

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 083**

51 Int. Cl.:

C09J 4/00 (2006.01)

C08G 63/688 (2006.01)

C09J 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.01.2011 PCT/EP2011/050043**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.08.2011 WO11101176**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.01.2011 E 11700157 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 2536797**

54 Título: **Materiales funcionales con reticulación reversible**

30 Prioridad:

16.02.2010 DE 102010001987

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

02.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHMIDT, FRIEDRICH, GEORG;
KRAUSE, SIMON;
HENNIG, ANDRE;
HILF, STEFAN;
BARNER-KOWOLLIK, CHRISTOPHER;
INGLIS, ANDREW, JOHN;
NEBHANI, LEENA y
ALTINTAS, ÖZCAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 635 083 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 funcionales con reticulación reversible

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método novedoso para la reticulación reversible, a modo de ejemplo, de pegamentos o masas de revestimiento.

10 El método de reticulación reversible posibilita una reticulación muy rápida ya a temperatura ambiente y una disolución de los puntos de reticulación a temperaturas más elevadas, de modo que se recupera una elaborabilidad termoplástica y, por ejemplo, los substratos pegados originalmente se pueden separar fácilmente. En este caso, un aspecto especial consiste en que, con el presente sistema, son posibles varios ciclos de una reticulación y una disolución de los puntos de reticulación.

Estado de la técnica

15 Los métodos para la reticulación reversible de polímeros de gran interés para un amplio campo de aplicaciones. A modo de ejemplo en aplicaciones de pegado 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 de pegado, los polímeros reticulables de manera reversible pueden ser interesantes también en materiales de sellado, masas de revestimiento, como esmaltes o pinturas, o en la producción de cuerpos moldeados.

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 sustancia inestable térmicamente, que se activa durante el calentamiento. La capa adhesiva en el documento DE 198 32 629 se descompone mediante una alimentación 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 tras un ciclo de pegado.

En el documento EP 2 062 926, en las cadenas de un poliuretano para aplicaciones de pegado están incorporados grupos urea lábiles térmicamente, con impedimento estérico, que se descomponen mediante alimentación de energía térmica, y de este modo se reduce la acción de pegado suficientemente para la disolución del compuesto.

30 En el documento US 2009/0280330 se describe un sistema de pegado 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 térmicamente o se puede endurecer. En el caso de la otra capa se trata de un pegamento en seco, que presenta diversos grosores de pegado en dependencia de la estructura. No obstante, el problema de tal sistema es la estructura de dos capas, de síntesis compleja, y la adherencia residual a esperar tras calentamiento de la capa con memoria de forma.

35 Bajo el concepto genérico "química click", desde hace algunos años se investigan métodos para la síntesis de copolímeros en bloques, sobre todo en el mundo académico. En este caso se combinan entre sí dos homopolímeros diferentes con grupos terminales enlazables, y éstos se unen entre sí, por ejemplo, por medio de una reacción Diels-Alder, una reacción análoga a Diels-Alder, o bien otra cicloadición. El objetivo de esta reacción es sintetizar cadenas de polímero estables térmicamente, lineales, y en caso dado de peso molecular elevado. En Inglis et al. (Macromolecules 2010, 43, páginas 33-36), a modo de ejemplo, se describen con este fin polímeros con grupos ciclopentadieno terminales, que son obtenibles a partir de polímeros producidos 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).

40 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 de 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 en Inglis et al. (Angew.Chem.Int.Ed. 2009, 48, páginas 2411-

14) y en Inglis et al. (Macromol. Rapid Commun. 2009, 30, páginas 1792-98). La producción análoga de polímeros en estrella de varias puntas se encuentra en Sinnwell et al. (J. Pol. Sci.: Part A: Pol. Chem. 2009, 47, páginas 2207-13).

5 En el documento US 6,933,361 se describe un sistema para la producción de cuerpos moldeados reparables fácilmente, transparentes. El sistema está constituido por dos monómeros multifuncionales, que polimerizan por medio de una reacción Diels-Alder para dar un retículo de alta densidad. 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 de alta densidad sirve para la reparación del mismo. La reticulación tiene lugar a temperaturas por encima de 100°C. La reacción inversa tiene lugar a temperaturas aún más elevadas.

10 En Syrett et al. (Polym. Chem. 2010, DOI: 10.1039/b9py00316a) se describen polímeros en estrella para el empleo como rectificadores de fluidez en aceites. Estos presentan propiedades controlables por medio de una reacción Diels-Alder reversible, autoreparadoras. A tal efecto se combinan ramas de polimetacrilato monofuncionales con polimetacrilatos, que disponen de un grupo empleable en una reacción Diels-Alder reversible como fragmento del iniciador empleado.

15 El documento US 2005/067373, así como también el documento EP 2 166 030, dan a conocer sistemas Diels-Alder basados en furanos y anhídrido de ácido maleico. La reticulación de tal sistema se efectúa a temperaturas por encima de 100°C. La disolución de los enlaces formados se efectúa correspondientemente a temperaturas aún más elevadas.

20 El documento JP 2000 001529 da a conocer furanos mercapto-funcionalizados, que entran en la reacción Diels-Alder ya entre 50 y 100°C. No obstante, esta reacción se presenta claramente también por encima de la temperatura ambiente.

Finalmente, el documento WO 2010/144774 da a conocer un mecanismo Diels-Alder reversible para la aplicación de pegado. No obstante, también en este caso se debe calentar la composición para la reticulación. Además, también el documento WO 2010/144774 da a conocer en detalle exclusivamente la combinación de furanos e imidas de ácido maleico.

25 Tarea

Es tarea de la presente invención la puesta a disposición de un nuevo método de reticulación reversible que sea empleable en diversas aplicaciones y en un amplio espectro de formulación.

En especial existe la tarea de poner a disposición un método de reticulación reversible, que sea realizable varias veces, es decir, al menos cinco veces, sin gran pérdida de propiedades.

30 Además existe la tarea de poner a disposición un método de reticulación reversible, que sea rápidamente activable a bajas temperaturas, y sea nuevamente desactivable bajo condiciones inofensivas para la formulación y substratos revestidos eventualmente.

Otras tareas no citadas explícitamente resultan de la relación total de la siguiente descripción, reivindicaciones y ejemplos.

35 Solución

40 Las tareas se solucionaron mediante desarrollo de un mecanismo de reticulación reversible novedoso, que es empleable para polímeros de diversos tipos independientemente de los componentes de formulación, como agentes aglutinantes. Con el mecanismo se ponen a disposición también nuevas formulaciones reticulables de manera reversible. Sorprendentemente se descubrió que las tareas planteadas se pueden solucionar mediante una formulación que es reticulable por medio de una reacción Diels-Alder o hetero Diels-Alder.

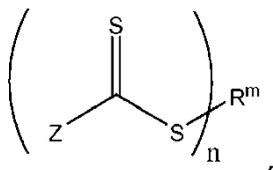
45 Las formulaciones reticulables de manera reversible según la invención según las reivindicaciones 1 a 9 contienen un componente A, que presenta al menos dos enlaces dienófilos, y un componente B, que presenta al menos dos funcionalidades dieno. Adicionalmente, al menos uno de ambos componentes A o B debe presentar más de dos, preferentemente al menos tres de las respectivas funcionalidades, y al menos uno de los componentes A o B se presenta como polímero, en el caso del dienófilo se trata de un compuesto con un doble enlace carbono-azufre, y la formulación es reticulable a temperatura ambiente, y la reticulación se puede hacer de nuevo reversible a una temperatura elevada en al menos un 50 %. En el caso del componente con al menos tres funcionalidades se puede tratar de un polímero, y en el caso del componente con dos funcionalidades se puede tratar de una sustancia de

bajo peso molecular, o de un oligómero. 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 una forma de realización ulterior, en el caso de ambos componentes se trata de polímeros con al menos tres funcionalidades.

Para el caso de que ambos componentes A y B sean un polímero respectivamente, en el caso de ambos polímeros se puede tratar de polímeros diferentes, o de polímeros iguales, que se diferencian solo respecto a los grupos funcionales. En el caso de los 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 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. También 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 ésteres alquílicos de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico.

Un aspecto especial de la invención consiste en que la formulación es reticulable a temperatura ambiente y la reticulación se puede hacer de nuevo reversible en al menos un 50 % a una temperatura elevada. En el caso del dienófilo se trata de un compuesto con un doble enlace carbono-azufre y, de este modo, en el caso de la reacción de reticulación preferente se trata de una reacción hetero Diels-Alder. 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



tratándose en el caso de Z de un grupo fuertemente electroattractor, tratándose 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 se puede tratar también 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 trifluorometilo, así como cualquier otro grupo Z que reduzca en gran medida la densidad electrónica del doble enlace C=S, y permita de este modo una rápida reacción Diels-Alder.

Sorprendentemente se descubrió que estos sistemas reticulan 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 convertir de nuevo en termoplástico fácilmente y casi por completo ya a muy bajas temperaturas, por ejemplo ligeramente por encima de 80°C. Además, muy sorprendentemente se descubrió que a continuación se puede efectuar de nuevo una nueva reticulación sin adición ulterior de reticulante y/o catalizador, por ejemplo mediante enfriamiento rápido. Además, es un efecto especialmente sorprendente que estos ciclos de reticulación y reconversión en un termoplástico se puedan llevar a cabo al menos tres veces, preferentemente al menos cinco veces sin una mayor pérdida de propiedades del retículo.

En una forma de realización preferente, en el caso del componente B se trata de un polímero bifuncional producido por medio de polimerización radicalaria con 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 ruptura, de átomos de halógeno terminales. Esta sustitución se puede efectuar, a modo de ejemplo, mediante adición de mercaptanos funcionalizados con grupos dieno.

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

5 Otro aspecto de la presente invención es el procedimiento para la reticulación reversible. En la puesta en práctica de este procedimiento para la reticulación reversible. En la 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 hetero Diels-Alder a temperatura ambiente. En un segundo paso de procedimiento, a una temperatura más elevada se disuelve 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 por medio de una reacción retro Diels-Alder, o bien retro-hetero Diels-Alder.
10

En el caso de puesta en práctica de este segundo paso de procedimiento, a una temperatura por encima de 80°C, preferentemente en el intervalo de 5 min, a lo sumo en el intervalo de 10 min, se solubiliza 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 la formulación en un disolvente apropiado para la formulación antes de la reticulación. La reticulación previamente estaba marcada de tal manera que, en un lavado de 5 minutos con el mismo disolvente, se pudo disolver a lo sumo un 5 % en peso, preferentemente a lo sumo un 2 % en peso, y de modo especialmente preferente a lo sumo un 1 % de la formulación. La expresión formulación y todos los datos porcentuales vinculados a la misma se refieren en este caso solo a los componentes A y B. Otros componentes de formulación, como se pueden añadir por ejemplo a una composición de revestimiento o pegamento, no se consideran en este punto de vista. En lo que sigue, la expresión formulación en el ámbito de este documento describe exclusivamente los componentes A y B, así como un catalizador de reticulación opcional. Por el contrario, la expresión composición comprende, además de la formulación, componentes añadidos adicionalmente. En el caso de estos componentes adicionales se puede tratar de aditivos seleccionados específicamente para la aplicación respectiva, como por ejemplo cargas, pigmentos, aditivos, compatibilizadores, agentes coaglutinantes, plastificantes, modificadores de tenacidad al impacto, espesantes, antiespumantes, aditivos dispersantes, rectificadores de reología, agentes adhesivos, aditivos para la resistencia a arañazos, catalizadores o estabilizadores.
15
20
25

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

30 La reacción de reticulación se puede efectuar a temperatura ambiente en el intervalo de 10 min, preferentemente en el intervalo de 5 min, de modo especialmente preferente en el intervalo de 2 min, y de modo muy especialmente preferente en el intervalo 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, dicloruro de cinc, dicloruro-diisopropilato de titanio o tricloruro de aluminio.
35

En una forma de realización alternativa, la reticulación 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.

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

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

50 En el caso de estas tintas se trata, a modo de ejemplo, de composiciones que se aplican térmicamente y reticulan sobre el sustrato. Si se emplean oligómeros conductores o aditivos para la generación de una conductividad en general, se obtienen una tinta conductora de la electricidad, que se puede elaborar, por ejemplo, mediante procedimientos de chorro de tinta.

Son ejemplos de los campos de aplicación esmaltes, revestimientos y pinturas composiciones que pueden impregnar o humectar convenientemente, por ejemplo, materiales porosos en estado no reticulado, y proporcionan materiales altamente cohesivos a consecuencia de la reacción de reticulación.

Características similares son significativas para pegamentos que deberían presentar una cohesión elevada y, sin embargo, deben humectar ligeramente las superficies de los materiales a pegar. Otra aplicación en el sector del pegado es, por ejemplo, una unión requerida temporalmente, a deshacer de nuevo a continuación, como se puede presentar en diversos procesos de producción, por ejemplo en la construcción de automóviles o en la construcción de máquinas. Otra aplicación concebible es el pegado de componentes que tienen una alta probabilidad de recambio debido al período de vida del producto total y, por lo tanto, deberían ser desmontables de nuevo del modo más sencillo y exento de residuos posible. Un ejemplo de tal aplicación es el pegado de lunas delanteras de automóviles.

Un ejemplo especial para pegamentos o masas de sellado es el empleo en envases de productos alimenticios, que se pueden desprender, o bien abrir automáticamente en el caso de calentamiento, a modo de ejemplo en un microondas.

Un ejemplo de aplicaciones en el sector de la prototipación rápida para los materiales reticulantes y desrreticulantes aquí descritos se pueden encontrar en el sector FDM (Fused Deposition Modeling), o en la impresión 3D mediante procedimientos de inyección de tinta con fusiones de baja viscosidad.

15 Ejemplos

Los pesos moleculares en media ponderal de los polímeros se determinaron por medio de GPC (cromatografía de permeación en gel). Las medidas se llevaron a cabo con un PL-GPC 50 Plus de la firma Polymer Laboratories Inc. a 30 °C en tetrahidrofurano (THF) frente a una serie de patrones de poliestireno (aproximadamente 200 a $1 \cdot 10^6$ g/mol).

Los análisis por NMR se realizaron en un espectrómetro Bruker AM 400 MHz.

Los análisis por ESI-MS se efectuaron en un espectrómetro de masas LXQ (ThermoFisher Scientific, San Jose, CA, USA), equipado con una fuente de ionización por electro spray apoyada por atomizador. El instrumento se calibró en el intervalo m/z 195-1822 bajo empleo de un patrón de cafeína, Met-Arg-Phe-Ala acetato (MRFA) y una mezcla de fosfacenos fluorados (Ultramark 1621) (todos de Aldrich). Se ajustaron una tensión de spray constante de 4,5 kV y una tasa de flujo de gas de barrido adimensional de 2, y una tasa de flujo de gas de envoltura adimensional de 12. La tensión capilar del tubo, tensión de compensación de cristal, y la temperatura capilar se ajustaron respectivamente a 60 V, 110 V y 275°C. El LXQ se accionó con un sistema HPLC 1200 (Agilent, Santa Clara, CA, USA) constituido por un desgasificador (G1322A), una bomba binaria (G1312A) y un automuestreador (G1367B), seguidos de un espacio de columna termostatazido (G1316A). La separación se llevó a cabo en dos columnas de exclusión por tamaños (Varian/Polymer Labs, Mesopore 250 x 4.6mm, diámetro de partícula 3 μ m) con columna previa (Mesopore 50 x 4.6mm) a 30°C. Se empleó THF con una tasa de flujo de 0,30 mL \cdot min⁻¹ como eluyente. El espectrómetro de masas se acopló con la columna paralelamente a un detector RI (G1362A mit SS420x A/D) en una estructura descrita previamente. Se hicieron pasar 0,27 mL \cdot min⁻¹ de eluyente a través del detector RI y se introdujeron 30 μ L \cdot min⁻¹, en la fuente de electro spray bajo adición de una disolución 100 μ M de yoduro sódico en metanol a 20 μ L a través de una bomba de inyección de HPLC (Teledyne ISCO, modelo 100DM). Se añadieron al sistema GPC 20 μ L de una disolución de polímero con una concentración de aproximadamente 3 mg mL⁻¹.

Ejemplo 1: síntesis de metacrilatos de bis(bromo)polimetilo

Se disponen 50 equivalentes de metacrilato de metilo (MMA), 1 equivalente de 1,2-bis(bromoisobutiloxi)etano, 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 % (vol.) El oxígeno presente se elimina mediante paso de nitrógeno de 40 minutos. La mezcla se calienta a continuación a 50°C bajo nitrógeno en un baño de aceite. Tras 2 h de polimerización, ésta se interrumpe mediante enfriamiento en un baño de hielo y alimentación de oxígeno ambiental. El catalizador de cobre se elimina por medio de filtración a través de una columna corta, cargada con óxido de aluminio neutro. El poli(metacrilato de metilo) terminado en bromo (PMMA-Br₂) se precipita dos veces en hexano frío, entre tanto se disuelve en una pequeña cantidad de acetona. El peso molecular se determina por medio de GPC (THF): $M_n = 3500$ g \cdot mol⁻¹, $PDI = 1,2$.

Ejemplo 2: síntesis de metacrilato de bis(ciclopentadienil)-polimetilo:

Se disuelven 1 equivalente de PMMA-Br₂ de la etapa 1, 12 equivalentes de yoduro sódico, 4 equivalentes de tributilfosfano y 8 equivalentes de níqueloceno en un matraz de tres bocas de 50 ml, refrigerante de reflujo y embudo de goteo, bajo nitrógeno en tetrahidrofurano (THF) desecado, de modo que se forman 25 ml de una disolución 0,1 molar respecto al polímero. La disolución se agita 12 horas a temperatura ambiente, la disolución de reacción se purifica a continuación mediante cromatografía en columna a través de una columna corta, cargada con óxido de

aluminio básico. El poli(metacrilato de metilo) terminado en ciclopentadienilo (PMMA-Cp₂) se precipita dos veces en hexano frío. La funcionalización doble con grupos ciclopentadienilo, efectuada en más de un 95 %, se identifica por medio de ESI-MS. Los valores m/z son menores en aproximadamente 29,6 g mol⁻¹ frente a la medida del producto del ejemplo 1.

5 Ejemplo 3: síntesis del reticulante trifuncional

Etapa 1: se agita 12 h bajo reflujo una disolución de 1,64 g (10 mmoles) de hidrocloreto de 2-(clorometil)piridina (1), 2,46 g (15 mmoles) de fenilsulfonato sódico, 0,53 g (2 mmoles) de bromuro de tetrapropilamonio, 1,52 g (10 mmoles) de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) en 10 ml de acetonitrilo. A continuación se eliminan bajo vacío todos los componentes volátiles, como el disolvente, y se disuelve el residuo en poco cloruro de metileno. La disolución se agita con disolución de cloruro sódico, se seca sobre sulfato de magnesio, se filtra, y el disolvente se elimina en vacío. El producto crudo (2) se obtiene en cantidades cuantitativas como producto sólido blanco, y se emplea en la segunda etapa sin purificación adicional.

Etapa 2 (hidrocloreto de ácido 4-((piridin-2-carbonotioiltio)metil)benzoico) (3a): se agita una mezcla de 1,9 g (8,51 mmoles) de etapa 1 (2) y 0,78 g (24,3 mmoles) de azufre en 10 ml de tetrahidrofurano (THF) bajo empleo de un agitador magnético en un matraz esférico de 50 ml. Tras adición de 2,72 g (24,3 mmoles) de *tert*-butanolato potásico, la disolución se vuelve de color marrón oscuro. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 12 horas más. Además se añaden gota a gota lentamente 2,6 g (12,15 mmoles) de ácido 4-bromometilbenzoico en 10 ml de THF. La disolución se agita durante 5 horas más. La disolución se tiñe de rosa rojizo en este tiempo. La disolución se extrae en ácido clorhídrico diluido y se purifica con cloruro de metileno mediante agitación. El producto crudo (3) se purifica finalmente mediante extracción con acetona.

Etapa 3 (5): se disuelven 0,072 g (0,536 mmoles) de 1,1,1-tris(hidroximetil)propano (TMP, (4)), 0,118 g (0,402 mmoles) de 4-tosilato de 4-(dimetilamino)-piridinio (DPTS) y 0,025 g (0,201 mmoles) de dimetilaminopiridina (DMAP) en 10 ml de cloruro de metileno. Se disuelven en 3 ml de dimetilformamida (DMF) y se gotean lentamente a la disolución 0,581 g (2,01 mmoles) de producto de la etapa 2 (3). Tras agitación de 10 minutos se añaden 0,622 g (3,01 mmoles) de dicitclohexilcarbodiimida (DCC), disuelta en 2 ml de diclorometano. La disolución de reacción se agita durante la noche a temperatura ambiente. La disolución de producto se filtra, los componentes volátiles se eliminan en vacío, y el producto crudo (5) de la etapa 3 se purifica mediante cromatografía en columna a través de sílice con una mezcla de hexano y acetato de etilo (proporción volumétrica 6 a 4). El producto (5) se obtiene como material sólido rojo. La identificación de la síntesis exitosa del reticulante trifuncional esperado se efectuó por medio de espectroscopía de ¹H, o bien ¹³C-NMR, y mediante medidas ESI-MS. Estas últimas dieron por resultado un peso molecular medio de producto m/z_{exp} de 970,08 g·mol⁻¹. El peso molecular teórico del reticulante m/z_{theor} ascendía a 970,12 g·mol⁻¹.

Ejemplo 4: reticulación reversible

Etapa 1: reacción de reticulación: se mezclan PMMA-Cp₂ del ejemplo 2 y el reticulante trifuncional del ejemplo 3 en una proporción molar de 2 a 3, y se disuelven en cloroformo, de modo que se produce una disolución 0,05 molar respecto al polímero. Se añaden 1,5 equivalentes molares de ácido trifluoroacético (TFA) y la mezcla se agita 10 minutos a temperatura ambiente. El material sólido formado se analiza inmediatamente por medio de GPC. El disolvente se elimina a continuación en lo posible junto con reticulante excedente mediante decantación.

Etapa 2: disolución de los puntos de reticulación: el polímero reticulado de la etapa 1 se mezcla con tolueno y se agita 5 minutos. En este caso, la fase de tolueno permanece incolora. A continuación se calienta 5 minutos a más de 80°C. En este tiempo se puede observar como la fase de tolueno incolora se tiñe de rosa. La modificación de color se puede atribuir a la liberación del reticulante trifuncional. Éste es aislable a partir de la fase de tolueno e identificable mediante cromatografía en capa fina, o bien por medio de espectroscopía NRM. La disolución se analiza por medio de GPC.

Etapa 3: segunda reacción de reticulación: el tolueno de la etapa 2 se elimina en vacío, y el producto sólido remanente se disuelve en cloroformo. Que el material sólido se pueda disolver casi completamente es un claro indicio de que ha tenido lugar una desreticulación casi completa en la etapa 2. La reticulación se lleva a cabo análogamente a la primera reacción de reticulación en la etapa 1. La analítica del retículo se efectúa por medio de medida por GPC inmediata.

50 Los dibujos fig. 1 a 3

En la fig. 1 se representa la síntesis del reticulante del ejemplo 3 a modo de ejemplo para la mayor ilustración. Las denominaciones etapa 1 a 3 corresponden en este caso al ejemplo. Los números representados entre paréntesis se encuentran igualmente en el ejemplo. En el dibujo se encuentran además las siguientes abreviaturas:

DBU: 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno

5 (3): ácido (4-((piridin-2-carbonotioiltio)metil)benzoico

R.T.: temperatura ambiente

base: *tert*-butanolato

DCC: dicitclohexilcarbodiimida

DMAP: dimetilaminopiridina

10 DPTS: 4-tosilato de 4-(dimetilamino)-piridininio

DMF: dimetilformamida

DCM: diclorometano

Además se indican los siguientes compuestos: PhSO₂Na (fenilsulfinato sódico); Pr₄NBr

(cloruro de tetrapropilamonio); CH₃CN (acetonitrilo); S₈ (azufre); BrCH₂C₆H₅COOH (ácido 4-bromometilbenzoico)

15 En la fig. 2 se representa el espectro de ¹H-NMR del reticulante trifuncional (5) del ejemplo 3. Las letras sirven para la asignación de las señales a los respectivos protones del reticulante (5).

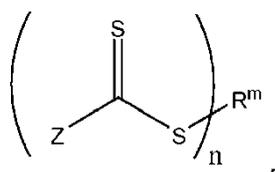
20 En la fig. 3 se encuentran las investigaciones por GPC respecto a los ensayos de reticulación, o bien el eluograma de GPC de PMMA-Cp₂ del ejemplo 2, así como del reticulante trifuncional del ejemplo 3, etapa 3. Además se representan los ensayos de reticulación/desreticulación del ejemplo 4 – etapa 1 (enlace), etapa 2 (desenlace) y etapa 3 (reenlace). Estos eluogramas muestran la disolución reversible eficiente del retículo y la nueva reticulación del sistema.

REIVINDICACIONES

5 1.- Formulaci3n reticulable de manera reversible, caracterizada por que la formulaci3n es reticulable por medio de una reacci3n Diels-Alder o hetero Diels-Alder a temperatura ambiente, y la reticulaci3n se puede hacer reversible de nuevo en al menos un 50 % a una temperatura m1s elevada (determinada seg1n los m1todos de an1lisis citados en la descripci3n), 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 al menos uno de ambos componentes A o B presenta m1s de dos funcionalidades, por que al menos uno de los componentes A o B se presenta como pol1mero, y por que en el caso del dien3filo se trata de un compuesto con un doble enlace carbono-azufre.

10 2.- Formulaci3n seg1n la reivindicaci3n 1, caracterizada por que en el caso del dien3filo se trata de un diti33ster.

3.- Formulaci3n seg1n la reivindicaci3n 2, caracterizada por que en el caso del dien3filo se trata de un compuesto con la estructura



15 trat1ndose en el caso de Z de un grupo electroattractor, trat1ndose en el caso de R^m de un grupo org1nico multienlazante o de un pol1mero, y trat1ndose en el caso de n de un n1mero entre 2 y 4.

4.- Formulaci3n seg1n la reivindicaci3n 3, caracterizada por que, en el caso del grupo Z, se trata de un grupo 2-piridilo, y en el caso de n se trata de un n1mero entero entre 2 y 4.

20 5.- Formulaci3n seg1n la reivindicaci3n 1, caracterizada 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 puede tratar de pol1meros iguales o diferentes.

6.- Formulaci3n seg1n la reivindicaci3n 1, caracterizado por que al menos uno de ambos componentes A o B presenta al menos tres funcionalidades.

25 7.- Formulaci3n seg1n al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, 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.

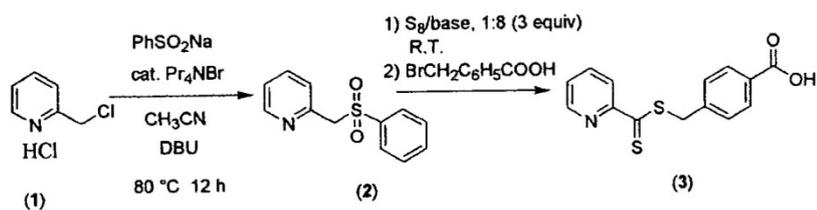
30 8.- Formulaci3n seg1n al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que, en el caso del componente B, se trata de un pol1mero producido por medio de ATRP, bifuncional, y por que la funcionalizaci3n con el grupo dieno se efect1a mediante substituci3n de 1tomos de hal3geno terminales.

35 9.- Formulaci3n seg1n al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que, en el caso del componente A, se trata de un compuesto org1nico de bajo peso molecular con 3 o 4 grupos diti33ster seg1n la reivindicaci3n 3, y por que, en el caso del grupo Z, se trata de un grupo 2-piridilo, un grupo fosforilo o un grupo sulfonilo.

40 10.- Procedimiento para la reticulaci3n reversible, caracterizado por que una formulaci3n constituida por al menos dos componentes A y B diferentes se reticula por medio de una reacci3n Diels-Alder, o bien hetero Diels-Alder a temperatura ambiente, y a una temperatura m1s elevada se disuelven al menos un 50 % (determinado seg1n los m1todos de an1lisis citados en la descripci3n) de los puntos de reticulaci3n por medio de una reacci3n retro Diels-Alder o retro-hetero-Diels-Alder, y por que, en el caso del componente A, se trata de un compuesto con un doble enlace carbono-azufre.

- 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que, a una temperatura por encima de 80°C, preferentemente en el intervalo de 5 min, al menos un 90 % de la formulación es nuevamente soluble en un disolvente apropiado para la formulación antes de la reticulación.
- 5 12.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 10 u 11, caracterizado por que, en el caso de los componentes A y/o B, se trata de polímeros según la reivindicación 7.
- 13.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado por que la reticulación tras el mezclado de los componentes A y B se efectúa en el intervalo de 2 min.
- 14.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizado por que la reticulación tras el mezclado de los componentes A y B se efectúa con un catalizador de reticulación en el intervalo de 2 minutos.
- 10 15.- Empleo de una formulación según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9 en pegamentos, masas de sellado, masas de moldeo, esmaltes, pinturas, revestimientos, tintas o materiales compuestos.

Etapas 1 y 2



Etapa 3

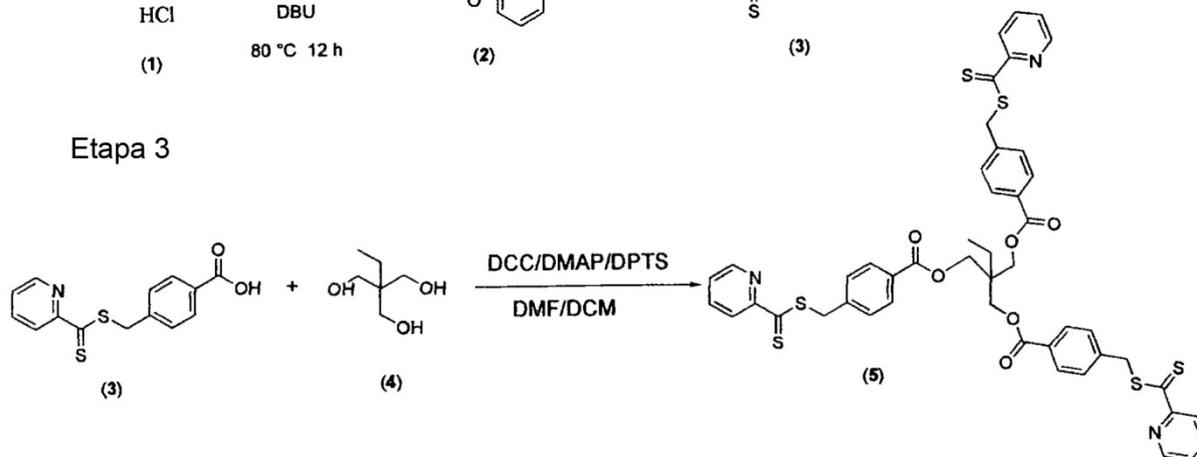


Fig. 1

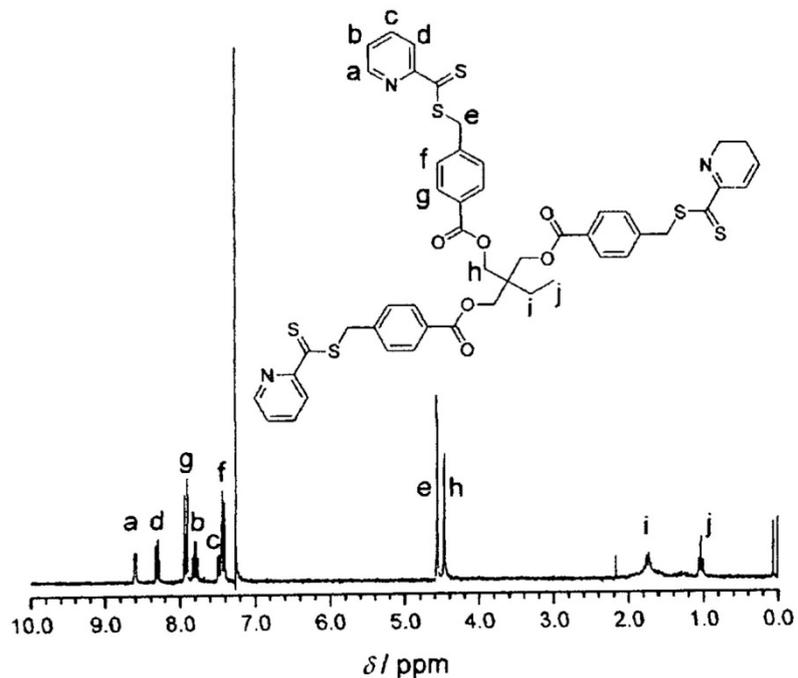


Fig. 2

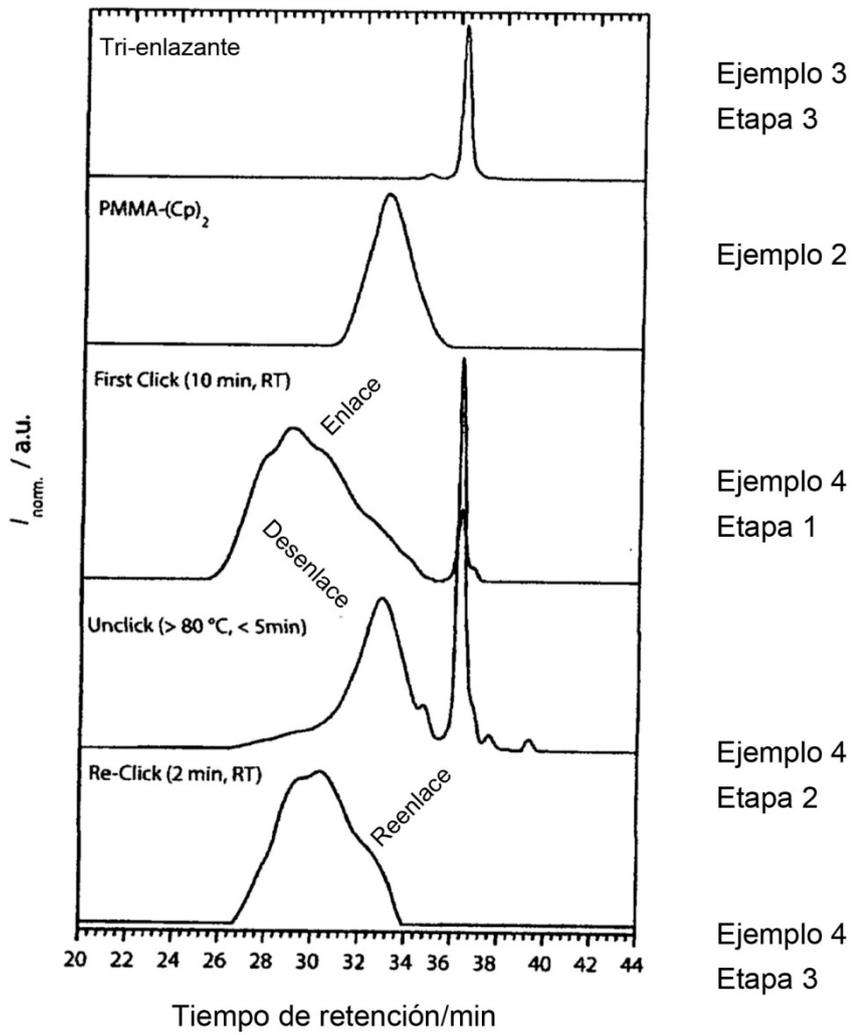


Fig. 3