

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 942**

51 Int. Cl.:

C08J 3/24 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C09J 133/14 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.09.2012 PCT/EP2012/069292**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.05.2013 WO13072121**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.09.2012 E 12769402 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 2780402**

54 Título: **Procedimiento para la producción de masas adhesivas de poliacrilato cohesivas con estrecha distribución de masa molar**

30 Prioridad:

16.11.2011 DE 102011086503

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

14.11.2017

73 Titular/es:

**TESA SE (100.0%)
Hugo-Kirchberg-Strasse 1
22848 Norderstedt, DE**

72 Inventor/es:

PRENZEL, ALEXANDER

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 641 942 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

Procedimiento para la producción de masas adhesivas de poliacrilato cohesivas con estrecha distribución de masa molar

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el aumento del peso molecular de poliacrilatos con estrecha distribución de masa molar para masas adhesivas de contacto.

10 Para las aplicaciones industriales de cinta adhesiva de contacto, se emplean con mucha frecuencia masas adhesivas de contacto de poliacrilato. Los poliacrilatos tienen diversas ventajas frente a otros elastómeros. Son muy estables frente a la luz UV, el oxígeno y el ozono. Las masas adhesivas de caucho naturales y sintéticas contienen en la mayoría de los casos dobles enlaces que hacen que estas masas adhesivas sean estables frente a las influencias ambientales mencionadas anteriormente. Una ventaja adicional de los poliacrilatos es su transparencia y su capacidad de uso en un intervalo de temperatura relativamente amplio.

15 Las masas adhesivas de contacto de poliacrilato se producen por regla general en disolución mediante una polimerización por radicales libres. Los poliacrilatos se recubren en general en disolución a través de una rasqueta sobre el material de soporte correspondiente y, a continuación, se seca. Para aumentar la cohesión, por regla general, se reticula el polímero. El curado transcurre térmicamente, mediante reticulación UV (radiación ultravioleta) o mediante curado por ES (ES: radiación electrónica). El proceso descrito es relativamente caro y ecológicamente preocupante, dado que el disolvente no se recicla por regla general y un alto consumo de disolventes orgánicos significa una alta contaminación medioambiental.

20 Además, es muy difícil producir sin burbujas cintas adhesivas de contacto con alta aplicación de masa.

25 Mediante un proceso de fusión en caliente (proceso *hotmelt*) se ofrece un procedimiento alternativo que ofrece mejoras claras con respecto a los problemas mencionados anteriormente. En este caso, el adhesivo de contacto se aplica en la masa fundida sobre el material de soporte.

30 Esta nueva técnica está relacionada en cambio también con limitaciones. Antes del recubrimiento se extrae el disolvente de la masa adhesiva de contacto en una extrusora de secado. El proceso de secado está relacionado con una temperatura relativamente alta y acción de cizalladura, de modo que se dañan considerablemente las masas adhesivas de contacto de poliacrilato de peso molecular especialmente alto. La masa adhesiva de contacto de acrilato gelifica o el porcentaje de bajo peso molecular se enriquece considerablemente por degradación del peso molecular. Ambos efectos son indeseados, dado que son desventajosos para la aplicación. La masa adhesiva, o bien ya no puede no recubrirse o bien se modifican las propiedades técnicas adhesivas de la masa adhesiva de contacto, dado que, por ejemplo al actuar una fuerza de cizalladura sobre la masa adhesiva, los porcentajes de bajo peso molecular actúan como lubricante y, de este modo, llevan a un fallo prematuro de la masa adhesiva.

40 Una solución para evitar estas desventajas la ofrecen las masas adhesivas de poliacrilato con bajo peso molecular medio y estrecha distribución de peso molecular. En este caso, se reduce considerablemente el porcentaje de moléculas de bajo peso molecular y alto peso molecular en el polímero mediante el proceso de polimerización.

45 Mediante la pérdida de los porcentajes de alto peso molecular se reduce la viscosidad de flujo, y la masa muestra una menor tendencia a la gelificación. Mediante la reducción del porcentaje de bajo peso molecular, se reduce el número de los oligómeros que reducen la resistencia a la cizalladura de la masa adhesiva de contacto.

50 Para la producción de masas adhesivas de contacto de bajo peso molecular son adecuados distintos métodos de polimerización. El estado de la técnica es el uso de reguladores, tales como por ejemplo de alcoholes o tioles. Estos reguladores reducen el peso molecular, pero amplían la distribución de peso molecular.

55 Como un método de polimerización controlada adicional se emplea la polimerización radicalica por transferencia de átomos ATRP, empleándose como iniciador preferentemente haluros secundarios o terciarios monofuncionales o difuncionales y para la abstracción del/de los haluro(s) determinados complejos metálicos. En general, los catalizadores de metal empleados influyen negativamente sin embargo, como efecto secundario, en el envejecimiento de las masas adhesivas de contacto (gelificación, transesterificación). Además, la mayoría de los catalizadores de metal son venenosos, destiñen la masa adhesiva y solo pueden retirarse del polímero mediante precipitaciones costosas.

60 Otros procedimientos de polimerización por radicales controlados usan como iniciador, por ejemplo, un compuesto de fórmula R^*R^*N-O-X , en la que X representa una especie de radicales libres, que puede polimerizar monómeros insaturados, compuestos de radicales muy especiales, tales como, por ejemplo, nitroxidos que contienen fósforo o nitroxilos especiales, que son a base de imidazolidina, morfolineno, piperazinonas o piperazindionas. En general, las reacciones presentan en cambio bajas tasas de conversión, en particular en el caso de la polimerización de acrilatos, que lleva solo a muy bajos rendimientos y pesos moleculares, y/o se necesitan temperaturas más altas para desplazar el equilibrio entre la especie radical "dormida" y la activa hacia el lado de la activa y para aumentar

por lo tanto la velocidad de reacción neta. La elección de los disolventes está por lo tanto más bien limitada a los disolventes de alto punto de ebullición. Un procedimiento adecuado para la producción de polímeros de distribución estrecha es el denominado proceso RAFT (transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (*Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer*)), que se describe por ejemplo en los documentos WO 98/01478 A1 y WO 99/31144 A1. El proceso allí descrito no es adecuado sin más para la producción de masas adhesivas de contacto, dado que las conversiones alcanzadas son muy bajas y el peso molecular medio de los polímeros producidos son demasiado bajas para las masas adhesivas de contacto, en particular a base de acrilato. Los polímeros generados de esta manera no pueden emplearse por lo tanto como masas adhesivas de contacto de acrilato.

Perfeccionamientos de este proceso mediante la introducción de tioésteres o tritiocarbonatos son objeto de investigación. Así, el documento EP 1 626 994 A1 describe reguladores de RAFT mejorados, con los que podían producirse masas adhesivas de contacto de poliacrilato para recubrimientos *hotmelt*. El proceso RAFT presenta claras ventajas frente a la ATRP y la polimerización controlada por nitroxilo, dado que no ha de tenerse en cuenta ninguna disminución de la velocidad de reacción, no deben emplearse catalizadores caros y en parte inestables y los reguladores de RAFT pueden emplearse de forma más universal.

No obstante, en general, las masas adhesivas de contacto de acrilato obtenidas por medio de reactivos de RAFT que contienen azufre de este tipo, presentan desventajas para muchos campos de aplicación. Los polímeros producidos con reguladores de RAFT, en particular las masas adhesivas (de contacto), si bien presentan estructuras poliméricas y polidispersidades muy definidas y por lo tanto pueden ajustarse muy adecuadamente en cuanto a sus propiedades técnicas adhesivas. Las masas molares de los polímeros que pueden obtenerse de esta manera están limitadas debido a los procedimientos, de modo que los poliacrilatos producidos no presentan por regla general la cohesión necesaria para las masas adhesivas (de contacto). Rzayev y Penelle han tratado el problema de conseguir masas molares con una estrecha distribución de masa molar y muestran que, si bien este resultado puede conseguirse por medio de polimerización RAFT a muy altas presiones (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 1691), sin embargo, en este caso la difícil la viabilidad práctica y el proceso es claramente más caro. Zhang *et al.* han desarrollado un procedimiento en el que en ausencia de un iniciador de radicales, la polimerización se inicia exclusivamente de manera térmica, sin embargo, la velocidad de reacción es muy baja debido a la baja concentración de radicales, mediante lo cual se consiguen altas conversiones solo después de días (*Polymer* 2006, 47, 6970).

El tratado "Synthesis of Comb Polymers via Grafting-Onto Macromolecules Bearing Pendant Diene Groups via hetero-Diels-Alder-RAFT Click Concept" (Bousquet, Barner-Kowollik, Stenzel; *Journal of Polymer Science Parte A: Polymer Chemistry*, 48, n.º 8 (2010), páginas 1773 - 1781) describe el uso de reacciones de Diels-Alder para la síntesis de polímeros de peine. Las masas adhesivas de contacto no se mencionan en el mismo, en particular tampoco se da indicación alguna para la producción de masas adhesivas de contacto esencialmente no destañadas.

Las reacciones de Diels-Alder junto con las masas adhesivas las describe por ejemplo el documento WO 2011/101175, concretamente una formulación que puede separarse por medio de reacción de Diels-Alder o hetero-Diels-Alder, que contiene un componente con dos dobles enlaces dienófilos así como un compuesto con dos funcionalidades dieno, siendo al menos uno de estos componentes un polímero; la formulación puede usarse, entre otras cosas, como adhesivo.

Si bien la cohesión puede ajustarse a continuación a través de la reticulación, sin embargo son necesarios precisamente para los procesos *hotmelt*, procedimientos de reticulación especiales, tal como se describe en los documentos DE 10 2004 044 086 A1, US 2003/0 068 492 A1 y EP 1 978 069 A1, y la red covalente o coordinativa generada mediante la reticulación repercute de otra manera en las propiedades de la masa adhesiva como un aumento de las masas molares. Las altas concentraciones de agente reticulante albergan el riesgo de la gelificación en el proceso *hotmelt* y/o el riesgo de la sobrerreticulación.

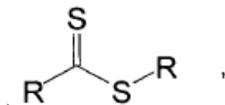
Por lo tanto, es objetivo de la invención, proporcionar un procedimiento de polimerización con el que pueden producirse poliacrilatos con estrecha distribución de peso molecular pero, no obstante, masas molares relativamente altas; de modo que las masas adhesivas de poliacrilato resultantes de esto y las cintas adhesivas que se componen de estas masas adhesivas de poliacrilato presentan una cohesión suficiente.

Se encontró sorprendentemente que mediante la combinación de un proceso RAFT con posterior reacción de los polímeros con compuestos de dienilo, en particular con compuestos de bisdienilo, se obtuvieron sistemas de masas adhesivas de contacto de poliacrilato de estrecha distribución, que presentan una cohesión elevada y, opcionalmente tras la aditivación adecuada, pueden emplearse de manera excelente como masas adhesivas, en particular como masas adhesivas de contacto.

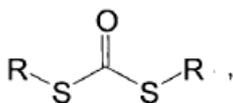
La invención se refiere por lo tanto a un procedimiento para la producción de masas adhesivas de contacto a base de acrilato, en el que se producen polímeros a base de acrilato, en el que en primer lugar se lleva a cabo una reacción de polimerización por radicales controlada de un recipiente de reacción que comprende al menos un monómero a base de acrilato, es decir, de un monómero a base de acrilato o de una mezcla monomérica que contiene al menos un monómero a base de acrilato, en cada caso habitualmente en presencia de disolventes, en

presencia de al menos una sustancia reguladora con un grupo funcional S-C=X, en el que X = S, O o N, en el que la sustancia reguladora se selecciona del grupo que comprende

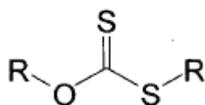
5 ditiocarbonatos, es decir, compuestos de estructura general



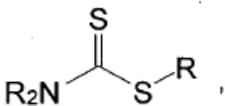
ditiocarbonatos, en concreto tanto ditiocarbonatos S,S'-sustituídos, es decir, compuestos de estructura general



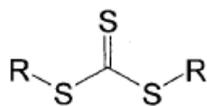
10 como también xantatos (ditiocarbonatos O,S-sustituídos), es decir, compuestos de estructura general



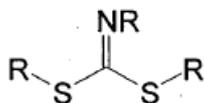
15 ditiocarbamatos, es decir, compuestos de estructura general



20 tritioarbonatos, es decir, compuestos de estructura general

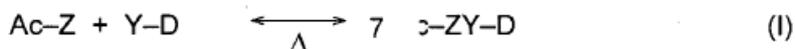


25 e imido-ditio-carbonatos, es decir, compuestos de estructura general



30 en las que R anteriormente, se selecciona en general e independientemente entre sí de restos orgánicos o dado el caso también restos inorgánicos (los miembros del grupo mencionado de sustancias reguladoras se designan en el contexto de este documento también "reguladores de RAFT" o reguladores de polimerización).

35 A este respecto, la pluralidad de moléculas de sustancia reguladora, en particular se incorporan prácticamente todas las moléculas de sustancia reguladora, de tal manera que las cadenas poliméricas generadas, de tal manera que la cadena polimérica respectiva presenta al menos un grupo funcional de un regulador incorporado en la misma. De acuerdo con la invención, los polímeros obtenidos de esta manera se ponen en contacto con un compuesto químico que comprende al menos dos elementos constructivos ("elementos constructivos de dieno"), que presentan en cada caso dos dobles enlaces conjugados. En adelante, los compuestos químicos que comprenden un elemento constructivo de dieno se designan también "compuesto de dienilo" y los compuestos químicos que comprenden al menos dos elementos constructivos de dieno se designan también "compuesto de bisdienilo". Entre los dobles enlaces conjugados de los dos elementos constructivos de dieno de una molécula de bisdienilo y en cada caso un doble enlace C=X del grupo funcional S-C=X de en cada caso una cadena polimérica se provocan de acuerdo con la invención reacciones de hetero-Diels-Alder, de modo que al menos dos cadenas poliméricas se enlazan por medio del compuesto de dienilo, de acuerdo con el esquema general de cada enlace



Si el elemento constructivo estructural D del compuesto de dienilo se selecciona como cadena más larga, pueden provocarse de esta manera así mismo aumentos de masa molar. De este modo, por ejemplo también D puede ser una cadena de poliacrilato, o pueden generarse copolímeros de bloque de forma P(A)-P(B), cuando D se diferencia de Ac. Mediante otra elección de D, por ejemplo como resto de cadena corta o resto no polimérico, pueden diseñarse moléculas adicionales, por ejemplo enlazarse grupos funcionales al poliacrilato Ac.

Con el término "recipiente de reacción" se designan en el contexto de este documento las sustancias de partida empleadas para la polimerización, esto puede ser según las circunstancias un monómero (para la producción de homopolímeros) o una mezcla monomérica (para la producción de copolímeros). Además, para la polimerización pueden añadirse opcionalmente aditivos adicionales (tales como iniciadores, reguladores y similares), en el caso de una polimerización en disolvente o una polimerización en dispersión adicionalmente el o los disolventes o el o los agentes de dispersión.

En este caso y en adelante, los elementos constructivos que comprenden al menos dos dobles enlaces conjugados se denominan también "elementos constructivos de dieno" y el compuesto químico que comprende al menos un elemento constructivo de dieno se denomina "compuesto de dienilo", los compuestos que comprenden al menos dos elementos constructivos de dieno se denominan también "compuesto de bisdienilo", no descartándose la denominación como "dienilo" o como "bisdienilo", de modo que opcionalmente también pueden estar presentes más de uno o dos elementos constructivos de dieno en la molécula respectiva, de modo que en el contexto de este documento estarán comprendidos también compuestos de multidienilo de la designación compuesto de dienilo o compuesto de bisdienilo, siempre que no esté representado concretamente de otro modo. De manera correspondiente, se abarcan compuestos de bisdienilo por la designación "compuesto de dienilo", siempre que no se designe lo contrario. La designación "compuestos de (bis)dienilo" comprende de manera correspondiente compuestos de dienilo de todo tipo con especial preferencia de los compuestos de bisdienilo.

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 similar, entonces no quiere decirse la molécula individual, sino el tipo de este compuesto químico o sustancia química, es decir, el grupo respectivo de moléculas idénticas. Siempre que quiera mencionarse 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). Por consiguiente, la expresión "varios compuestos químicos" (por ejemplo también varios monómeros, varios reguladores, etc.) significa varios grupos de moléculas idénticas en cada caso (por ejemplo "varios monómeros" significa varios grupos de moléculas de monómero idénticas en cada caso en el grupo respectivo, diferenciándose las moléculas de monómero entre los grupos respectivos; "varios reguladores" varios grupos de moléculas de regulador idénticas en cada caso en el grupo respectivo, diferenciándose las moléculas de regulador entre los grupos respectivos; etc.). Si, por el contrario, se habla de un grupo funcional, quiere expresarse por lo tanto, siempre que no esté representado en detalle otra cosa, el grupo funcional individual.

El procedimiento de acuerdo con la invención permite la producción de polímeros de acrilato completamente definidos, que pueden emplearse adicionalmente de manera excelente como masas adhesivas, en particular como masas adhesivas de contacto, o procesarse adicionalmente para dar las mismas.

Por la expresión "masa adhesiva de contacto" (PSA; en inglés: "*pressure sensitive adhesives*") se entienden tal como habitualmente, aquellas masas poliméricas, viscoelásticas que, opcionalmente mediante aditivación adecuada con componentes adicionales, tal como por ejemplo resinas adhesivas, a la temperatura de aplicación (siempre que no se defina lo contrario, a temperatura ambiente) son continuamente pegajosas y permanentemente adhesivas y se adhieren en una pluralidad de superficies al contacto, en particular se adhieren de inmediato (presentan la denominada "pegajosidad" [también denominada adhesividad o adhesividad de agarre]). Estas pueden, ya a la temperatura de aplicación, sin una activación mediante disolvente o mediante calor, opcionalmente bajo la influencia de una presión más o menos alta, humedecer suficientemente un sustrato que va a pegarse, para que entre la masa y el sustrato puedan formarse interacciones suficientes para la adherencia.

En la reacción de hetero-Diels-Alder que tiene lugar a este respecto entre el grupo funcional (Z) del regulador de RAFT y el componente de dieno (Y) se trata de una reacción de equilibrio (véase la ecuación (I) anteriormente y (II) a continuación). En las ecuaciones (I) y (II), las abreviaturas Ac representan poliacrilato, ZY representa el aducto de hetero-Diels-Alder entre el dieno y el resto de regulador de RAFT y D representa el elemento constructivo estructural del dienilo YD o del bisdienilo Y-D-Y.



Un aumento de la temperatura favorece la reacción de retro-hetero-Diels-Alder, mediante lo cual se desplaza el equilibrio hacia el lado izquierdo de la ecuación de reacción y las cadenas ya formadas eventualmente Ac-ZY-D-YZ-Ac se descomponen ya en fragmentos más cortos. La adición del compuesto de bisdienilo puede tener lugar en el caso de un proceso de *hotmelt* aún en disolución antes de la eliminación del disolvente o en la masa fundida, dado que a las altas temperaturas, que se necesitan para el transporte, el procesamiento y el recubrimiento del polímero libre de disolvente, el equilibrio se encuentra en el lado de los eductos, la cohesión permanece baja y por lo tanto no se perturba la procesabilidad adicional. Las cadenas de poliacrilato cortas presentan una baja viscosidad en fundido, mediante lo cual no resulta ningún problema y ninguna diferencia esencial con respecto al modo de proceder sin la presencia del compuesto de bisdienilo en el procesamiento en fundido. En cuanto la masa fundida se enfría, el equilibrio se desplaza hacia el lado de los aductos de hetero-Diels-Alder. El aumento que resulta de ello de las masas molares de los poliacrilatos (por regla general se trata de pesos moleculares que son más del doble de altos que los de los polímeros de partida) lleva a poliacrilatos con una cohesión claramente aumentada.

En particular, de manera ventajosa, el compuesto de bisdienilo se selecciona de tal manera que al menos dos de los elementos constructivos de dieno presentes están dispuestos de forma terminal, de modo que en el caso del compuesto de bisdienilo se trata de un compuesto de α,ω -bisdienilo. Dado que debido al procedimiento, los restos incorporados en los polímeros de los reguladores de RAFT están dispuestos así mismo de forma terminal, de esta manera pueden enlazarse linealmente entre sí dos cadenas poliméricas a través de un compuesto de α,ω -bisdienilo.

Si el elemento constructivo estructural D del compuesto de bisdienilo se selecciona de cadena corta (D puede suprimirse a este respecto por completo, cuando los dos elementos constructivos de dieno limitan directamente entre sí), de modo que con esta reacción puede provocarse casi una duplicación del peso molecular de las macromoléculas de poliacrilato.

En otra forma de realización preferida de la invención, para el resto D en la ecuación (I) se selecciona un elemento constructivo polimérico, de modo que pueden producirse copolímeros tribloque A-B-A (los bloques poliméricos del tipo A proceden a este respecto de los poliacrilatos Ac que pueden obtenerse mediante la reacción de RAFT y los bloques poliméricos del tipo B del elemento constructivo polimérico D del compuesto de bisdienilo). En este sentido, D puede seleccionarse ventajosamente del grupo de los poliestirenos, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, siliconas, poliuretanos, poliésteres, poliamidas, policarbonatos, poli(met)acrilatos, cauchos naturales y sintéticos, siendo esta enumeración solo a modo de ejemplo y no limitativa.

En un perfeccionamiento del procedimiento de acuerdo con la invención, el compuesto de bisdienilo presenta más de dos elementos constructivos de dieno. En función de la estructura del elemento constructivo estructural de un compuesto de bisdienilo de este tipo, todos los elementos constructivos de dieno pueden estar previstos de forma terminal en ramas de polímero. Los compuestos de este tipo son adecuados de manera excelente mediante un número correspondiente de reacciones de hetero-Diels-Alder con, correspondientemente, muchas macromoléculas de poliacrilato para la estructura de polímero en forma de estrella. Mediante los compuestos de bisdienilo con dos elementos constructivos de dieno terminales y uno o varios elementos constructivos de dieno, que sobresalen del elemento constructivo estructural, pueden generarse polímeros de peine. Mediante la elección y la posición de los elementos constructivos de dieno así como del carácter del elemento constructivo estructural del compuesto de bisdienilo, pueden generarse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, una pluralidad de polímeros ramificados de diferente estructura y diferentes pesos moleculares, que pueden atribuirse a las macromoléculas de poliacrilato que pueden obtenerse por medio del procedimiento RAFT.

Son objeto de la invención además las masas adhesivas de contacto que pueden obtenerse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención. Los productos resultantes de la reacción de hetero-Diels-Alder con el compuesto de dienilo presentarán en cada caso al menos un elemento constructivo de ciclo-1-X-hex-3-eno en las cadenas poliméricas, con X = S, O y/o N. Mediante la reacción con los compuestos de bisdienilo, los polímeros obtenidos, en particular las masas adhesivas o masas adhesivas de contacto, presentan al menos dos elementos constructivos de ciclo-1-X-hex-3-eno en las cadenas poliméricas. Los elementos constructivos parciales de hex-3-eno pueden estar sustituidos opcionalmente también con heteroátomos (en función de los elementos constructivos de dieno empleados en los compuestos de bisdienilo). Además, son objeto de la invención por lo tanto masas adhesivas de contacto que comprenden polímeros a base de acrilato, que contienen al menos uno, preferentemente al menos dos elementos constructivos de ciclo-1-X-hex-3-eno con X = S, O o N en las cadenas poliméricas, en particular aquellas masas adhesivas de contacto que comprenden polímeros de este tipo que pueden obtenerse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

Mediante el aumento de la masa molar por medio de reacción de hetero-Diels-Alder, la cohesión del polímero obtenido puede aumentarse de manera ventajosa, no produciéndose una disminución simultánea de la adhesión, tal como se da en el caso del aumento de la cohesión mediante el uso de reticulantes. Para los polímeros en forma de estrella representados de manera correspondiente, en particular mediante el uso de compuestos de multidienilo correspondientes, se establece incluso una adhesión elevada, dado que estos polímeros presentan un mayor número de extremos de cadena libres. En el caso de los polímeros en forma de estrella muy ramificados, tiene lugar en parte, de nuevo, una disminución de la cohesión (relativa), de modo que a través de la elección del grado de

reticulación puede ajustarse también la cohesión real del producto final. De este modo pueden ajustarse de manera ventajosa las propiedades de producto.

Descripción detallada de la invención

5 La polimerización se inicia ventajosamente mediante uno o varios iniciadores de radicales. Como iniciadores de radicales para la polimerización son adecuados iniciadores que se descomponen en particular térmicamente, especialmente iniciadores azo o peroxo formadores de radicales. El o los iniciadores se añaden preferentemente antes de y/o en el transcurso de la polimerización. Se prefiere una iniciación múltiple, en la que tiene lugar una primera adición de iniciador antes de o al comienzo de la polimerización y en la que en el transcurso de la polimerización tiene lugar al menos una adición de iniciador adicional; teniendo lugar de manera ventajosa la adición de iniciadores adicionales en al menos dos etapas de procedimiento. A este respecto, en cada etapa de adición del iniciador empleado en primer lugar, puede emplearse un iniciador ya empleado previamente u otro iniciador. En principio son adecuados todos los iniciadores habituales conocidos para los acrilatos.

15 Ejemplos de fuentes de radicales son peróxidos, hidroperóxidos y compuestos azo, como algunos ejemplos no exclusivos de iniciadores de radicales típicos se mencionan en este caso peroxodisulfato de potasio, peróxido de dibenzoílo, hidroperóxido de cumeno, peróxido de ciclohexanona, peróxido de di-*terc*-butilo, azo-bis-(isobutironitrilo), peróxido de ciclohexilsulfonilacetilo, percarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de bis(4-*terc*-butilciclohexilo) (Perkadox[®] 16 de la empresa Akzo Nobel), peroctoato de *terc*-butilo, benzpinacol. En una interpretación muy preferida se usan como iniciadores de radicales 2,2'-azo-bis-(2- metilbutironitrilo) (Vazo 67[®] de la empresa DuPont) y/o 1,1'-azo-bis-(ácido ciclohexanocarboxílico-nitrilo) (Vazo 88[®] de la empresa DuPont).

25 Además, pueden usarse también fuentes de radicales que solo se liberan bajo irradiación con luz UV.

30 Para la iniciación de la polimerización es esencial para los iniciadores que se descomponen térmicamente, la introducción de calor. La polimerización para los iniciadores que se descomponen térmicamente puede iniciarse en particular mediante calentamiento hasta 50 a 160 °C, en función del tipo de iniciador. Para el uso de iniciadores UV se irradia con luz UV de la longitud de onda adecuada. Esta reacción puede llevarse a cabo en particular en un intervalo de temperatura de 0 °C a 150 °C.

35 En un desarrollo ventajoso del procedimiento la polimerización, en particular con iniciación mediante al menos un iniciador de radicales, se lleva a cabo con al menos un ditioéster o un tritiocarbonato como regulador de polimerización. En una variante preferida del procedimiento de la invención se emplean como reguladores de RAFT compuestos de la siguiente fórmula estructural general



40 seleccionándose Q y R¹ independientemente entre sí y siendo Q preferentemente un resto de uno de los grupos a) a n) y R¹ preferentemente un resto de uno de los grupos a), c) a f) o h):

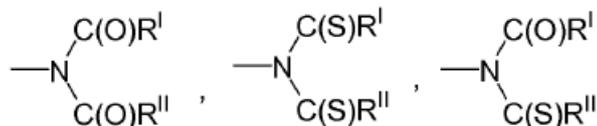
- 45 a) restos alquilo C₁ a C₁₈ ramificados y no ramificados, restos alqueno C₃ a C₁₈ ramificados y no ramificados, restos alquino C₃ a C₁₈ ramificados y no ramificados
 b) restos etenilo y etinilo
 c) restos arilo no condensados y condensados, especialmente restos arilo C₆ a C₁₈, en particular restos fenilo no sustituidos o sustituidos, restos bencilo no sustituidos o sustituidos
 d) restos heterocíclicos alifáticos, en particular restos cicloalquilo C₃ a C₁₂
 e) restos heterocíclicos aromáticos
 f) restos sustituidos del grupo a), en particular

- 50 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,

- 55 g) restos del grupo a) sustituidos, 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,

h) $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^I$, $-\text{NR}^I\text{R}^{\text{II}}$, $-\text{NH-C(O)-R}^I$, $-\text{NR}^I\text{-C(O)-R}^{\text{II}}$, $-\text{NH-C(S)-R}^I$, $-\text{NR}^I\text{-C(S)-R}^{\text{II}}$,



en los que R^I y R^{II} son restos del grupo a) a g) seleccionados independientemente entre sí

i) $-\text{S-R}^I$, $-\text{S-C(S)-R}^I$, en los que R^I es un resto seleccionado de uno de los grupos a) a g),

k) $-\text{O-R}^I$, $-\text{O-C(O)-R}^I$, en los que R^I es un resto seleccionado de uno de los grupos a) a g),

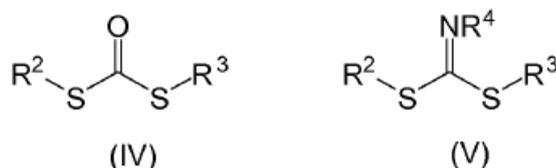
l) restos que contienen grupo fosfato, en particular $-\text{P(O)(OR}^{\text{III}})(\text{OR}^{\text{IV}})$, en el que R^{III} y R^{IV} son restos idénticos o seleccionados independientemente entre sí de los grupos a) a g),

m) restos hetero-alquilo C_2 a C_{18} con al menos un átomo de O y/o al menos un grupo NR^I en la cadena carbonada, siendo R^I un resto seleccionado de uno de los grupos a) a g),

n) hidrógeno.

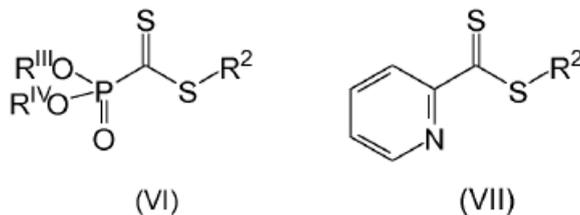
Las enumeraciones de sustituyentes mencionadas sirven solo como ejemplos de los grupos de compuestos respectivos y no pretenden ser completas.

Además, también son adecuados compuestos de los siguientes tipos



como reguladores de polimerización, seleccionándose R^2 , R^3 y R^4 independientemente entre sí de los grupos a) a m).

En un modo de proceder de acuerdo con la invención especialmente preferido, los siguientes compuestos se emplean como reguladores de polimerización, estando definidos R^2 , R^{III} y R^{IV} tal como anteriormente.



De manera muy ventajosa, la cantidad de los reguladores de RAFT se selecciona de tal manera que se emplean en total con un porcentaje en peso (total) del 0,001 % - 5 %, en particular del 0,025 % al 0,25 %, con respecto a los monómeros.

Además, en el sentido de la invención es muy favorable cuando la relación molar de iniciador de radicales añadido en primer lugar (primera etapa de adición) con respecto a la cantidad de todos los reguladores de RAFT se encuentra en el intervalo de 50 : 1 a 1 : 1, en particular entre 10 : 1 y 2 : 1.

El procedimiento es adecuado de manera especialmente excelente para la producción de polímeros a base de acrilato, es decir, aquellos polímeros, que pueden atribuirse en parte, en particular en la parte principal (es decir, en más del 50 % en peso), a ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico como monómeros (designados conjuntamente en adelante "monómeros acrílicos") (siempre que en el contexto de este documento se hable en general de "acril..." o "acrilato...", estarán contenidos en los mismos los derivados sustituidos con metilo correspondientes, es decir, los compuestos de metacrilato, siempre que esto no esté descrito de otro modo en detalle). En cierto modo, la expresión "(met)acrilato..." abarca los compuestos de acrilato correspondientes y los compuestos de metacrilato correspondientes.

El procedimiento es especialmente adecuado para la producción de masas adhesivas de contacto de acrilato. Las masas adhesivas de contacto se componen habitualmente de un componente de polímero, también denominado componente de polímero de base, que puede ser un homopolímero, un copolímero o una mezcla de polímeros (homopolímeros y/o copolímeros). La composición del componente de polímero puede seleccionarse en función de las propiedades deseadas de la masa adhesiva de contacto. Habitualmente, al componente de polímero de base se

añaden aditivos adicionales en parte en una medida considerable, para obtener las propiedades deseadas del producto final (de la masa adhesiva de contacto). Con frecuencia, las masas adhesivas de contacto se reticular para provocar una cohesión suficiente.

5 De acuerdo con la invención de manera ventajosa, se parte de un recipiente de reacción, en particular de una mezcla monomérica, en la que se encuentran compuestos etilénicamente insaturados, en particular de ácido (met)acrilico y/o sus derivados, polimerizándose estos con el uso de reguladores de RAFT por radicales a través de un proceso de RAFT.

10 El componente de polímero de la masa adhesiva de contacto de poli(acrilato) representa de manera ventajosa uno o varios poli(acrilatos), que pueden obtenerse en cada caso mediante (co)polimerización de

(a1) del 70 al 100 % en peso éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico y/o sus ácidos libres con la fórmula

15



representando $R^3 = H$ y/o CH_3 y $R_4 = H$ y/o cadenas de alquilo con 1 a 30 átomos de C, con
(a2) del 0 al 30 % en peso de monómeros olefinicamente insaturados con grupos funcionales.

20

Los datos en peso se refieren al poli(acrilato) respectivo.

Preferentemente, para los monómeros (a1) se emplean ésteres de ácido acrílico y/o metacrílico con grupos alquilo con 1 a 14 átomos de C. Estos monómeros acrílicos pueden seleccionarse por ejemplo y de manera ventajosa de la siguiente lista, que comprende acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, metacrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, acrilato de behenilo, y sus isómeros ramificados, tales como, por ejemplo acrilato de 2-etilhexilo. Clases de compuestos adicionales que van a emplearse, que pueden agregarse así mismo en pequeñas cantidades en (a1), son metacrilatos de ciclohexilo, acrilato de isobornilo y metacrilatos de isobornilo.

A modo de ejemplo y preferentemente, para (a2) se usan monómeros de la siguiente lista, que comprenden anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido itacónico, metacrilato de glicidilo, acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, acrilato de *tert*-butilfenilo, metacrilato de *tert*-butilfenilo, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de 2-butoxietilo, acrilato de 2-butoxietilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dimetilaminoetilo, metacrilato de dietilaminoetilo, acrilato de dietilaminoetilo y acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo, alcohol alílico, ácido itacónico, acrilamida y metacrilato de cianoetilo, acrilato de cianoetilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo, *N-tert*-butilacrilamida, *N*-metilolmetacrilamida, *N*-(butoximetil)metacrilamida, *N*-metilolacrilamida, *N*-(etoximetil)acrilamida, *N*-isopropilacrilamida, ácido vinilacético, ácido β -acrilolixopropiónico, ácido tricloroacrilico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido aconítico, ácido dimetilacrilico, ácido 4-vinilbenzoico, no siendo concluyente esta enumeración.

Así mismo, preferentemente se emplean para el componente (a2) compuestos aromáticos de vinilo, basándose los núcleos aromáticos preferentemente en elementos constructivos C₄ a C₁₈, pero pudiendo contener también heteroátomos. Ejemplos especialmente preferidos son estireno, 4-vinilpiridina, *N*-vinilftalimida, metilestireno y 3,4-dimetoxiestireno, no siendo concluyente esta enumeración.

Para la polimerización, los monómeros se seleccionan de tal manera que los polímeros resultantes pueden emplearse como masas adhesivas de contacto reticulables térmicamente, en particular de tal manera que los polímeros resultantes tienen propiedades adhesivas de manera correspondiente a "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" de Donatas Satas (van Nostrand, Nueva York 1989).

El tipo de comonómeros se selecciona de modo que la temperatura de transición vítrea $T_{G,A}$ de los polímeros (como temperaturas de transición vítrea se entienden en el contexto de este documento las temperaturas de transición vítrea estáticas que pueden determinarse a través de calorimetría diferencial dinámica (DSC) según la norma DIN 53765; los datos con respecto a la temperatura de transición vítrea T_G en el contexto de este documento se refieren al valor de temperatura de transición vítrea T_g según la norma DIN 53765:1994-03, siempre que en el caso individual no esté indicado lo contrario) se encuentra por debajo de la temperatura de aplicación, preferentemente a $T_{G,A} \leq 15$ °C. Para conseguir esto, además la composición cuantitativa de la mezcla monomérica se selecciona de

manera ventajosa de tal manera que según la ecuación de Fox (G1) (véase T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956, 1, 123) resulta el valor deseado de $T_{G,A}$ para el polímero.

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

5 En el presente documento, n representa el número de serie a lo largo de los monómeros empleados, W_n el porcentaje en masa del monómero respectivo n (% en peso) y $T_{G,n}$ la temperatura de transición vítrea respectiva del homopolímero de los monómeros respectivos n en K.

10 La polimerización puede llevarse a cabo en sustancia, en presencia de uno o varios disolventes orgánicos, en presencia de agua o en mezclas de disolventes orgánicos y agua. A este respecto se pretende que la cantidad de disolvente usada se mantenga tan baja como sea posible. Los disolventes orgánicos adecuados son por ejemplo alcanos puros (por ejemplo hexano, heptano, octano, isooctano), hidrocarburos aromáticos (por ejemplo benceno, tolueno, xileno), ésteres (por ejemplo éster etílico de ácido acético, éster propílico, butílico o hexílico de ácido acético), hidrocarburos halogenados (por ejemplo clorobenceno), alcoholes (por ejemplo metanol, etanol, etilenglicol, etilenglicolmonometil éter), cetonas (por ejemplo acetona, butanona) y éteres (por ejemplo dietil éter, dibutil éter) o mezclas de los mismos. Los sistemas de reacción acuosos para reacciones de polimerización acuosas pueden mezclarse con un codisolvente hidrófilo o miscible con agua, para garantizar que la mezcla de reacción durante la conversión de los monómeros se encuentra en forma de una fase homogénea. Los codisolventes para la presente invención se seleccionan preferentemente del siguiente grupo, que consiste en alcoholes alifáticos, glicoles, éteres, glicol éteres, pirrolidinas, *N*-alquilpirrolidinonas, *N*-alquilpirrolidonas, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, amidas, ácidos carboxílicos y sales de los mismos, ésteres, organosulfuros, sulfóxidos, sulfonas, derivados de alcohol, derivados de hidroxietil, aminoalcoholes, cetonas y similares, así como derivados y mezclas de los mismos.

25 El tiempo de polimerización asciende habitualmente, en función de la conversión y la temperatura y, a entre 4 y 72 horas. Cuanto más alta pueda seleccionarse la temperatura de reacción, es decir, cuanto más alta sea la estabilidad térmica de la mezcla de reacción, menor puede seleccionarse la duración de la reacción.

30 Los polímeros producidos presentan antes de la reacción de hetero-Diels-Alder preferentemente un peso molecular promedio en peso M_w de 50.000 a 600.000 g/mol, peso molecular promedio en peso preferentemente entre 100.000 y 500.000 g/mol (el dato de pesos moleculares medios M_w y M_n y de polidispersidades P se refiere a la determinación por medio de cromatografía de exclusión molecular [Cromatografía de permeación en gel, GPC]; calibración: patrones de PMMA [calibración de poli(metacrilato de metilo)]). Las masas adhesivas de contacto de acrilato producidas de acuerdo con este procedimiento tienen, en función de la reacción, una polidispersidad P de $M_w/M_n < 4,5$. De manera especialmente preferente, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo de tal manera que la distribución de peso molecular de los poli(acrilatos) antes de la reacción de hetero-Diels-Alder presenta una polidispersidad de 2 a 3,5.

40 Al objeto de la invención pertenece además la reacción de los grupos funcionales que proceden de reguladores de RAFT en el producto de polimerización con los compuestos de bisdienilo bajo mecanismos de hetero-Diels-Alder, produciéndose el aumento de masa molar de los polímeros. En el caso de compuestos de bisdienilo, la longitud de cadena media de las macromoléculas ampliadas es a este respecto al menos el doble que la longitud de cadena media de los productos de polimerización, dado que al menos dos macromoléculas de poli(acrilato) se enlazan entre sí. Esto lleva de manera correspondiente al menos a la duplicación de la masa molar media.

45 Sorprendentemente se descubrió que mediante el uso de compuestos de bisdienilo es posible un aumento de masa molar de poli(acrilatos) más efectivo, fácil de provocar procesalmente, no se produce a este respecto ningún empeoramiento significativo de la polidispersidad. Son especialmente adecuados los compuestos de α,ω -bisdienilo.

50 El método para el aumento de la masa molecular a través de los compuestos de bisdienilo es especialmente adecuado para procesos en los que los poli(acrilatos) se procesan en la masa fundida (los denominados procesos "hot melt"), dado que, debido a la reversibilidad térmica de la reacción no resultan viscosidades en fundido elevadas, sin embargo tras el enfriamiento de la masa fundida, los componentes de reacción reaccionan de nuevo entre sí y por lo tanto llevan a la al menos duplicación de la masa molar de los polímeros lleva a masas adhesivas con una cohesión elevada.

55 Un efecto positivo de las reacciones de hetero-Diels-Alder es una decoloración de los polímeros, que se minimiza claramente mediante reactivos de RAFT y/o productos secundarios y de escisión, que aparecen durante la producción o la reacción de los reactivos de RAFT, y se decolora en parte por completo (la naturaleza de los reguladores de RAFT conlleva, debido a los centros cromóforos de los grupos funcionales, que presentan en particular dobles enlaces conjugados que contienen átomos de azufre, dado el caso oxígeno u átomos de nitrógeno, que los polímeros obtenidos estén desteñidos por regla general de manera relativamente intensa de color amarillo a marrón, lo que es intolerable para una pluralidad de aplicaciones en el sector de las cintas adhesivas). También el

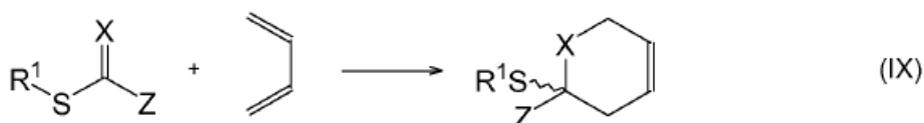
olor de los compuestos de azufre se reduce parcialmente, de modo que este ya no se percibe como perturbador en el producto.

5 El dieno conjugado o los dienos conjugados pueden añadirse (mezclarse) a este respecto de manera ventajosa a los polímeros obtenidos, en particular en un instante en el que la polimerización ha concluido en su mayor parte o ya por completo. Por lo tanto, se evita que los reguladores pierdan su eficacia debido a reacciones de hetero-Diels-Alder, siempre que estos sean aún necesarios para la polimerización.

10 El procedimiento de acuerdo con la invención para el aumento de masa molar y por lo tanto para el aumento de la cohesión de los polímeros tiene lugar preferentemente en disolución o en la masa fundida, pero también puede llevarse a cabo en dispersiones. La reacción puede transcurrir de manera térmica y/o fotoquímica. Preferentemente, la reacción para el aumento de masa molar se lleva a cabo a temperaturas de hasta 120 °C, de manera especialmente preferente en condiciones suaves hasta 40 °C. Para poder proceder a bajas temperaturas, es en parte necesario emplear un ácido de Lewis (por ejemplo ZnCl₂) o un ácido de Brønsted (ácido trifluoroacético, ácido p-toluenosulfónico) como catalizador.

15 La reacción de reacción de retro-hetero-Diels-Alder tiene lugar preferentemente a temperaturas a partir de 100 °C, de manera especialmente preferente a partir de 120 °C, de modo que los polímeros producidos de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención (en particular masas adhesivas, tales como masas adhesivas de contacto) son adecuados también para aplicaciones a mayores temperaturas. Las temperaturas de aplicación máximas se encontrarán a este respecto preferentemente al menos 20 °C por debajo de la temperatura de la reacción de retro-hetero-Diels-Alder, dado que, de lo contrario, pueden aparecer debilidades en cuanto a la cohesión.

20 De acuerdo con la invención son adecuados todos los componentes de dieno que pueden experimentar una reacción de hetero-Diels-Alder con los dobles enlaces C=X de los grupos funcionales S-C=X de los reactivos de RAFT en particular en las cadenas poliméricas como dienófilo, lo que está representado esquemáticamente a continuación:



Contribuyen también a la tinción reacciones de Diels-Alder que transcurren con los correspondientes grupos C=X en productos secundarios y los restos de regulador de la polimerización.

35 La eficacia de los dienos conjugados con respecto a los grupos funcionales que proceden de los reguladores puede determinarse por el experto mediante reflexiones habituales sin gasto desmedido, por ejemplo, por medio de los reguladores de Woodward-Hoffmann o a través de consideraciones de HOMO-LUMO, en el caso de dienos cíclicos también por medio de consideraciones con respecto a la degradación de la tensión del anillo. Estas teorías se describen detalladamente en muchos libros de texto y pertenecen al conocimiento del experto.

40 Muy preferentemente, los dienos se seleccionan de tal manera que estos pueden también unir tioles, que aparecen con frecuencia como productos secundarios y son responsables en la mayoría de los casos del olor o al menos contribuyen al mismo, por medio de hidrotiolación y/o reacción tiol-eno.

45 Los compuestos de bisdienilo presentan al menos dos elementos constructivos de dieno por compuesto, que se encuentran de manera ventajosa de forma terminal en la estructura de bisdienilo [véase anteriormente elemento constructivo D en el esquema de la fórmula (II)]. Los elementos constructivos de dieno [designados con Y en el esquema (II) anterior] pueden seleccionarse a este respecto idénticos o también diferentes. Con diferentes elementos constructivos de dieno puede variarse por ejemplo la velocidad de la reacción con los elementos constructivos de dieno individuales de un bisdienilo, de modo que un elemento constructivo de dieno reacciona más rápido con el grupo funcional del regulador de RAFT incorporado en el polímero [Z en el esquema (II)] que el otro elemento constructivo de dieno.

55 Los elementos constructivos de dieno de los compuestos de bisdienilo se seleccionan preferentemente de la lista de los compuestos acíclicos y cíclicos con dos dobles enlaces conjugados, de modo que estos compuestos, en el caso de compuestos de bis- o multidienilo, en cada caso dos o más de estos compuestos, se encuentran sustituidos con la estructura de base de dienilo (Y). De manera especialmente preferente, se emplean compuestos acíclicos o cíclicos pobres en electrones, en particular con dos o más elementos constructivos de dieno por molécula. Ejemplos de los elementos constructivos de dieno de acuerdo con la invención son (unidos de manera correspondiente a la estructura de base de dienilo (Y)) 1,3-butadienos, 1-metoxi-1,3-butadienos, 2,4-hexadienos, ácido (2E)-2,4-pentanodienoico y sus ésteres, ácido sórbico y sus ésteres, ácido 2,4-hexadieno-1,6-dicarboxílico y sus ésteres, 1,3-

5 ciclohexadienos, 1-metoxi-1,3-ciclohexadienos, antraceno, furanos sustituidos y no sustituidos, tiofenos sustituidos y no sustituidos. Se prefieren especialmente ciclopentadienos sustituidos y no sustituidos, (E)-1-metoxi-3-trimetilsililoxi-1,3-butadieno (dieno de Danishefsky), 1-(trimetilsiloxi)-1,3-butadienos, 1-(trietilsiloxi)-1,3-butadienos y (1E,3Z)-1-metoxi-2-metil-3-(trimetilsililoxi)-1,3-pentadienos como elementos constructivos de dieno, en particular como funcionalidades dieno terminales.

10 En un perfeccionamiento del procedimiento de acuerdo con la invención se usan funcionalidades dieno, que solo se generan *in situ*, tal como por ejemplo o-quinodimetano, que puede producirse entre otras cosas, por medio de catalizadores de metal a partir de 1,2-bis(clorometil)benceno o 1,2-bis(bromometil)benceno así como fotoquímicamente por medio de luz UV a partir de derivados de (2,5-dimetilfenil)(fenil)metanona.

Preferentemente se usan aquellos dienos conjugados (se añaden y/o se generan *in situ*), en los que los dobles enlaces conjugados en los elementos constructivos de dieno no están sustituidos por heteroátomos.

15 En el sentido de acuerdo con la invención ha resultado ser muy preferente la combinación de un ditioéster como reactivo de RAFT, en particular un ditioéster de acuerdo con una de las fórmulas anteriores (VI) y/o (VII), y un compuesto modificado con dos elementos constructivos de ciclopentadieno como compuesto de bisdienilo, en particular como compuesto de α,ω -bisdienilo.

20 Mediante la elección adecuada de los reguladores de RAFT y de los compuestos de dienilo di- o polifuncionales, puede desplazarse el equilibrio de la reacción de hetero-Diels-Alder de modo que sea posible un procesamiento en la masa fundida y los productos producidos a partir de los polímeros, en particular productos adhesivos, especialmente productos adhesivos de contacto, presenten no obstante una cohesión suficiente también a temperaturas elevadas.

25 Por medio de la reacción de extensión de cadena puede arreglarse además un problema adicional de la polimerización RAFT controlada. La naturaleza de los reguladores de RAFT conlleva, debido a los centros cromóforos de los grupos funcionales (que presentan dobles enlaces conjugados que contienen átomos de azufre), que los polímeros por regla general estén desteñidos de manera relativamente intensa de color amarillo a marrón, lo que es intolerable para una pluralidad de aplicaciones, en particular en el sector de las cintas adhesivas. Además, fragmentos de azufre debidos a la producción en los polímeros, productos secundarios y restos de reguladores presentan un olor muy desagradable y, por su parte, son habitualmente de color. Mediante la reacción de los centros cromóforos en la reacción de hetero-Diels-Alder se minimiza claramente y en parte se elimina por completo la decoloración de los polímeros, debido a los reactivos de RAFT o productos secundarios y de escisión, que aparecen durante la producción o reacción de los reactivos de RAFT, sin modificar esencialmente a este respecto las propiedades adhesivas de la masa. También el olor de los compuestos de azufre se reduce a este respecto en parte, de modo que este, en el producto, ya no se percibe como perturbador o incluso ya no se percibe.

30 Son objeto de la invención además las masas adhesivas de contacto obtenidas mediante el procedimiento de acuerdo con la invención. Mediante las reacciones de hetero-Diels-Alder, los polímeros obtenidos en las masas adhesivas de contacto presentan elementos constructivos de ciclo-1-X-hex-3-eno en las cadenas poliméricas, pudiendo estar sustituido el elemento constructivo parcial de hex-3-eno opcionalmente también con heteroátomos (en función de los dienos conjugados empleados). Además, son objeto de la invención por lo tanto masas adhesivas de contacto que comprenden polímeros a base de acrilato, que contienen elementos constructivos de ciclo-1-X-hex-3-eno con X = S, O o N en las cadenas poliméricas, en particular masas adhesivas de contacto que contienen polímeros de este tipo que pueden obtenerse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención. La pluralidad de estos polímeros presentará a este respecto uno, dos o más elementos constructivos de ciclo-1-X-hex-3-eno de este tipo por cadena polimérica, en función de los compuestos de bis- o multidienilo empleados.

35 Tal como ya se indicó, los polímeros que pueden obtenerse de acuerdo con la invención, en función de las propiedades adhesivas o autoadhesivas ya existentes, pueden emplearse muy adecuadamente como masas adhesivas de contacto, o procesarse para dar las mismas, dado que su estructura de polímero y la polidispersidad pueden controlarse muy adecuadamente y por lo tanto, pueden ajustarse las propiedades técnicas adhesivas al fin de uso proyectado. Mediante la extensión de cadena, es posible, por un lado, un procesamiento excelente a partir de la masa fundida, por otro lado, puede aumentarse de manera ventajosa la cohesión de los productos acabados también ya sin reacciones de reticulación posteriores. Reacciones de reticulación posteriores pueden reforzar aún este efecto. Dado que mediante la reacción de decoloración de acuerdo con la invención la composición del polímero cambia solo de forma insignificante, no se ven afectadas las propiedades de la masa adhesiva.

40 En particular, para el uso como masas adhesivas de contacto pueden añadirse al componente de polímero de base (o a la masa adhesiva de contacto ya parcialmente mezclada), aditivos habituales convenientes para alcanzar y/o mejorar las propiedades adhesivas de contacto o aditivos convenientes para alcanzar y/o mejorar otras propiedades.

45 De este modo, pueden añadirse en particular resinas, en particular resinas de pegajosidad. Como resinas de pegajosidad pueden emplearse por ejemplo las resinas adhesivas conocidas y que se describen en la bibliografía.

- 5 En general pueden emplearse todas las resinas (solubles) compatibles con la masa adhesiva correspondiente, en particular se remite a todas las resinas de hidrocarburo alifáticas, aromáticas, alquilaromáticas, resinas de hidrocarburo hidrogenadas, a base de monómeros puros, resinas de hidrocarburo funcionales así como resinas naturales. A modo de ejemplo se mencionan las resinas de pineno, indeno y colofonia, sus derivados y sales desproporcionados, hidrogenados, polimerizados, esterificados, las resinas de hidrocarburo alifáticas y aromáticas, resinas de terpeno y resinas de terpeno-fenol así como resinas de hidrocarburo C5, C9 así como otras resinas de hidrocarburo. Combinaciones de estas y otras resinas pueden emplearse de manera controlada para ajustar de manera controlada las propiedades de la masa adhesiva resultante.
- 10 Además, pueden añadirse opcionalmente plastificantes (agentes de plastificación), materiales de relleno (por ejemplo fibras, negro de humo, óxido de zinc, dióxido de titanio, creta, esferas de vidrio macizas o huecas, microsferas de otros materiales, ácido silícico, silicatos), formadores de germen, agentes de soplado, agentes de combinación y/o agentes antienviejecimiento, por ejemplo en forma de antioxidantes primarios y secundarios o en forma de agentes fotoprotectores.
- 15 Pueden añadirse sustancias reticulantes compatibles para generar una reticulación. Como agente reticulante son adecuados por ejemplo quelatos de metal, isocianatos multifuncionales, epóxidos multifuncionales, aziridinas multifuncionales, oxazolinas multifuncionales o carbodiimidas multifuncionales. También pueden usarse acrilatos multifuncionales de manera ventajosa como agente reticulante para una irradiación actínica.
- 20 En el caso del uso de los polímeros que pueden obtenerse de acuerdo con la invención como masas adhesivas de contacto se ofrece aplicar estas en una cara o a doble cara sobre un soporte como cinta adhesiva. Las cintas adhesivas pueden presentar capas adicionales, tales como por ejemplo capas de soporte adicionales, capas funcionales o similares.
- 25 Para el anclaje de la masa adhesiva de contacto sobre el soporte o sobre otro sustrato puede ser ventajoso cuando la masa y/o el sustrato se trata antes de recubrimiento con corona o plasma. Para el tratamiento con plasma atmosférico son adecuados por ejemplo aparatos de la empresa Plasmamatreat.
- 30 Además, para el proceso y para el anclaje de la capa de masa adhesiva de contacto puede con posibles capas adicionales, tales como por ejemplo soportes, por ejemplo de una lámina a base de poliéster, poliamida, polimetacrilato, PVC, etc. o un soporte espumado o no espumado viscoelástico a base de poliacrilato o poliuretano, cuando tiene lugar un anclaje químico por ejemplo a través de un cebador.
- 35 La resistencia interna (cohesión) de la masa adhesiva de contacto puede aumentarse aún más mediante una reticulación. De manera especialmente preferente para el uso como masa adhesiva de contacto se emplean aquellas masas a base de poliacrilato, que pueden reticularse por coordinación o covalentemente, para garantizar que la masa adhesiva tiene un perfil de propiedades constante. Para las reticulaciones de este tipo es ventajosa la adición previa de agentes reticulantes, en particular tal como se ha expuesto anteriormente.
- 40 La cinta adhesiva de una cara o de doble cara está provista de un revestimiento para el transporte, almacenamiento o estampado preferentemente al menos en una cara, es decir, por ejemplo una lámina recubierta de silicona o un papel de silicona.
- 45 Una realización ventajosa adicional de la invención es el uso de una capa de masa adhesiva de contacto libre de soporte como cinta adhesiva de contacto autoadhesiva, es decir, como la denominada cinta adhesiva de transferencia. Como masa adhesiva libre de soporte se denomina una masa adhesiva, que no soporta ningún soporte permanente. Más bien, la masa autoadhesiva, en una configuración preferida, está aplicada únicamente sobre un soporte temporal, es decir un material que sirve únicamente de forma provisional para el apoyo y la fácil capacidad de aplicación de la masa autoadhesiva. Los soportes temporales de este tipo se denominan también como revestimiento y pueden presentar de manera ventajosa un efecto de liberación, por ejemplo mediante recubrimientos de superficie adecuados. Para el uso de la capa de masa adhesiva de contacto para el pegado sobre una superficie de sustrato, se retira entonces el revestimiento, y el revestimiento no representa por lo tanto ningún elemento constructivo productivo.
- 50 La producción de una capa de polímero de acuerdo con la invención puede tener lugar en disolución así como en la masa fundida. Para el último caso, los procesos de producción adecuados tanto procedimientos discontinuos como procedimientos continuos. Se prefiere especialmente la fabricación continua con ayuda de una extrusora y posterior recubrimiento directamente sobre un revestimiento con o sin capa de masa adhesiva.
- 55 La capa de polímero de acuerdo con la invención puede producirse con diferentes grosores de capa, en particular también con un grosor de capa de al menos 25 μm , preferentemente de al menos 100 μm , más preferentemente de al menos 200 μm .
- 60 La capa de polímero de acuerdo con la invención puede producirse con diferentes grosores de capa, en particular también con un grosor de capa de al menos 25 μm , preferentemente de al menos 100 μm , más preferentemente de al menos 200 μm .
- 65 A continuación se explica en detalle la invención por medio de algunos ejemplos, sin limitarse con esto la invención.

EjemplosMétodos de ensayo

- 5 Se emplearon los siguientes métodos de ensayo, para evaluar las propiedades técnicas adhesivas como también las propiedades generales de las masas adhesivas de contacto producidas.

Mediciones de ESI-EM (Ensayo A)

- 10 Se registraron espectros de masas en un espectrómetro de masas LXQ (ThermoFisher Scientific, San Jose, CA, EE.UU.), equipado con fuente de ionización a presión atmosférica en el modo de electropulverización soportada por atomización de aire. El instrumento se calibró en un intervalo de m/z de 195 - 1822 con un patrón que contenía cafeína, Met-Arg-Phe-Ala-acetato (MRFA), y una mezcla de fosfazenos fluorados (Ultramark 1621) (todos de Sigma-Aldrich). Se ajustaron una tensión de pulverización constante de 3,5 kV y un gas envolvente adimensional de 8 así como un caudal del gas portador de 2. La tensión capilar, la tensión de lente y la temperatura de capilar ascendió a 60 V, 120 V y 275°C.

Cromatografía de permeación en gel GPC (Ensayo B)

- 20 La determinación de los pesos moleculares medios M_n y M_w y de la polidispersidad P tuvo lugar a través de la cromatografía de permeación en gel. Como eluyente se empleó THF con el 0,1 % en volumen de ácido trifluoroacético. La medición tuvo lugar a 25 °C. Como columna previa se usó PSS-SDV, 5 μ (5 μ m), 103 A. DI 8,0 mm x 50 mm. Para la separación se emplearon las columnas PSS-SDV, 5 μ (5 μ m), 103 A (0,0103 μ m) así como 105 A (0,0105 μ m) y 106 A (0,0106 μ m) con en cada caso DI 8,0 mm x 300 mm. La concentración de muestra ascendió a 4 g/l, la cantidad de flujo 1,0 ml por minuto. Se midieron frente a patrones de PMMA.

Mediciones de RMN (Ensayo C)

- 30 Las estructuras de los compuestos sintetizados se verificaron por medio de espectroscopía RMN de ^1H y RMN de ^{13}C (Espectrómetro Bruker AM 400 MHz para núcleos de hidrógeno y 100 MHz para núcleos de carbono). Todas las muestras se disolvieron en CDCl_3 . La escala δ se mide frente a tetrametilsilano ($\delta = 0,00$) como patrón interno.

Ensayo de fuerza adhesiva a 180° (Ensayo D)

- 35 Una tira de 20 mm de anchura de una masa adhesiva de contacto de acrilato aplicada sobre poliéster como capa se aplicó sobre placas de acero o placas de PE. La tira adhesiva de contacto se presionó dos veces con una pesa de 2 kg sobre el sustrato. La cinta adhesiva se retiró a continuación del sustrato de inmediato con 300 mm/min y un ángulo de 180°. Las placas de cero se lavaron dos veces con acetona y una vez con isopropanol. Los resultados de medición están indicados en N/cm y se hace la media de tres mediciones. Todas las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

Resistencia a la cizalladura (Ensayo E)

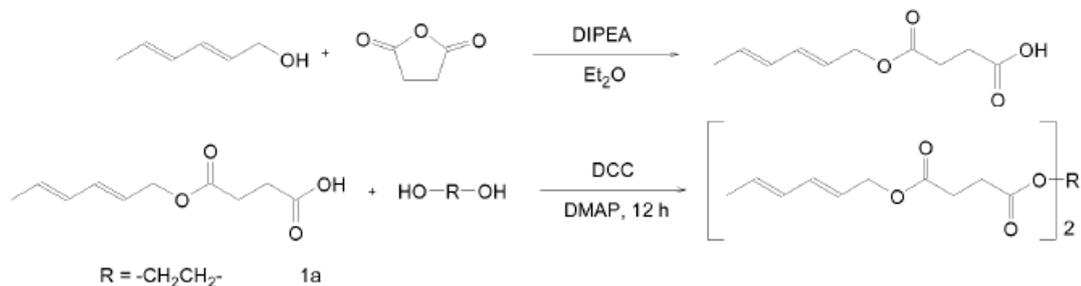
- 45 Una tira de 13 mm de anchura de la cinta adhesiva se aplicó sobre una superficie de acero lisa, que se limpió tres veces con acetona y una vez con isopropanol. La superficie de aplicación ascendió a 20 mm · 13 mm (longitud · anchura). A continuación se prensó con una presión de compresión de 2 kg la cinta adhesiva cuatro veces sobre el soporte de acero. A temperatura ambiente se fijó una pesa de 1 kg a la cinta adhesiva. Los tiempos de exposición a cizalladura están indicados en minutos y corresponden al valor medio de tres mediciones.

50 Producción de las muestras de examen y examen experimentalProducción de tiocarbonato de bis-2,2'-feniletilo

- 55 La síntesis del tiocarbonato de bis-2,2'-feniletilo tiene lugar a partir de bromuro 2-feniletilo con disulfuro de carbono e hidróxido de sodio de acuerdo con unas instrucciones de Synth. Communications 1988, 18, 1531-1536. Rendimiento después de la destilación: 72 %.

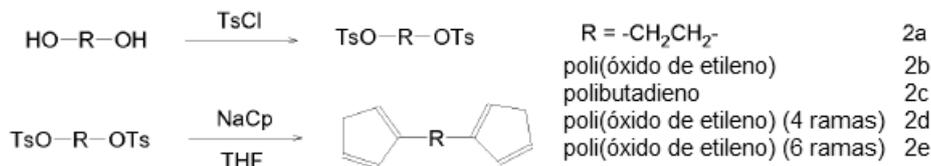
Caracterización: RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ /ppm): 7,20-7,40 (m, 10 H), 1,53, 1,59 (2 x d, 6 H), 3,71, 3,81 (2 x m, 2 H).

- 60 Las siguientes síntesis se llevaron a cabo para preparar sistemas terminados en dieno en analogía a las instrucciones de J. Pol Sci.: PartA: Pol. Chem. 2009, 47, 6053.

Producción de derivados 1a de hexadien-1-ol

- 5 Una mezcla de *trans,trans*-2,4-hexadien-1-ol (2,55 g, 26 mmol), anhídrido de ácido succínico (3,0 g, 30 mmol) y DIPEA (diisopropiletilamina, 3,4 g, 26 mmol) en dietil éter (10 ml) se agitó durante dos días a temperatura ambiente. El disolvente se retiró a vacío, el resto se disolvió de nuevo en diclorometano y se lavó con una disolución acuosa de ácido cítrico al 5%. La fase orgánica se secó sobre MgSO₄. A continuación se añadieron etilenglicol (7,45 g, 0,12 mol), 4-dimetilaminopiridina (1,91 g, 15,6 mmol) y 50 ml adicionales de diclorometano y se enfrió con un baño de hielo.
- 10 Se añadió gota a gota *N,N*-diciclohexilcarbodiimida (DCC, 24,76 g, 0,12 mol) disuelta en 320 ml de diclorometano y la solución resultante se agitó durante 12 h a temperatura ambiente. La solución se filtró y a continuación se retiró el disolvente del filtrado a vacío. El producto pudo emplearse sin tratamiento adicional.

15 Caracterización: RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 6,21 (dd, -CH=CH-), 6,01 (ddq, =CH-CH=), 5,71 (dq, -CH=CH-), 5,58 (dt, -CH=CH), 4,58 (d, -CH₂-O), 4,23 (t, -O-CH₂-), 2,64 (t, -CH₂-CH₂), 1,75 (d, CH₃-CH=). M_n (ESIMS) = 414 g/mol.

Producción de compuestos 2a-e terminados en ciclopentadienilo

- 20 Se disolvió NaOH (1,4 g) en 7,5 ml de H₂O. Se agregó lentamente una solución del diol (2,5 mmol) en 6,2 ml de THF. La mezcla resultante se enfrió con un baño de hielo y a continuación se añadió gota a gota una solución de cloruro de *p*-toluenosulfonilo (TsCl, 4,3 g, 2,2 mmol) en 6,2 ml de THF. La mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente y a continuación se extrajo con diclorometano. La fase orgánica se lavó tres veces con agua y se secó sobre MgSO₄, se filtró y se concentró. El producto se precipitó con dietil éter frío. El diol tosilado se disolvió en 30 ml de THF absoluto y se enfrió en un baño de hielo-sal hasta 0°C. A continuación se añadieron gota a gota a la solución lentamente 6 equivalentes de una solución de ciclopentadienil-sodio (2,0 M en THF). La mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente y a continuación se separó por filtración el precipitado generado. El precipitado se lavó con THF y el filtrado se concentró a vacío. Por medio de dietil éter frío se precipitó el producto respectivo.

35 Como dioles se emplearon: a) etilenglicol, b) poli(óxido de etileno) (n.º de CAS 25322-68-3, M_n = 4000 g/mol, Sigma-Aldrich), c) polibutadieno terminado en bis-hidroxi (n.º de CAS 69102-90-5, Sigma-Aldrich), d) poli(óxido de etileno), 4 ramas, terminado en hidroxi (M_n = 10000 g/mol, Sigma-Aldrich, número de catálogo: 565709), e) poli(óxido de etileno), 6-Arm, terminado en hidroxi (M_n = 17000 g/mol, Sigma-Aldrich, número de catálogo: 570273).

Caracterización:

- 40 **2a**: RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 6,47-6,08 (m, C₅H₅, vinílico), 2,95 (m, -O-CH₂-CH₂-), 2,71 (m, -CH₂- de anillo). M_n (ESI-EM) = 190 g/mol.
- 2b**: RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 6,47-6,08 (m, C₅H₅, vinílico), 2,95-2,65 (m, -O-CH₂-CH₂-), 2,71 (m, -CH₂- de anillo). M_n (GPC) = 4150 g/mol.
- 45 **2c**: RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 6,47-6,08 (m, C₅H₅, ciclopentadieno vinílico), 5,75-4,90 (m, polibutadieno vinílico), 2,95-2,65 (m, -O-CH₂-CH₂-), 2,71 (m, Ring-CH₂-), 2,15-2,03 (m, polibutadieno), 1,43-1,20 (polibutadieno). M_n (GPC) = 2950 g/mol.
- 2d**: RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ/ppm): 6,47-6,08 (m, C₅H₅, vinílico), 2,95-2,65 (m, -O-CH₂-CH₂-), 2,71 (m, -CH₂- de anillo). M_n (GPC) = 10150 g/mol.

2e: RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ/ppm): 6,47-6,08 (m, C_5H_5 , vinílico), 2,95-2,65 (m, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 2,71 (m, $-\text{CH}_2-$ de anillo). M_n (GPC) = 17150 g/mol.

Polimerización de la masa adhesiva de contacto PSA 1

Se cargó un reactor convencional para polimerizaciones por radicales con 32 g de acrilato de n-butilo, 442 g de acrilato de 2-etilhexilo, 4,5 g de ácido acrílico, 1,40 g de ácido 4-(benzotioilsulfanil)-4-cianopentanoico (5,00 mmol, Sigma-Aldrich, n.º de CAS 201611-92-9) y 0,12 g de Vazo 67[®] (empresa DuPont). Después de 20 minutos de argón y desgasificar dos veces, se sobrecalentó el reactor con agitación hasta 70 °C durante 16 h se polimerizó y a continuación se enfrió hasta temperatura ambiente. Análisis de GPC: (M_n = 104000 g/mol, M_w/M_n = 2,09)

Producción de las masas adhesivas de contacto PSA 2 a PSA 7 por medio de reacción de hetero-Diels-Alder

A la solución de polímero de las instrucciones de polimerización para la masa adhesiva de contacto PSA 1 se añadió una solución de los compuestos terminados en bis-dienilo 1a así como 2a a 2e a temperatura ambiente y se agitó durante dos horas. La mezcla de reacción con el compuesto terminado en bis-hexadienilo se agitó durante 16 h a 70°C y se agregó adicionalmente un 0,3 % en peso con respecto al contenido en sólidos de ZnCl_2 como catalizador. Las cantidades se seleccionaron en cada caso bajo la suposición de que todas las reacciones transcurren de forma cuantitativa de modo que se mezclaron entre sí un equivalente del componente de bis-dienilo y dos equivalentes del ditioéster (a partir de la cantidad empleada en cada caso al comienzo de la polimerización RAFT).

Tabla 1: Reacción del ditioéster con el componente de bis-dienilo

Masa adhesiva de contacto	Ditioéster	Bis-dieno	M_n [g/mol]	M_w/M_n
PSA 2	PSA 1	1a	110000	3,20
PSA 3	PSA 1	2a	190000	2,21
PSA 4	PSA 1	2b	201000	2,36
PSA 5	PSA 1	2c	145000	2,89
PSA 6	PSA 1	2d	320000	3,86
PSA 7	PSA 1	2e	509000	4,45

Por medio de la alta polidispersidad, en la Tabla 1 puede apreciarse que, a pesar de la adición de un catalizador y las temperaturas elevadas, la reacción con el compuesto 1a terminado en hexadienilo tuvo lugar solo en pequeña medida. Los compuestos terminados en ciclohexadienilo, por el contrario, son claramente más reactivos, pudiendo influir aparentemente el tipo de diol en la reacción (véase reacción con poli(óxido de etileno) 2b y derivado de polibutadieno 2c). Mediante el uso de moléculas polifuncionales 2d y 2e pueden aumentarse claramente las masas molares, sin embargo por medio de la polidispersidad claramente elevada puede apreciarse que la reacción no transcurre por completo.

Producción de las muestras para la evaluación de las propiedades adhesivas

Las soluciones respectivas de las masas adhesivas de contacto PSA 1 a PSA 7 se diluyeron con acetona hasta el 50 %, se añadió un 0,2 % en peso con respecto al polímero acetilacetato de aluminio (Aldrich, n.º de CAS 13963-57-0) y a continuación se recubrió mediante una rasqueta convencional sobre un soporte de PET de 23 μm de grosor y entonces se secó durante 15 minutos a 120 °C. La aplicación de masa ascendió a 50 g/m². El polímero presenta una tinción rojiza. A continuación se depuró según los métodos de ensayo D y E.

Tabla 2: Datos de adhesividad

Ejemplo	Fuerza adhesiva Stahl [N/cm]	Fuerza adhesiva PE [N/cm]	Tiempos de exposición a cizalladura [Min]
PSA 1	4,5	2,5	5400 (A)
PSA 2	4,5	2,4	5200 (A)
PSA 3	4,3	2,4	> 10000 (A)
PSA 4	4,5	2,6	> 10000 (A)
PSA 5	4,5	2,6	5600 (A)
PSA 6	5,3	2,7	7800 (A)
PSA 7	5,5	3,1	2400 (K)

Los ejemplos probaron que mediante el aumento de la masa molar por medio de reacción de hetero-Diels-Alder pueden aumentarse los tiempos de exposición a cizalladura, no pudiendo observarse en contraposición la disminución simultánea de la adhesión tal como en el caso del aumento de la cohesión mediante el uso de agentes reticulantes. Además se muestra que los polímeros en forma de estrella presentan una adhesión elevada debido al mayor número de extremos de cadena libres y que, en el caso de la estrella de seis ramas, la cohesión disminuye de

nuevo (fractura de la cohesión en lugar de fractura de la adhesión). Esto va acompañado de la fuerte tendencia a enrollarse de los polímeros de estrella de varias ramas y el fuerte apantallamiento resultante de esto de los grupos ácido acrílico, que entonces ya no se encuentran disponibles en parte para los agentes reticulantes.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de masas adhesivas de contacto a base de acrilato, en el que se producen polímeros a base de acrilato,
- 5 en el que en primer lugar se lleva a cabo una reacción de polimerización por radicales controlada de un recipiente de reacción que comprende al menos un monómero a base de acrilato en presencia de al menos una sustancia reguladora con al menos un grupo funcional S-C=X, en el que X = S, O o N, en el que la sustancia reguladora se selecciona del grupo que comprende ditioésteres, ditiocarbonatos, ditiocarbamatos, tritiocarbonatos, imido-ditiocarbonatos y xantatos ("reguladores de RAFT"),
- 10 en el que las moléculas de sustancia reguladora se incorporan en las cadenas poliméricas generadas de modo que las cadenas poliméricas respectivas presentan al menos un grupo funcional del regulador incorporado, caracterizado por que
- al menos un compuesto químico ("compuesto de bisdienilo") que comprende al menos dos elementos constructivos ("elementos constructivos de dieno"), que presentan en cada caso dos dobles enlaces conjugados, se pone en
- 15 contacto con los polímeros obtenidos de esta manera, de modo que entre los dobles enlaces conjugados de los dos elementos constructivos de dieno de una molécula de bisdienilo y en cada caso un doble enlace C=X del grupo funcional S-C=X de en cada caso una cadena polimérica, se provocan reacciones de hetero-Diels-Alder, de modo que al menos dos cadenas poliméricas se enlazan por medio de la molécula de bisdienilo,
- 20 y en el que los polímeros obtenidos a base de acrilato se usan como masas adhesivas de contacto o se procesan adicionalmente para dar masas adhesivas de contacto.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que dos de los elementos constructivos de dieno del compuesto de bisdienilo son terminales (de modo que el compuesto de bisdienilo es un compuesto de α,ω -bisdienilo).
- 25
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que al menos un compuesto químico de este tipo se añade a los polímeros obtenidos, a partir de los que puede generarse *in situ* un compuesto químico de este tipo, que presenta al menos dos dobles enlaces conjugados (es decir dienos conjugados).
- 30
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los compuestos que presentan los dobles enlaces conjugados en el elemento constructivo C=C=C no están heterosustituidos.
- 35
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que los elementos constructivos de dieno de los compuestos de bisdienilo se seleccionan independientemente entre sí de la siguiente lista, que comprende 1,3-butadienos, 1-metoxi-1,3-butadienos, 2,4-hexadienos, ácido (2E)-2,4-pentanodienoico, ácido sórbico y sus ésteres, ácido 2,4-hexadieno-1,6-dicarboxílico y sus ésteres, 1,3-ciclohexadienos, 1-metoxi-1,3-ciclohexadienos, antraceno, furanos sustituidos y no sustituidos, tiofenos sustituidos y no sustituidos,
- 40 ciclopentadienos sustituidos y no sustituidos, (E)-1-metoxi-3-trimetilsililoxi-1,3-butadieno, 1-(trimetilsililoxi)-1,3-butadieno, 1-(trietilsililoxi)-1,3-butadieno, (1E,3Z)-1-metoxi-2-metil-3-(trimetilsililoxi)-1,3-pentadieno.
- 45
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que como sustancia reguladora se emplea un ditioéster con uno o varios sustituyentes heteroaromáticos y/o con uno o varios sustituyentes de fosfonato en el resto ácido, en particular uno de los compuestos



7. Masas adhesivas de contacto que comprende polímeros a base de acrilato, caracterizadas por en cada caso al menos un elemento constructivo de ciclo-1-X-hex-3-eno en las cadenas poliméricas, con X = S, O y/o N.
8. Masas adhesivas de contacto de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizadas por en cada caso al menos dos elementos constructivos de ciclo-1-X-hex-3-eno en las cadenas poliméricas, con X = S, O y/o N.