

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 997**

51 Int. Cl.:

C09J 4/00 (2006.01)

C08G 63/688 (2006.01)

C08G 67/02 (2006.01)

C09J 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.01.2011 PCT/EP2011/050041**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.08.2011 WO11101175**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.01.2011 E 11700156 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017 EP 2536796**

54 Título: **Materiales funcionales con viscosidad controlable**

30 Prioridad:

16.02.2010 DE 102010001992

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

23.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 650 997 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

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un nuevo método para controlar la viscosidad de, por ejemplo, formulaciones adhesivas o de revestimiento.

10 El método de control de la viscosidad posibilita un endurecimiento termoplástico muy rápido de una formulación ya a la temperatura ambiente y a una clara reducción de la viscosidad a temperaturas elevadas, de modo que se recupera una aptitud para el tratamiento sencilla y, p. ej., los sustratos originalmente pegados se pueden separar fácilmente de nuevo uno de otro. En este caso, un aspecto particular es que son posibles varios ciclos de un endurecimiento termoplástico y una clara reducción de la viscosidad con el presente sistema.

Estado de la técnica

15 Métodos para el enlace reversible de polímeros son de gran interés para un amplio campo de aplicaciones. Por ejemplo, en aplicaciones adhesivas se describen diversas posibilidades para la industria del automóvil o la industria de los semiconductores. Pero también en el caso de la construcción de máquinas, aparatos de precisión mecánicos o en la industria de la construcción son interesantes este tipo de adhesivos. Junto a aplicaciones adhesivas, los polímeros enlazables de modo reversible pueden ser también interesantes en selladores, masas de revestimiento tales como barnices o pinturas o en la producción de cuerpos moldeados.

20 En el documento DE 198 32 629 y en el documento DE 199 61 940 se describen procedimientos en los que se descomponen térmicamente adhesivos a base de epoxi, urea, (met)acrilato o isocianato. La formulación adhesiva del documento DE 199 61 940 contiene para ello una sustancia térmicamente inestable que es activada al calentarla. La capa adhesiva en el documento DE 198 32 629 es descompuesta mediante una incorporación de energía particularmente elevada. La desactivación de la capa adhesiva es irreversible en ambos casos.

25 En el documento US 2005/0159521 o bien en el documento US 2009/0090461 se describe un sistema adhesivo que es reticulado en los radicales mediante irradiación con radiación actínica y es descompuesto mediante ultrasonidos. También este procedimiento ya no se puede realizar de manera irreversible después de un ciclo adhesivo.

En el documento EP 2 062 926, en las cadenas de un poliuretano para aplicaciones adhesivas están incorporados grupos urea térmicamente lábiles e impedidos estéricamente que son destruidos mediante la incorporación de energía térmica y, con ello, se reduce el efecto adhesivo de manera suficiente para liberar la unión.

30 En el documento US 2009/0280330 se describe un sistema adhesivo probablemente varias veces aplicable que presenta una estructura bicapa. En el caso de una capa se trata de una capa de memoria de forma que es térmicamente flexible o que puede ser endurecida. En el caso de la otra capa se trata de un adhesivo seco que presenta diferentes poderes adhesivos en función de la estructura. El problema de un sistema de este tipo es, sin embargo, la estructura bicapa a constituir de manera compleja y la pegajosidad residual a esperar después del calentamiento de la capa de memoria de forma.

35 Bajo la expresión genérica "química click" se investigan desde hace algunos años, ante todo en el mundo académico, métodos para la constitución de copolímeros de bloque. En este caso, se combinan entre sí dos homopolímeros diferentes con grupos extremos enlazables y, p. ej., mediante una reacción de Diels-Alder, una reacción análoga a Diels-Alder o bien otra cicloadición se unen entre sí. El objetivo de esta reacción es constituir cadenas poliméricas térmicamente estables, lineales y eventualmente de elevado peso molecular. En Inglis et al. (Macromolecules 2010, 43, págs. 33-36) se describen, por ejemplo, para este fin polímeros con grupos extremos de ciclopentadienilo que se pueden obtener a partir de polímeros preparados mediante ATRP. Estos grupos de ciclopentadienilo pueden reaccionar muy rápidamente con polímeros en reacciones de hetero-Diels-Alder que portan ditioésteres pobres en electrones como grupos extremos (Inglis et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, págs. 2411-2414).

45 El uso de polímeros RAFT monofuncionales para el enlace con polímeros monofuncionales que presentan un grupo dihidrotiopirano a través de una reacción de hetero-Diels-Alder se encuentra en Sinnwell et al. (Chem. Comm. 2008, 2052-2054). Con este método se pueden realizar copolímeros dibloque AB. Variantes rápidas de este enlace hetero-Diels-Alder para la síntesis de copolímeros de bloque AB con un grupo ditioéster presente después de una polimerización RAFT y un grupo extremo dienilo se describen, en Inglis et al. (Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, págs. 2411-14) y en Inglis et al. (Macromol. Rapid Commun. 2009, 30, págs. 1792-98). La preparación análoga de

polímeros de estrella de múltiples brazos se encuentra en Sinnwell et al. (J. Pol. Sci.: Parte A: Pol. Chem. 2009, 47, págs. 2207-13).

5 En el documento US 6.933.361 se describe un sistema para la producción de cuerpos moldeados transparentes, reparables de manera sencilla. El sistema se compone de dos monómeros multifuncionales que se polimerizan para formar una red muy densa mediante una reacción de Diels-Alder. En este caso se trata en el caso de una funcionalidad de una imida de ácido maleico y en el caso de la otra funcionalidad de un furano. La conexión térmica de una red muy densa de este tipo sirve para la reparación de la misma. La reticulación tiene lugar a temperaturas por encima de 100°C. La retroreacción parcial tiene lugar a temperaturas todavía más elevadas.

10 En Syrett et al. (Polym. Chem. 2010, DOI: 10.1039/b9py00316a) se describen polímeros de estrella para uso como mejoradores del flujo en aceites. Estos presentan propiedades autocurativas controlables mediante una reacción reversible de Diels-Alder. Para ello, cadenas de polimetacrilato monofuncionales se combinan con polimetacrilatos que en el centro de la cadena disponen, como fragmento del iniciador empleado, de un grupo utilizable en una reacción reversible de Diels-Alder.

15 El documento US 2005/067373, así como el documento EP 2 166 030 dan a conocer sistemas de Diels-Alder basados en furanos y anhídrido del ácido maleico. La reticulación de un sistema de este tipo tiene lugar a temperaturas por encima de 100°C. El desacoplamiento de los enlaces formados tiene lugar de manera correspondiente a temperaturas todavía más elevadas. El documento JP 2000 001529 da a conocer furanos mercapto-funcionalizados que pasan a formar parte de una reacción de reticulación de Diels-Alder ya entre 50 y 100°C. Sin embargo, también esta reacción se encuentra todavía claramente mejor a temperatura ambiente. El documento WO 2010/144774 da a conocer finalmente un mecanismo reversible de Diels-Alder para aplicaciones adhesivas. Sin embargo, también aquí se ha de calentar la composición para la reticulación. Además, también el documento WO 2010/144774 da a conocer en detalle exclusivamente la combinación a base de furanos e imidas del ácido maleico.

Misión

25 Misión de la presente invención es proporcionar un nuevo método empleable de modo reversible para controlar viscosidades, el cual pueda ser empleado en un amplio espectro de formulaciones.

En particular, la misión consiste en proporcionar un método utilizable de manera reversible que pueda ser puesto en funcionamiento varias veces, es decir, al menos cinco veces sin una gran pérdida de las propiedades.

30 Además de ello, la misión consiste en proporcionar un método utilizable de modo reversible que pueda ser activado muy rápidamente a bajas temperaturas y que pueda ser desactivado de nuevo bajo condiciones que sean inocuas para la formulación y los sustratos eventualmente revestidos.

Solución

35 Los problemas se resuelven mediante el desarrollo de un nuevo mecanismo convertible de modo reversible que puede ser empleado independientemente de los componentes de la formulación tales como aglutinantes para polímeros de diferente tipo. Con el mecanismo se proporcionan también nuevas formulaciones convertibles de modo reversible. Sorprendentemente, se encontró que los problemas planteados pueden resolverse mediante una formulación, conforme a las reivindicaciones 1 a 8, que puede ser convertida mediante una reacción de Diels-Alder o una reacción de hetero-Diels-Alder. La conversión de acuerdo con la invención tiene lugar mediante el acoplamiento de polímeros y/u oligómeros y/o compuestos de bajo peso molecular a cadenas poliméricas de elevado peso molecular bajo una primera condición tal como, por ejemplo, una primera temperatura baja. A la conversión de acuerdo con la invención pertenece, además de ello, la solución de estos puntos de acoplamiento bajo una segunda condición tal como, por ejemplo, una segunda temperatura elevada.

45 Se trata de una formulación convertible de modo reversible conforme a las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque la formulación puede ser convertida mediante una reacción de Diels-Alder o una reacción de hetero-Diels-Alder, porque la formulación contiene un componente A que presenta dos dobles enlaces dienófilos, porque la formulación contiene un componente B que presenta dos funcionalidades dieno, porque al menos uno de los componentes A o B está presente en forma de polímero y porque la formulación forma cadenas poliméricas de alto peso molecular a la temperatura ambiente, y las cadenas poliméricas de alto peso molecular son degradadas a una temperatura elevada en al menos un 50% de nuevo para formar los eductos y/o segmentos de cadena más cortos, y se caracteriza porque en el caso del dienófilo se trata de un compuesto con un doble enlace carbono-azufre.

50

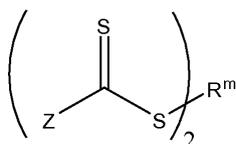
Para el caso de que los componentes A y B se traten en cada caso de un polímero, en el caso de estos polímeros puede tratarse de polímeros diferentes o de polímeros iguales que sólo se diferencian en relación con los grupos funcionales.

5 En el caso de los polímeros puede tratarse de poliacrilatos, polimetacrilatos, poliestirenos, productos de polimerización mixtos a base de acrilatos, metacrilatos y/o estirenos, poliacrilonitrilo, poliéteres, poliésteres, poliácidos lácticos, poliamidas, poliéster-amidas, poliuretanos, policarbonatos, poli- α -olefinas amorfas o parcialmente cristalinas, EPDM, EPM, polibutadienos hidrogenados o no hidrogenados, ABS, SBR, polisiloxanos y/o copolímeros de bloques, de peine y/o de estrella de estos polímeros. Estos polímeros de estrella pueden presentar más de 30 brazos. La composición de los brazos puede variar y componerse de diferentes polímeros. También estos brazos pueden presentar de nuevo puntos de ramificación. Los polímeros de tipo peine pueden presentar una estructura de bloques, así como brazos del peine variables.

La grafía utilizada en lo que sigue (met)acrilatos representa ésteres alquílicos del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico.

15 Un aspecto particular de la invención es que la formulación se puede convertir a temperatura ambiente y los puntos de acoplamiento se pueden liberar de nuevo en al menos un 50% a una temperatura elevada. En particular, la formulación se presenta a temperatura ambiente en forma de cadenas poliméricas de elevado peso molecular. Estas cadenas poliméricas de elevado peso molecular se degradan de nuevo en al menos un 50% a una temperatura elevada para formar los eductos y/o segmentos de cadena más cortos. Con ello, se recupera una aptitud para el tratamiento termoplástico, p. ej., para liberar un punto de adhesivo o continuar tratando una masa de moldeo.

20 En el caso del dienófilo se trata de un compuesto con un doble enlace carbono-azufre y, con ello, en el caso de la reacción de reticulación preferida, de una reacción de hetero-Diels-Alder. De manera particularmente preferida, en el caso del dienófilo se trata de un ditioéster. De manera muy particularmente preferida, el dienófilo es un compuesto con la estructura



25 /, en donde en el caso de Z se trata de un grupo fuertemente sustractor de electrones, en el caso de R^m se trata de un grupo orgánico de doble enlace, preferiblemente basado en alcoholes ramificados o lineales, alquílicos, aromáticos o en una combinación de alcoholes bifuncionales alquílicos y aromáticos, compuestos halogenados bifuncionales, ácidos carboxílicos bifuncionales o aminas bifuncionales. Alternativamente, en el caso de R^m se puede tratar también de un polímero. En este caso, los grupos sustractores de electrones se encuentran preferiblemente en los dos extremos de la cadena.

30 En una forma de realización preferida, el grupo Z es un grupo 2-piridilo, un grupo fosforilo o un grupo sulfonilo. Además, entran en consideración grupos ciano o trifluorometilo, así como cualquier otro grupo Z que reduzca muy intensamente la densidad de electrones del doble enlace C=S y, por consiguiente, permita una rápida reacción de Diels-Alder.

35 Sorprendentemente, se encontró que estos sistemas se acoplan muy rápidamente ya a la temperatura ambiente, bajo la adición opcional de un catalizador. De manera igualmente sorprendente se encontró que estos termoplásticos de cadena larga que resultan de ello pueden ser reducidos de manera sencilla y casi por completo a un termoplástico de cadena corta ya a temperaturas muy bajas de, p. ej., algo por encima de 80°C. Además de ello, se encontró de manera muy sorprendente que después de ello puede tener lugar de nuevo un acoplamiento renovado para formar un termoplástico de cadena larga, sin la adición ulterior de uno de los dos componentes y/o catalizador, p. ej., mediante un puro enfriamiento. Además de ello, un efecto particularmente sorprendente es que estos ciclos a base de acoplamiento y retroconversión a un termoplástico de cadena corta puedan llevarse a cabo al menos tres veces, preferiblemente al menos cinco veces sin una gran pérdida de las propiedades de la formulación.

45 En una forma de realización preferida, en el caso del componente B se trata de un polímero bifuncional, preparado mediante polimerización en los radicales mediante transferencia de átomos (ATRP). En este caso, la funcionalización con los grupos dieno tiene lugar mediante una sustitución de átomos de halógeno en posición terminal análoga a polímeros o realizada durante la interrupción. Esta sustitución puede tener lugar, por ejemplo, mediante la adición de mercaptanos funcionalizados con grupos dieno.

En la misma forma de realización preferida, como componente A se puede utilizar un compuesto orgánico de bajo peso molecular con 2 grupos ditioéster, de manera correspondiente a la realización anterior que presenta un grupo Z que reduce fuertemente la densidad de electrones del doble enlace C=S.

5 Otro aspecto de la presente invención es el procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 9 a 13 para la conversión reversible.

En el caso de la realización de este procedimiento, una formulación a base de al menos dos componentes A y B diferentes se acopla a la temperatura ambiente mediante una reacción de Diels-Alder o bien una reacción de hetero-Diels-Alder. En una segunda etapa del procedimiento se libera de nuevo a una temperatura elevada al menos el 50%, preferiblemente al menos el 90% y de manera particularmente preferida al menos el 99% de los puntos de acoplamiento mediante una reacción de retro-Diels-Alder o bien una reacción de retro-hetero-Diels-Alder.

10 Mediante la formación de termoplásticos de cadena larga aumenta la viscosidad de la formulación hasta formar una red física condicionada por el bucle con propiedades durómeras o bien elastómeras. La ventaja del presente mecanismo es en este caso el que con este endurecimiento la formulación convertible de manera reversible conserva simultáneamente propiedades termoplásticas, a diferencia de sistemas según el estado de la técnica. Además de ello, la ventaja de un sistema que endurece de forma reversible pero que no se reticula es que durante el desacoplamiento o bien "retroconversión" no permanecen partículas de gel en forma de componentes no desreticulados. De manera correspondiente, para el procedimiento de acuerdo con la invención de una conversión reversible entre dos estados termoplásticos diferentes se ha de esperar un mayor número de ciclos posibles que en el caso de un sistema reticulante de forma reversible.

20 El término formulación y todos los datos porcentuales ligados a la misma se refieren en este caso sólo a los componentes A y B. Otros componentes de la formulación tal como se pueden añadir, por ejemplo, en una composición de revestimiento o adhesiva, no se tienen en cuenta en esta consideración. Adicionalmente, el término formulación describe en el marco de este documento exclusivamente los componentes A y B así como un catalizador de reticulación opcional. Por el contrario, el término composición comprende, junto a la formulación, 25 componentes adicionalmente añadidos. En el caso de estos componentes adicionales puede tratarse de aditivos específicamente escogidos para la aplicación respectiva tales como, por ejemplo, cargas, pigmentos, aditivos, inductores de compatibilidad, co-aglutinantes, plastificantes, modificadores de la tenacidad al impacto, espesantes, antiespumantes, aditivos de dispersión, mejoradores de la reología, inductores de adherencia, aditivos de resistencia al rayado, catalizadores o estabilizadores.

30 De manera correspondiente a la formulación ya descrita, en el procedimiento se reúnen primeramente los componentes A y B así como otros aditivos opcionales. En el caso de los componentes A y/o B se trata de al menos un polímero de acuerdo con la enumeración recogida más arriba.

35 La reacción de acoplamiento puede tener lugar a la temperatura ambiente en el espacio de 10 min, preferiblemente en el espacio de 5 min, de manera particularmente preferida en el espacio de 2 min y de manera muy particularmente preferida en el espacio de un minuto. Para la aceleración del acoplamiento se puede añadir un catalizador después de la mezcladura de los componentes A y B. En el caso de estos catalizadores se trata, por norma general, de ácidos fuertes tales como ácido trifluoroacético o ácido sulfúrico, o de ácidos de Lewis tales como, p. ej., trifluoruro de boro, dicloruro de zinc, dicloruro-diisopropilato de titanio o tricloruro de aluminio.

40 En una forma de realización alternativa, el acoplamiento también se puede acelerar sin un catalizador, p. ej., por vía térmica. En este caso, la temperatura de activación se encuentra por debajo de la temperatura que se requiere para la reacción de retro-(hetero)-Diels-Alder.

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

50 Las formulaciones o bien procedimientos de acuerdo con la invención pueden pasar a utilizarse en los más diversos sectores de aplicación. La enumeración que sigue muestra algunos sectores de aplicación preferidos a modo de ejemplo, sin limitar la invención a este respecto de forma alguna. Sectores de aplicación preferidos de este tipo son adhesivos, selladores, masas de moldeo, barnices, pinturas, revestimientos, materiales compuestos, tintas o aditivos de aceite tales como mejoradores de la fluencia.

En el caso de estas tintas se trata, por ejemplo, de composiciones que se aplican térmicamente y se endurecen sobre el sustrato. Si se utilizan oligómeros conductores o aditivos para generar una conductividad en general, se

obtiene una tinta eléctricamente conductora que puede ser tratada, p. ej., mediante procedimiento de chorros de burbujas.

5 Ejemplos de los sectores de aplicación de barnices, revestimientos y pinturas son composiciones que pueden impregnar o humectar particularmente bien, p. ej., materiales porosos en estado poco viscoso y que a continuación de la reacción de acoplamiento proporcionan materiales altamente coherentes. Características similares son importantes para adhesivos que deben presentar una elevada cohesión y a pesar de ello deben humectar fácilmente las superficies de los materiales a pegar. Otra aplicación en el sector adhesivo es, por ejemplo, una unión sólo temporalmente requerida, a desprender posteriormente de nuevo tal como puede suceder en diferentes procesos de producción, por ejemplo, en la construcción de automóviles o en la construcción de máquinas.

10 Otra aplicación imaginable es el pegado de piezas componentes que, considerado a través de la vida útil de todo el producto, tienen una probabilidad de intercambio elevada y, por lo tanto, deberían poder ser eliminados de la manera más sencilla posible y sin dejar residuos. Un ejemplo de una aplicación de este tipo es el pegado de parabrisas de automóviles. Otros ejemplos son procesos de fabricación en el sector de la electrónica, tecnología de información, en la industria de la construcción o la industria del mueble. Otra aplicación interesante para un
15 desacoplamiento a baja temperatura de acuerdo con la invención podría encontrarse en el sector de la técnica médica, en particular en el sector de la técnica ortopédica.

Un ejemplo particular para adhesivos o selladores es el uso en envases de alimentos que se pueden desprender o bien abrir por sí solos durante el calentamiento, por ejemplo en un microondas.

20 Un ejemplo de aplicaciones en el sector de prototipado rápido para los materiales a reticular y desreticular aquí descritos se puede encontrar en el sector FDM (modelación por deposición fusionada) o en procedimientos de impresión en 3D por chorro de tinta con masas fundidas poco viscosas.

Ejemplos

25 Los pesos moleculares medios numéricos M_n y el índice de molecularidad PDI de los polímeros se determinaron mediante GPC (cromatografía de permeación en gel). Las mediciones se llevaron a cabo con un aparato PL-GPC 50 Plus de la razón social Polymer Laboratories Inc. a 30°C en tetrahidrofurano (THF) frente a una serie de patrones de poliestireno (aprox. 200 a $1 \cdot 10^6$ g/mol).

Los análisis de RMN se realizaron en un espectrómetro Bruker AM de 400 MHz.

30 Las mediciones reológicas tienen lugar como mediciones placa-placa según la norma ISO 6721 parte 10, rampa de temperatura = 2 K/min. Los puntos de medición rellenos corresponden a un intervalo de medición de -5°C a +150°C, los puntos de medición no rellenos corresponden a una metodología de medición con un intervalo de medición de 100°C a 200°C.

Ejemplo 1: Síntesis de bis(bromo)-poli(metacrilatos de metilo)

35 50 equivalentes de metacrilato de metilo (MMA), 1 equivalente de 1,2-bis(bromoisobutiloxi)etano, 0,105 equivalentes de bromuro de cobre(I), 0,0125 equivalentes de bromuro de cobre(II) y 0,25 equivalentes de 2,2'-bipiridina se disponen en un matraz de tres bocas de 1 L con agitador magnético, tubería de alimentación de nitrógeno y refrigerador de reflujo. Se añade acetona a la mezcla hasta que estén presentes 500 mL de una disolución al 50% (en vol.). El oxígeno presente se separa mediante el paso durante 40 minutos de nitrógeno. La mezcla se calienta a continuación bajo nitrógeno en un baño de aceite hasta 50°C. Después de polimerización durante 2 h, ésta se interrumpe mediante el enfriamiento en un baño de hielo y la aportación de oxígeno del aire. El catalizador de cobre se separa mediante filtración a través de una columna corta, cargada con óxido de aluminio neutro. El poli(metacrilato de metilo) terminado en bromo (PMMA-Br₂) se precipita dos veces en hexano frío, entremedias se disuelve en un poco de acetona. El peso molecular se determina mediante GPC (THF): $M_n = 3500$ g·mol⁻¹, $PDI = 1.2$.

Ejemplo 2: Síntesis de bis(ciclopentadienil)-poli(metacrilato de metilo):

45 50 1 equivalente de PMMA-Br₂ de la etapa 1, 12 equivalentes de yoduro de sodio, 4 equivalentes de tributilfosfano y 8 equivalentes de níqueloceno se disuelven en un matraz de tres bocas de 50 mL con agitador magnético, refrigerador de reflujo y embudo de goteo bajo nitrógeno en tetrahidrofurano (THF) seco, de modo que se forman 25 mL de una disolución 0,1 molar referida al polímero. La disolución se agita durante 12 horas a la temperatura ambiente y la disolución de la reacción se purifica a continuación mediante cromatografía en columna a través de una columna corta cargada con óxido de aluminio de carácter básico. El poli(metacrilato de metilo) terminado en ciclopentadienilo

(PMMA-Cp₂) se precipita dos veces en hexano frío. La funcionalización doble que ha tenido lugar en más de un 95% con grupos ciclopentadienilo se detecta mediante ESI-MS. Los valores m/z son en cada caso aprox. 29,6 g mol⁻¹ menores con respecto a la medición del producto del Ejemplo 1.

Ejemplo 3: Síntesis de poli(acrilato de n-butilo) Br-funcional

5 80 equivalentes de acrilato de n-butilo (nBA), 1 equivalente de 1,2-bis(bromoisobutiloxi)etano, 0,105 equivalentes de bromuro de cobre(I), 0,0125 equivalentes de bromuro de cobre(II) y 0,25 equivalentes de 2,2'-bipiridina se disponen en un matraz de tres bocas de 1 L con agitador magnético, tubería de alimentación de nitrógeno y refrigerador de reflujo. A la mezcla se añade tal cantidad de acetona hasta que estén presentes 500 mL de una disolución al 50% en vol. El oxígeno presente se separa mediante el paso durante 40 minutos de nitrógeno. Después
10 de ello, la mezcla se calienta bajo nitrógeno en un baño de aceite hasta 60°C. Después de polimerización durante 3 h, ésta se interrumpe mediante el enfriamiento a la temperatura ambiente y la aportación de oxígeno del aire. El catalizador de cobre se separa mediante filtración a través de una columna corta, cargada con óxido de aluminio neutro. El poli(acrilato de n-butilo) terminado en bromo se obtiene mediante evaporación del disolvente. El peso molecular se determina mediante GPC (THF): $M_n = 12000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $PDI = 1,3$.

15 Ejemplo 4: Síntesis de poli(metacrilato de i-bornilo-co-acrilato de butilo) Br-funcional:

32 equivalentes de acrilato de isobornilo (iBoMA), 25 equivalentes de acrilato de n-butirilato (nBA), 1 equivalente de 1,2-bis(bromoisobutiloxi)etano, 0,105 equivalentes de bromuro de cobre(I), 0,0125 equivalentes de bromuro de cobre(II) y 0,25 equivalentes de 2,2'-bipiridina se disponen en un matraz de tres bocas de 1 L con agitador magnético, tubería de alimentación de nitrógeno y refrigerador de reflujo. A la mezcla se añade tal cantidad de acetona hasta que estén presentes 500 mL de una disolución al 50% en vol. El oxígeno presente se separa
20 mediante el paso durante 40 minutos de nitrógeno. Después de ello, la mezcla se calienta bajo nitrógeno en un baño de aceite hasta 60°C. Después de polimerización durante 3 h, ésta se interrumpe mediante el enfriamiento a la temperatura ambiente y la aportación de oxígeno del aire. El catalizador de cobre se separa mediante filtración a través de una columna corta, cargada con óxido de aluminio neutro. El copolímero terminado en bromo se obtiene mediante evaporación del disolvente. El peso molecular se determina mediante GPC (THF): $M_n = 10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $PDI = 1,3$.

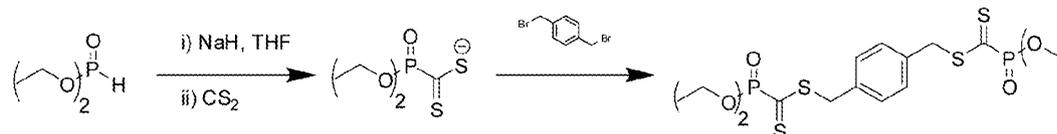
Ejemplo 5: Síntesis de bis(ciclopentadienil)-poli(acrilato de n-butilo)

1 equivalente de polímero del Ejemplo 3, 6 equivalentes de yoduro de sodio, 2 equivalentes tributilfosfano y 2 equivalentes de níqueloceno se disuelven en un matraz de tres bocas de 50 mL con agitador magnético, refrigerador de reflujo y embudo de goteo bajo nitrógeno en acetona, de modo que se forman 25 mL de una disolución 0,1 molar referida al polímero. La disolución se agita durante 12 horas a la temperatura ambiente y la disolución de la reacción se purifica a continuación mediante cromatografía en columna a través de una columna corta cargada con óxido de aluminio de carácter básico. El polímero terminado en ciclopentadienilo se precipita en etanol frío mediante la adición de agua. La conversión de más del 90% de los grupos extremos de Br en grupos extremos de Cp se detecta
35 mediante espectroscopía magnética nuclear.

Ejemplo 6: Síntesis de bis(ciclopentadienil)-poli(metacrilato de isobornilo-co-acrilato de butilo)

La reacción del polímero del Ejemplo 4 tiene lugar análogamente al Ejemplo 5. La conversión tuvo lugar igualmente en más de un 90%.

Ejemplo 7: Síntesis de fósforo-ditioéster (PDI)



Una disolución de fosfito de dietilo (5,3 mL, 41,2 mmol) en THF seco (20 mL) se añade gota a gota, lentamente bajo una atmósfera de nitrógeno, a una suspensión de hidruro de sodio (1,64 g, 41,2 mmol) en THF (40 mL) en un matraz de dos bocas con refrigerador de reflujo y agitador magnético lentamente bajo una atmósfera de nitrógeno.

Después de haber finalizado el desprendimiento de hidrógeno, la mezcla se somete a reflujo durante 10 minutos. Después del enfriamiento a la temperatura ambiente, la mezcla de reacción se enfría adicionalmente en un baño de enfriamiento a base de acetona y nitrógeno líquido a -20°C mientras que se añadió gota a gota sulfuro de carbono (12,26 mL, 203,6 mmol). Después de finalizada la adición, la mezcla se descongela a la temperatura ambiente a lo largo de 30 minutos. A esta mezcla se añade seguidamente gota a gota, a la temperatura ambiente, una disolución

de 1,4-bis(bromometilbenceno) (5,44 g) en THF seco (40 mL) y se continuó agitando durante otras tres horas. A continuación, se añaden 200 mL de hexano y la mezcla se filtra. El filtrado violeta se recoge y los disolventes se separan en vacío. La purificación del producto tiene lugar mediante cromatografía en columna a través de sílice con hexano y acetato de etilo como eluyentes. La segunda fracción violeta se recoge como fracción de producto y se libera de disolvente. La pureza asciende según espectroscopía de resonancia nuclear a > 95%.
¹H RMN (250 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 7,20 (s, 4H), 4,40 (s, 4H), 4,30-4,11 (m, 8H), 1,27 (t, J = 7 Hz, 12 H).

Ejemplo 8: Reacción con enlazador de ditioéster (PDI)

Bajo agitación se prepara una disolución al 50% en peso de una parte de polímero funcionalizado con Cp del Ejemplo 5 mezclada con una parte del compuesto de ditioéster del Ejemplo 7 en diclorometano, de modo que se obtienen 20 mL de la disolución. La mezcla se agita durante una hora a la temperatura ambiente y después de ello el disolvente se separa en vacío.

Ejemplo 9: Reacción con enlazador de BMI

El polímero del Ejemplo 6 se prepara bajo agitación de una disolución al 50% en peso de una parte de polímero funcionalizado con Cp mezclado con una parte de la bismaleinimida en diclorometano, de modo que se obtienen 20 mL de la disolución. La mezcla se combina con una parte de ZnCl₂, se agita durante 2 h a temperatura ambiente y después de ello el disolvente se separa en vacío.

Leyendas del dibujo Fig.1:

En la Fig. 1 se representa la composición de la viscosidad a la temperatura a través de la medición de la viscosidad placa-placa arriba descrita. En particular, se encuentran las siguientes curvas:

- 20 (1) material conforme al Ejemplo 5
- (2) material conforme al Ejemplo 8
- (3) material conforme al Ejemplo 6
- (4) material conforme al Ejemplo 9

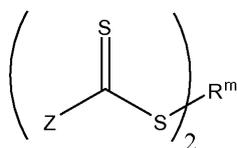
El efecto de la viscosidad convertible se puede reconocer en las curvas de medición de la viscosidad de los materiales a través del intervalo de temperaturas representado. Las curvas de medición de los Ejemplos 5 y 6 representan los polímeros de los Ejemplos 8 y 9 de bajo peso molecular no enlazados. Se puede reconocer el enlace con éxito de las cadenas de los materiales en los Ejemplos 8 y 9 en la viscosidad incrementada en un factor de 10 al comienzo de las curvas de medición a bajas temperaturas. Esta diferencia de viscosidad se pierde a partir de la temperatura a partir de la cual se manifiesta la reacción de retro-HDA, es decir, los enlaces de las cadenas formadas se rompen. A partir de este punto se reduce la viscosidad de los polímeros de manera sobre-proporcional hasta que alcanzan la viscosidad de los materiales de partida de los Ejemplos 5 y 6.

REIVINDICACIONES

1. Formulaci3n convertible de modo reversible, caracterizada por que la formulaci3n puede ser convertida mediante una reacci3n de Diels-Alder o una reacci3n de hetero-Diels-Alder, por que la formulaci3n contiene un componente A que presenta dos dobles enlaces dien3filos, por que la formulaci3n contiene un componente B que presenta dos funcionalidades dieno, porque al menos uno de los componentes A o B est3 presente en forma de pol3mero y por que la formulaci3n forma cadenas polim3ricas de alto peso molecular a la temperatura ambiente, y las cadenas polim3ricas de alto peso molecular son degradadas a una temperatura elevada en al menos un 50% de nuevo para formar los eductos y/o segmentos de cadena m3s cortos, y se por que en el caso del dien3filo se trata de un compuesto con un doble enlace carbono-azufre.

2. Formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 1, caracterizada por que en el caso del dien3filo se trata de un ditio3ster.

3. Formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 2, caracterizada por que en el caso del dien3filo se trata de un compuesto con la estructura



, en donde en el caso de Z se trata de un grupo sustractor de electrones y en el caso de R^m se trata de un grupo org3nico de m3ltiples enlaces o de un pol3mero.

4. Formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 3, caracterizada por que en el caso del grupo Z se trata de un grupo 2-piridilo.

5. Formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 1, caracterizada por que en el caso de los componentes A y B se trata en cada caso de un pol3mero, y por que en el caso de estos pol3meros puede tratarse de pol3meros iguales o diferentes.

6. Formulaci3n seg3n al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que en el caso de los pol3meros se trata de poliacrilatos, polimetacrilatos, poliestirenos, productos de polimerizaci3n mixtos a base de acrilatos, metacrilatos y/o estirenos, poliacrilonitrilo, poli3teres, poli3steres, poli3cidos l3cticos, poliamidas, poli3ster-amidas, poliuretanos, policarbonatos, poli- α -olefinas amorfas o parcialmente cristalinas, EPDM, EPM, polibutadienos hidrogenados o no hidrogenados, ABS, SBR, polisiloxanos y/o copol3meros de bloques, de peine y/o de estrella de estos pol3meros.

7. Formulaci3n seg3n al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que en el caso del componente B se trata de un pol3mero bifuncional preparado mediante ATRP, y por que la funcionalizaci3n con los grupos dieno tuvo lugar mediante sustituci3n de 3tomos de hal3geno en posici3n terminal.

8. Formulaci3n seg3n al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que en el caso del componente A se trata de un compuesto org3nico de bajo peso molecular con 2 grupos ditio3ster seg3n la reivindicaci3n 3, y por que en el caso del grupo Z se trata de un grupo 2-piridilo, un grupo fosforilo o un grupo sulfonilo.

9. Procedimiento para la conversi3n reversible, caracterizado por que una formulaci3n a base de al menos dos componentes A y B diferentes se acopla a la temperatura ambiente mediante una reacci3n de Diels-Alder o bien una reacci3n de hetero-Diels-Alder bajo el aumento del peso molecular y se libera de nuevo a una temperatura elevada al menos el 50% de los puntos de acoplamiento mediante una reacci3n de retro-Diels-Alder o una reacci3n de retro-hetero-Diels-Alder, y por que en el caso del componente A se trata de un compuesto con un doble enlace carbono-azufre.

10. Procedimiento seg3n la reivindicaci3n 9, caracterizado por que en el caso de los componentes A y/o B se trata de pol3meros seg3n la reivindicaci3n 5 o 6.

11. Procedimiento seg3n al menos una de las reivindicaciones 9 a 10, caracterizado por que el aumento del peso molecular tiene lugar en el espacio de 2 min despu3s de la mezclado de los componentes A y B.

12. Procedimiento seg3n al menos una de las reivindicaciones 9 a 10, caracterizado por que el aumento del peso molecular tiene lugar en el espacio de 2 min despu3s de la mezclado de los componentes A y B con un catalizador.

13. Uso de una formulación según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, en adhesivos, selladores, masas de moldeo, barnices, pinturas, revestimientos, aditivos de aceite, tintas o materiales compuestos.

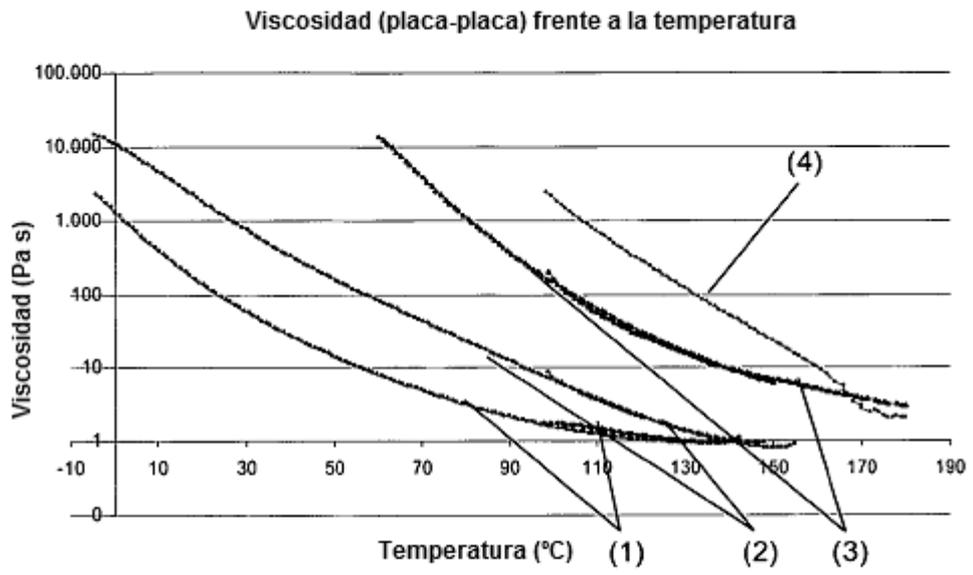


Fig. 1