

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 385**

51 Int. Cl.:

**C08J 3/24** (2006.01)

**C09D 5/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.07.2011 PCT/EP2011/062857**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.03.2012 WO12031824**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2011 E 11748322 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017 EP 2614119**

54 Título: **Materiales funcionales con viscosidad controlable, o bien reticulación reversible, a través de reacciones aza-Diels-Alder con bishidrazonas o bases de bis-Schiff conjugadas**

30 Prioridad:

**06.09.2010 DE 102010040282**

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

**18.01.2018**

73 Titular/es:

**EVONIK RÖHM GMBH (50.0%)  
Kirschenallee  
64293 Darmstadt, DE y  
KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE  
(50.0%)**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 650 385 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 viscosidad controlable, o bien reticulación reversible, a través de reacciones aza-Diels-Alder con bishidrazonas o bases de bis-Schiff conjugadas

5 La presente invención se refiere a nuevos materiales, que son reticulables reversiblemente por medio de un mecanismo termoreversible, o bien cuya viscosidad se puede ajustar de manera reversible.

Mediante el empleo de bishidrazonas o bases de bis-Schiff conjugadas como componentes diénicos en reacciones aza-Diels se generan materiales funcionales con viscosidad controlable, o bien reticulación reversible.

Estado de la técnica

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

15 En el documento DE 198 32 629 y en el documento DE 199 61 940 se describe un procedimiento en el 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 en el calentamiento. La capa adhesiva en el documento DE 198 32 629 se destruye mediante aporte de energía especialmente elevado. La desactivación de la capa adhesiva es irreversible en ambos casos.

20 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 destruye mediante ultrasonido. Tampoco este procedimiento es realizable de manera irreversible tras un ciclo de pegado.

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

30 En el documento US 2009/0280330 se describe un sistema adhesivo, probablemente empleable varias veces, que presenta una estructura de dos capas. En el caso de una de las capas se trata de una capa con memoria de forma, que se puede hacer flexible térmicamente o endurecer. En el caso de la otra capa se trata de un pegamento seco, que presenta diferentes intensidades de pegado dependiendo de la estructura. No obstante, el problema de tal sistema es la estructura de dos capas, de estructura 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 ciclopentadienilo 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).

45 El empleo de polímeros RAFT monofuncionales para el enlace con polímeros monofuncionales que portan un grupo dihidropirano 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).

50 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.

- 5 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 autorreparadoras, controlables por medio de una reacción Diels-Alder reversible. 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.
- 10 En la solicitud de patente depositada en la Oficina de Patentes y Marcas Alemana el 16-02-2010, con el número 102010001987.9, se dan a conocer sistemas reticulables que presentan un mecanismo de reticulación termoreversible a base de una reacción Diels-Alder o hetero-Diels-Alder. En la solicitud de patente alemana 102010001992.5 depositada el mismo día se dan a conocer sistemas análogos, que presentan una viscosidad controlable por medio del mismo mecanismo termoreversible. En este caso, ambas solicitudes de patente están limitadas predominantemente a sistemas en los que el dienófilo presenta un doble enlace carbono-azufre. Además, en ambos casos se describen solo sistemas que contienen al menos un componente polímero, que se basa en una polimerización radicalaria controlada.

Una composición de elastómero comprende un elastómero con un grupo funcional y un compuesto con un grupo funcional ulterior, formándose de manera reversible, o bien disociándose la reticulación de grupos funcionales en función de la temperatura, es conocida por el documento EP 199 02 484 A1. Como reacción de reticulación se propone una reacción de Diels-Alder.

#### Tarea

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

Además existía la tarea de poner a disposición un método de acoplamiento, o bien reticulación reversible, que fuera empleable para un amplio espectro de agentes aglutinantes.

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

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 aza-Diels-Alder.

Las tareas se solucionaron en especial mediante la puesta a disposición de una formulación novedosa que contiene un componente A, que presenta al menos dos dobles enlaces dienófilos, y un componente B, que presenta al menos dos funcionalidades dieno. En este caso, el componente B presenta al menos dos funcionalidades dieno, tratándose de bishidrazonas o de bases de Schiff en el caso de las funcionalidades dieno.

45 Esta nueva formulación inventiva es acoplable o reticulable a temperatura ambiente. Al mismo tiempo, el acoplamiento, o bien la reticulación, se pueden revertir en al menos un 50 % a una temperatura más elevada.

Según la invención, se entiende por acoplamiento un mecanismo con el que la viscosidad de una formulación es activable de manera reversible. La activación según la invención se efectúa mediante la reacción de dos polímeros y/u oligómeros bifuncionales en cada caso, y/o compuestos de bajo peso molecular, para dar cadenas poliméricas de peso molecular más elevado bajo una primera condición, como por ejemplo una primera temperatura más baja. A la activación según la invención pertenece además la disolución de estos puntos de reacción bajo una segunda condición, como por ejemplo una segunda temperatura más elevada.

Según la invención, se entiende por reticulación un mecanismo con el que una formulación es reticulable de manera reversible. La reticulación según la invención se efectúa mediante la reacción de dos polímeros y/u oligómeros, al menos bifuncionales en cada caso, y/o compuestos de bajo peso molecular, para dar un polímero reticulado bajo una primera condición, como por ejemplo una primera temperatura más baja. A la activación según la invención pertenece además la disolución de estos puntos de reacción bajo una segunda condición, como por ejemplo una segunda temperatura más elevada. En una formulación para la reticulación reversible, al menos uno de ambos componentes A o B presenta más de dos funcionalidades.

En una forma de realización preferente, al menos uno de los componentes A o B se presentan como polímero. Una ventaja de la presente invención consiste en que estos polímeros se pueden seleccionar libremente. En el caso de los polímeros se trata preferentemente de poliácrilatos, polimetacrilatos, poliestirenos, polímeros mixtos de acrilatos, metacrilatos y/o estirenos, poliácilonitrilo, poliéteres, poliésteres, ácidos polilácticos, poliamidas, poliesteramidas, poliuretanos, policarbonatos, poli- $\alpha$ -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. De modo especialmente preferente, en el caso del polímero se trata de un poli(met)acrilato o de un poliestireno.

En una forma de realización especial, estos polímeros especialmente preferentes se producen por medio de una polimerización radicalaria controlada. En este caso se trata especialmente de un procedimiento de polimerización según el método de Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) o Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization (RAFT).

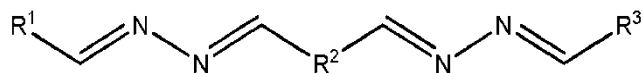
A modo de ejemplo para la forma de realización en la que, en el caso del componente B, se trata de un polímero bifuncional producido por medio de ATRP, la funcionalización con grupos dieno se puede efectuar mediante una reacción análoga a polimerización o una sustitución de átomos de halógeno terminales llevada a cabo durante la ruptura. Esta sustitución se puede conseguir, a modo de ejemplo, mediante adición de mercaptanos funcionalizados con grupos dieno.

La notación (met)acrilato empleada en lo sucesivo representa alquiléster de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico.

En una forma de realización especial, ambos componentes A y B son un polímero respectivamente. Si en el caso de los componentes A y B se trata respectivamente de un polímero, en el caso de estos polímeros se puede tratar de polímeros diferentes o iguales, que se diferencian solo respecto a los grupos funcionales.

Según la invención, se emplean como dienos compuestos que presentan al menos dos funcionalidades dieno, tratándose de bishidrazonas o de bases de Schiff en el caso de las funcionalidades dieno.

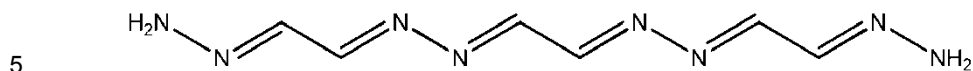
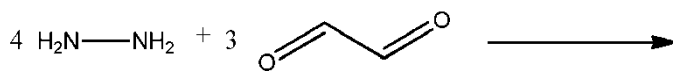
En este caso existen preferentemente dos formas de realización. En la primera forma de realización, la funcionalidad dieno es una bishidrazona. Las bishidrazonas presentan la siguiente estructura:



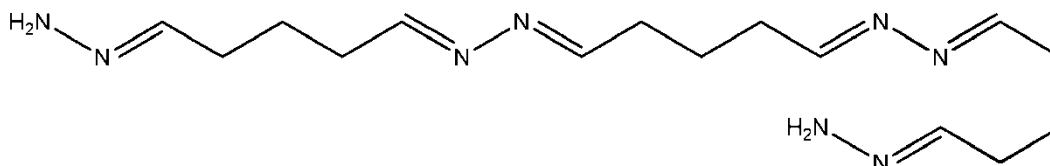
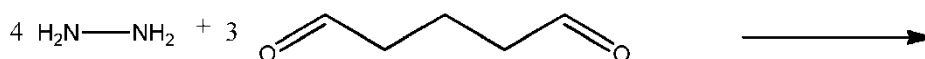
En el caso de  $R^1$  y  $R^3$  se trata aquí de grupos idénticos o diferentes. En el caso de estos grupos se puede tratar de hidrógeno, un grupo hidroxí, amino, mercapto, sililo o un resto hidrocarburo. El resto hidrocarburo puede ser lineal, parcialmente cíclico o ramificado. Además, el resto hidrocarburo puede contener grupos insaturados o aromáticos, o bien estar constituido completamente por grupos aromáticos. Además, el resto hidrocarburo puede presentar otros grupos funcionales.

En el caso de  $R^2$  se trata de un grupo hidrocarburo bienlazante, lineal, ramificado, cíclico o parcialmente cíclico, que puede contener o presentar otros grupos insaturados o aromáticos, así como sustituyentes funcionales.

Tales compuestos se pueden sintetizar a partir de dicetonas, dialdehídos o glicoxal e hidrazina. En el caso del producto de glicoxal e hidrazina se producen tanto grupos hidrazona, como también bases de Schiff, que pueden ambos grupos según la competir entre sí, siendo invención:

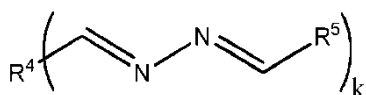


Es más descriptiva la síntesis, a modo de ejemplo, a partir de glutaraldehído e hidrazona:



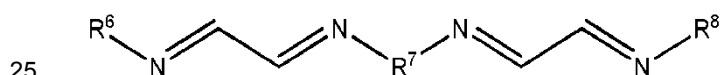
El especialista encuentra detalles de la síntesis de bishidrazona en Goldin et al. (Vyssokomolekulyarny Soedniniya Ser.B, 1975, 17(6), páginas 463-5).

15 En una forma de realización, en la que, en el caso del dieno, se trata de un compuesto oligómero o polímero, en una posible forma de realización uno de los grupos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> o R<sup>3</sup> está enlazado a un oligómero o polímero. En una forma de realización alternativa a tal efecto, los grupos dieno están enlazados al polímero, o bien oligómero, con separación espacial entre sí. A modo de ejemplo, tal forma de realización puede presentar la siguiente apariencia:



20 En el caso del grupo R<sup>4</sup> se trata aquí del polímero, o bien oligómero. Para R<sup>5</sup> son posibles los mismos grupos que se indicaron ya para R<sup>1</sup>, o bien R<sup>3</sup>. Si en este caso se trata de oligómeros o polímeros, estos son preferentemente monoenlazantes. En el caso de k se trata de un número mayor o igual a 2, preferentemente mayor o igual a dos y menor que 10.

En la segunda forma de realización alternativa, en el caso de las funcionalidades dieno se trata bases de Schiff. Las bases de Schiff presentan la siguiente funcionalidad:

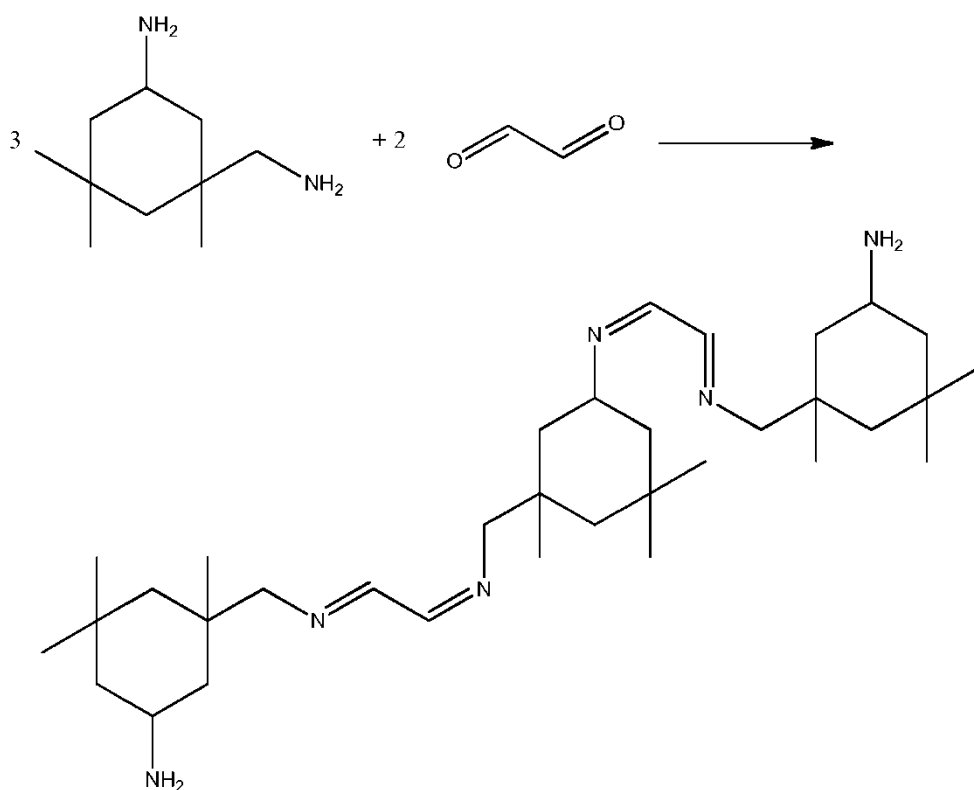


En el caso de R<sup>6</sup> y R<sup>8</sup> se trata aquí de grupos idénticos o diferentes. En el caso de estos grupos se puede tratar de hidrógeno, un grupo hidroxilo, amina, mercapto, sililo, o de un resto hidrocarburo. El resto hidrocarburo puede ser lineal, parcialmente cíclico o ramificado. Además, el resto hidrocarburo puede presentar grupos insaturados o

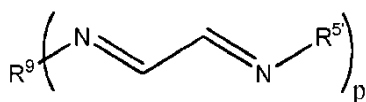
aromáticos, o bien estar constituido completamente por grupos aromáticos. Además, el resto hidrocarburo puede presentar otros grupos funcionales.

En el caso de  $R^7$  se trata de un grupo hidrocarburo bienlazante, lineal, ramificado, cíclico o parcialmente cíclico, que puede contener o presentar otros grupos insaturados o aromáticos, así como sustituyentes funcionales.

- 5 Tales compuestos se sintetizan a partir de glioxal o dicetonas vecinales, y aminas di-, trivalentes, o de valencia superior. Un ejemplo de tal síntesis es la reacción de glioxal con isoforondiamina (IPD):



- 10 En una forma de realización, en la que, en el caso de este dieno, se trata de un compuesto oligómero o polímero, en una posible forma de realización uno de los grupos  $R^6$ ,  $R^7$  o  $R^8$  está enlazado a un oligómero o polímero. En una forma de realización alternativa a tal efecto, los grupos dieno están unidos al polímero, o bien oligómero, con separación espacial entre sí. A modo de ejemplo, tal forma de realización puede presentar la siguiente apariencia:



- 15 En el caso del grupo  $R^9$  se puede tratar aquí del polímero, o bien oligómero. Para  $R^5$  son posibles los mismos grupos que se indicaron ya para  $R^1$ , o bien  $R^3$ . Si en este caso se trata de oligómeros o polímeros, estos son preferentemente monoenlazantes. En el caso de  $p$  se trata de un número mayor o igual a 2, preferentemente mayor o igual a dos y menor que 10.

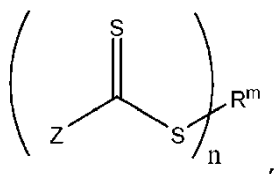
- 20 En el caso de los dienófilos bi-, o bien multifuncionales empleados, se puede tratar de sustancias de diversos tipos. Como ya se ha indicado, estos compuestos de bajo peso molecular pueden ser oligómeros o polímeros. En estos dos últimos casos, los grupos dienófilos pueden estar enlazados a extremos de cadenas, o como sustituyentes en la cadena de oligómero, o bien polímero. En el caso de sistemas reticulantes con oligómeros, o bien polímeros con sustitución dienófila, que presentan una funcionalidad mayor que 2, cadenas diferentes pueden presentar también distintos grados de funcionalización. En tal caso se indica un grado de funcionalización promedio. Los oligómeros o polímeros de sustitución dienófila se pueden haber realizado por medio de diferentes métodos: en el caso del método monomérico se copolimerizan monómeros funcionales – que presentan un sustituyente dienófilo –. En el método de protección terminal se interrumpe una polimerización por medio de un compuesto de sustitución

apropiada. De este modo se substituye un extremo de cadena. El segundo extremo de cadena substituido se puede realizar, a modo de ejemplo, mediante empleo de un iniciador substituido o bifuncional. En el método de una reacción análoga a polimerización se hacen reaccionar grupos funcionales en los extremos de cadenas, o bien en la cadena, con un compuesto, que presenta un grupo reactivo con la funcionalidad en el polímero, y un segundo grupo dienófilo.

Los grupos dienófilos para una reacción aza-Diels-Alder son conocidos generalmente por la literatura. Un ejemplo de dienófilos con un doble enlace carbono-carbono son maleinimidas. Un ejemplo de un dienófilo bifuncional de bajo peso molecular es p-benceno-bismaleimida, que se encuentra disponible comercialmente bajo el nombre de producto COMPIMIDE® de la firma EVONIK Technochemie GmbH.

También se pueden emplear dienófilos conocidos por la química de la reacción hetero-Diels-Alder, como aldehídos substituídos electroattractores conjugados, cetonas o iminas.

En una forma de realización especial, en el caso del dienófilo se trata de un compuesto con un doble enlace carbono-carbono. En este caso, además de las tiocetonas, conocidas generalmente, también se puede tratar alternativamente de un ditióéster. En tal caso, el dienófilo es preferentemente un compuesto con la estructura



tratándose, en el caso de Z, de un grupo fuertemente electroattractor, en el caso de R<sup>m</sup> se trata de un grupo orgánico multienlazante, basado preferentemente en alcoholes ramificados o lineales alquílicos, aromáticos, o de una combinación de alcoholes alquílicos y aromáticos multifuncionales, compuestos halogenados multifuncionales, ácidos carboxílicos multifuncionales o aminas multifuncionales. Alternativamente, en el caso de R<sup>m</sup> se puede tratar también de un polímero. El número de grupos ditióéster 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, por consiguiente, una reacción Diels-Alder rápida. Se pueden deducir detalles de esta forma de realización de las solicitudes de patente alemanas DE 102010001987.9 y DE 102010001992.5.

Sorprendentemente se descubrió que estos sistemas se 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 un 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.

Otro aspecto de la presente invención es el procedimiento para el acoplamiento, o bien 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 aza-Diels-Alder a temperatura ambiente, presentando el dieno implicado en la reacción aza-Diels-Alder dos funcionalidades dieno, tratándose de bishidrazonas o de bases de Schiff en el caso de las funcionalidades dieno.

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-aza-Diels-Alder. En la puesta en práctica de este segundo paso de procedimiento, en el caso de un sistema reticulado tras el primer 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 coagulantes, plastificantes, modificadores de tenacidad al impacto, espesantes, antiespumantes, aditivos dispersantes, rectificadores de reología, agentes adhesivos, aditivos para la resistencia a arañazos, catalizadores o estabilizadores.

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

La reacción de acoplamiento, o bien 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 del acoplamiento, o bien de la reticulación, tras el mezclado de los componentes A y B se puede añadir un catalizador, en lo sucesivo llamado catalizador de reticulación adicional, sin limitar la invención a sistemas reticulantes de este modo. 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. En el caso de empleo de tal catalizador de reticulación, la reticulación se efectúa tras el mezclado de los componentes A y B con el catalizador de reticulación en el intervalo de 8 min, preferentemente en el intervalo de 5 min, de modo especialmente preferente en el intervalo de 2 min.

En una forma de realización alternativa, el acoplamiento, o bien 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-(aza)-Diels-Alder.

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-aza-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.

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.

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

En el sector de la prototipación rápida para los materiales reticulantes y desreticulantes aquí descritos, se pueden encontrar ejemplos de aplicaciones en el campo FDM (modelado por deposición fundida), o en la impresión 3D



mediante procedimientos de inyección de tinta con fusiones de baja viscosidad. No obstante, también es posible la aplicación en otros procedimientos de prototipación rápida.

En la figura 1 se representa a modo de ejemplo con fines ilustrativos la reacción de reticulación entre un total de 5 p-benzobismaleimidas, una base de Schiff trifuncional y una bifuncional.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Formulación acoplable o reticulable de manera reversible, caracterizada por que la formulación se puede hacer reaccionar por medio de una reacción aza-Diels-Alder, porque la formulación contiene un componente A, que presenta al menos dos dobles enlaces dienófilos, porque la formulación contiene un componente B, que presenta al menos dos funcionalidades dieno, tratándose de bishidrazonas o de bases de Schiff en el caso de las funcionalidades dieno.
- 2.- Formulación según al menos una de las reivindicaciones 1, caracterizada por que al menos uno de ambos componentes A o B presenta más de dos funcionalidades.
- 10 3.- Formulación según al menos una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que al menos uno de los componentes A o B se presenta como polímero.
- 4.- Formulación según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que, en el caso de los componentes A y B, se trata respectivamente de un polímero, y por que, en el caso de estos polímeros, se puede tratar de polímeros iguales o diferentes.
- 15 5.- Formulación según la reivindicación 3, caracterizada por que, en el caso de los polímeros, se trata de poliácridatos, polimetacrilatos, poliestirenos, polímeros mixtos de acrilatos, metacrilatos y/o estirenos, poliácridonitrilo, poliéteres, poliésteres, ácidos polilácticos, poliamidas, poliésteramidas, poliuretanos, policarbonatos, poli- $\alpha$ -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.
- 20 6.- Formulación según la reivindicación 5, caracterizada por que, en el caso del polímero, se trata de un poli(met)acrilato o un poliestireno, y por que éste se produjo por medio de ATRP, NMP o RAFT.
- 25 7.- Procedimiento para la reticulación reversible, caracterizado por que se reticula una formulación constituida por dos componentes A y B diferentes por medio de una reacción aza-Diels-Alder a temperatura ambiente, y a una temperatura más elevada se disuelven de nuevo al menos un 50 % de los puntos de reticulación por medio de una reacción retro-aza-Diels-Alder, y por que el dieno implicado en la reacción aza-Diels-Alder presenta dos funcionalidades dieno, tratándose de de bishidrazonas o de bases de Schiff en el caso de las funcionalidades dieno.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que, a una temperatura por encima de 80°C preferentemente en el intervalo de 5 minutos, al menos un 90 % de la formulación es soluble de nuevo en un disolvente apropiado para la reticulación.
- 30 9.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado por que, en el caso de los componentes A y/o B, se trata de polímeros según la reivindicación 5.
- 10.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado por que la reticulación se efectúa tras el mezclado de los componentes A y B en el intervalo de 2 min.
- 11.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado por que la reticulación se efectúa tras el mezclado de los componentes A y B con un catalizador de reticulación en el intervalo de 2 min.
- 35 12.- Empleo de una formulación según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6 en pegamentos, masas de sellado, masas de moldeo, esmaltes, pinturas, revestimientos, tintas o materiales compuestos.
- 13.- Empleo de una formulación según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6 en un procedimiento de modelado por deposición fundida, impresión por chorro de tinta 3D u otro procedimiento de prototipación rápida.

Fig.1:

