sector de FDM (Fused Deposition Modeling) o en el caso del procedimiento de impresión 3D por inyección de tinta con fusiones de baja viscosidad.

35 Se pueden leer ejemplos del modo de funcionamiento y de la puesta en práctica del mecanismo de reticulación reversible A, o bien de la forma de realización alternativa B, en las solicitudes de patente DE 102010001987.9, DE 102010001992.5 y DE 102010040282.6.

Ejemplos

Precursor 1 Síntesis de poli(nBA-co-iBoA) Br-funcional

40 a) Se disponen 20 equivalentes de acrilato de n-butilo (nBA), 20 equivalentes de acrilato de isobornilo (iBoA), 1 equivalente de 1,4-bis(bromoisobutirilo)butano, 0,105 equivalentes de bromuro de cobre (I), 0,0125 equivalentes de bromuro de cobre (II) y 0,25 equivalentes de 2,2'-bipiridina en un matraz de tres bocas de 1 l con agitador magnético, alimentación de nitrógeno y refrigerante de reflujo. Se añade a la mezcla una cantidad de acetona tal que se presentan 500 ml de una disolución al 50 % en volumen. El oxígeno presente se elimina mediante paso de nitrógeno de 40 minutos. A continuación, la mezcla se calienta a 60°C bajo nitrógeno en un baño de aceite. Después de 3 h de polimerización, ésta se interrumpe mediante enfriamiento a temperatura ambiente y alimentación de oxígeno del aire. El catalizador de cobre se elimina mediante precipitación electroquímica sobre polvo de cinc. El poli(acrilato de n-butilo) terminado en bromo se obtiene mediante evaporación del disolvente. El peso molecular se determina por medio de GPC con calibrado frente a patrón de PMMA en THF: $M_n = 4300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, PDI = 1,2.

50 Precursor 2 Síntesis de poli(nBA-co-iBoA) Cp-funcional

5 Se agitan 1 equivalente de polímero del precursor 1, 6 equivalentes de yoduro sódico, 2 equivalentes de trifenilfosfina y 2 equivalentes de níqueloceno en un matraz de tres bocas de 50 ml con agitador magnético, refrigerante de reflujo y embudo de goteo bajo nitrógeno en acetona. En este caso se forman 25 ml de una disolución 0,1 molar respecto al polímero. La disolución se agita 12 h a temperatura ambiente, a continuación la disolución de reacción se purifica mediante cromatografía en columna a través de una columna corta, cargada con óxido de aluminio básico. El polímero terminado en ciclopentadienilo se precipita dos veces en etanol frío mediante adición de agua. La reacción de grupos terminales Br para dar grupos terminales Cp se puede identificar por espectroscopía de resonancia nuclear. Mediante espectroscopía de resonancia nuclear se pudo identificar un 3,2 % en moles de grupos Cp en el copolímero.

10 Precursor 3 Síntesis de poli(maleinato de BuMa-co MMA-co-HEMA)

15 Para la síntesis del copolímero se disuelve en un depósito de vidrio una mezcla de 56 partes en peso de metacrilato de n-butilo, 24 partes de metacrilato de metilo y 20 partes en peso de maleinato de HEMA (metacrilato-maleinato de hidroxietilo) en 35 partes en peso de xileno, se mezcla con 4 partes en peso de mercaptoetanol y se desgasifica por medio de paso de nitrógeno. En otro depósito se obtiene una disolución al 10 % en peso de 2-hidroxietilamida de ácido α,α' -azobis-(isobutírico) (3 partes en peso). Ambos depósitos se añaden con dosificación en una proporción constante durante un intervalo de tiempo de cinco horas en un reactor de camisa doble de vidrio temperado a 110°C, con termostato, bajo nitrógeno, y se dejan polimerizar. Una vez transcurrida la dosificación se calienta posteriormente a 110°C durante una hora más, y la disolución de polímero producida se enfría y se descarga. Se obtiene una disolución de polímero muy viscosa clara. El peso molecular se determina por medio de GPC con calibrado frente a patrón de PMMA en THF, mezclado con un 1 % en peso de TFA: $M_n = 5400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $PDI = 2,6$. Mediante espectroscopía de resonancia nuclear se pudo identificar un 3,7 % en moles de maleinato de HEMA en el copolímero.

Ejemplo 1

25 Se agitan 20 partes en peso de precursor 2 con 15 partes en peso de precursor 3 (0,75 equivalentes respecto a grupos Cp), 50 partes en peso de acetona y una parte en peso de ZnCl_2 , y se agita durante 2 horas a temperatura ambiente. Después se vierte la muestra en una cubeta de aluminio y se seca en armario de vacío a 50°C (durante la noche). Se añadió la masa viscoplástica para el análisis dinámico-mecánico y se caracterizó a lo largo de un intervalo de temperaturas entre 50 y 180°C por medio de viscosidad placa-placa (véase la figura 1). La DSC dió por resultado una temperatura de transición vítrea de la masa de -6°C.

30 Se puede identificar que el material tiene un punto de reblandecimiento en aproximadamente 55°C, en el que se abre la parte de puentes Diels-Alder que se han producido entre grupos Cp y maleinato. Los compuestos Cp-Cp que proceden del exceso de grupos Cp y no son reversibles bajo las condiciones de medición, se conservan como reticulantes. Por consiguiente, en el caso de esta reticulación no reversible se trata de un segundo mecanismo Diels-Alder.

35

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Formulaci3n parcial reticulable de manera reversible, caracterizada por que la formulaci3n es reticulable por medio de dos mecanismos A y B diferentes, por que en el caso del mecanismo A se trata de una reacci3n Diels-Alder o una reacci3n hetero Diels-Alder, por que el mecanismo A es activable a temperatura ambiente, y la reticulaci3n se puede hacer de nuevo reversible en al menos un 50 % a una temperatura m1s elevada, y por que el mecanismo B no cumple esta combinaci3n de condiciones.
- 2.- Formulaci3n seg1n la reivindicaci3n 1, caracterizada por que, en el caso del mecanismo B, se trata de una reticulaci3n basada en 3ster, amida, epoxi, sililo o isocianato.
- 10 3.- Formulaci3n seg1n la reivindicaci3n 1, caracterizada por que, en el caso del mecanismo B, se trata de una reticulaci3n o vulcanizaci3n iniciada por UV, por v1a t3rmica o por iniciadores.
- 4.- Formulaci3n seg1n la reivindicaci3n 1, caracterizada por que, en el caso del mecanismo B, se trata de una reticulaci3n f1sica.
- 15 5.- Formulaci3n seg1n la reivindicaci3n 1, caracterizada por que, en el caso del mecanismo B, se trata tambi3n de una reacci3n Diels-Alder o hetero Diels-Alder variable de manera reversible, y por que la temperatura de reticulaci3n y/o la temperatura de desactivaci3n es al menos 40°C m1s elevada que en el mecanismo A.
- 20 6.- Formulaci3n seg1n la reivindicaci3n 1, caracterizada por que la formulaci3n contiene un componente A, que presenta al menos dos dobles enlaces dien3filos, por que la formulaci3n contiene un componente B, que presenta al menos dos funcionalidades dieno, por que la formulaci3n contiene un componente C y un componente opcional D, que son activables para la reticulaci3n seg1n el mecanismo B, por que al menos uno de ambos componentes A o B presenta m1s de dos funcionalidades, y por que al menos uno de los componentes A o B se presenta como pol1mero.
- 25 7.- Formulaci3n seg1n la reivindicaci3n 6, caracterizado por que, en el caso de los componentes A y B, se trata respectivamente de un pol1mero, y por que, en el caso de estos pol1meros, se trata de pol1meros iguales o diferentes.
- 8.- Formulaci3n seg1n la reivindicaci3n 6 o 7, caracterizada por que el componente C y/o el componente opcional D son id3nticos al componente A y/o B, y por que estos componentes id3nticos o componentes correspondientes presentan en cada caso funcionalidades para el mecanismo de reticulaci3n A y B.
- 30 9.- Formulaci3n seg1n al menos una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizada por que, en el caso de los pol1meros, se trata de poliacrilatos, polimetacrilatos, poliestirenos, pol1meros mixtos de acrilatos, metacrilatos y/o estirenos, poliacrilonitrilo, poli3teres, poli3steres, 1cidos polil1cticos, poliamidas, poliesteramidas, poliuretanos, policarbonatos, poli- α -olefinas amorfas o parcialmente cristalinas, EPDM, EPM, polibutadienos hidrogenados o no hidrogenados, ABS, SBR, polisiloxanos y/o copol1meros en bloques, peine y/o estrella de estos pol1meros.
- 35 10.- Procedimiento para la reticulaci3n parcialmente reversible, caracterizado por que se reticula una formulaci3n de al menos tres componentes A, B, C diferentes, y opcionalmente D, en un primer paso de reticulaci3n bajo reacci3n del componente C y opcionalmente el componente D por medio de un mecanismo B, en un segundo paso de reticulaci3n se reticula a temperatura ambiente por medio de un mecanismo A bajo reacci3n de los componentes A y B, en cuyo caso se trata de una reacci3n Diels-Alder, o bien una reacci3n hetero Diels-Alder, pudi3ndose efectuar ambos pasos de reticulaci3n simult1neamente o en cualquier orden, y disolvi3ndose en un tercer paso de procedimiento opcional a una temperatura m1s elevada al menos un 50 % de los puntos de reticulaci3n por medio de una reacci3n retro Diels-Alder o una reacci3n retro-hetero Diels-Alder.
- 40 11.- Procedimiento seg1n la reivindicaci3n 10, caracterizado por que ambos pasos de reticulaci3n se efect1an simult1neamente.
- 45 12.- Procedimiento seg1n la reivindicaci3n 10, caracterizado por que, en el caso de la reticulaci3n por medio del mecanismo B, se trata tambi3n de una reticulaci3n reversible por medio de una reacci3n Diels-Alder o una reacci3n hetero Diels-Alder, y por que esta reticulaci3n se puede disolver de nuevo a una temperatura que se sit1a al menos 40°C por encima de la temperatura de disoluci3n de la reticulaci3n seg1n el mecanismo A por medio de una reacci3n retro Diels-Alder o una reacci3n retro-hetero Diels-Alder.

13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que, a una temperatura por encima de 140°C, preferentemente en el intervalo de 5 minutos, al menos un 90 % de la formulación es soluble de nuevo en un disolvente apropiado para la formulación antes de la reticulación.

5 14.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizado por que, en el caso de los componentes A y/o B, se trata de polímeros según la reivindicación 9.

15.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 10 a 14, caracterizado por que la reticulación por medio del mecanismo A tras el mezclado de los componentes A y B se efectúa en el intervalo de 2 minutos.

10 16.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 10 a 14, caracterizado por que la reticulación por medio del mecanismo A tras el mezclado de los componentes A y B con un catalizador de reticulación se efectúa en el intervalo de 2 minutos.

17.- Empleo de una formulación según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9 en membranas, pegamentos, masas de sellado, masas de moldeo, esmaltes, pinturas, revestimientos, tintas o materiales compuestos.

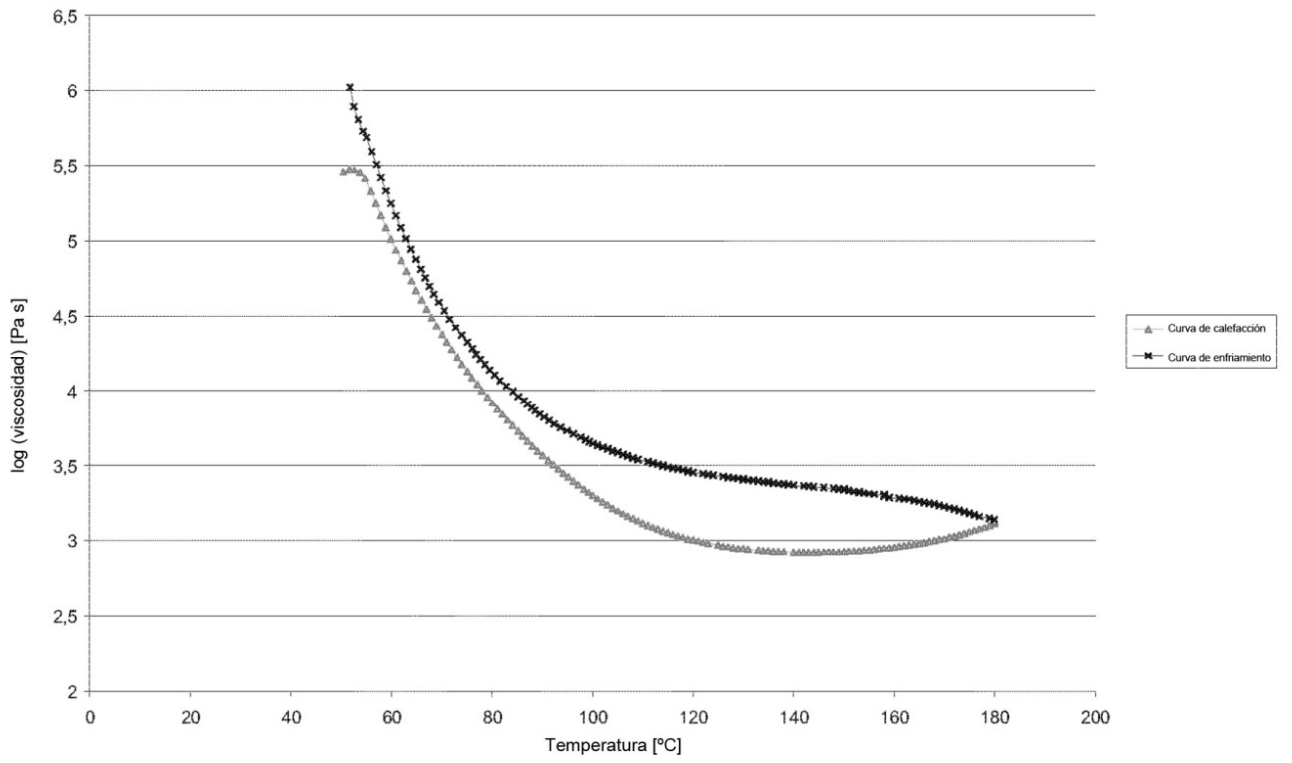


Fig.1