

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 796 342**

51 Int. Cl.:

C08G 64/34 (2006.01)

C08G 18/44 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.08.2016 PCT/EP2016/068544**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.02.2017 WO17021448**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2016 E 16750727 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020 EP 3331936**

54 Título: **Nuevas formulaciones para adhesivos sensibles a la presión**

30 Prioridad:

04.08.2015 EP 15382413

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

26.11.2020

73 Titular/es:

**REPSOL, S.A. (100.0%)
Méndez Álvaro 44
28045 Madrid, ES**

72 Inventor/es:

**RUIZ ORTA, CAROLINA;
MARÍN PERALES, LAURA;
SEGURA FERNÁNDEZ, SONIA;
POLO ABAD, RAFAEL;
BLANCO GONZÁLEZ, MARÍA DOLORES;
GALDÁMEZ PEÑA, ROMÁN;
GARCÍA RUIZ, MÓNICA;
MARTÍN MARTÍNEZ, JOSÉ MIGUEL y
YÁÑEZ PACIOS, ANDRÉS JESÚS**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 796 342 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

Nuevas formulaciones para adhesivos sensibles a la presión

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones adecuadas para la preparación de adhesivos sensibles a la presión y, en particular, se refiere a mezclas de poli(carbonato de alquileo) y poliéter carbonato poliál que tienen, opcionalmente, una resina fijadora.

10

Antecedentes

Los adhesivos sensibles a la presión, conocidos comúnmente como PSA, son materiales autoadhesivos diseñados para pegarse sobre una superficie mediante contacto simple con una ligera presión. La aplicación de presión es necesaria con el fin de lograr una impregnación suficiente sobre la superficie de sustrato y proporcionar una adhesión adecuada. El modo de unión de un PSA al sustrato no es químico, de hecho esta clase de adhesivos no experimentan ninguna reacción química durante el proceso de unión.

15

Se formulan composiciones de adhesivo sensible a la presión para proporcionar composiciones que tienen un determinado equilibrio mínimo entre propiedades físicas y químicas como para poder resistir la tensión y el entorno con los que se encontrará el producto y a los que se espera que sobreviva en uso. Las propiedades físicas y reológicas del adhesivo, particularmente la pegajosidad, adherencia y adherencia por corte, deben ajustarse de manera fina para la aplicación, combinando una cuidadosa arquitectura del polímero elegido con la adición apropiada de moléculas pequeñas tales como resinas fijadoras.

20

Los PSA son particularmente fáciles y seguros de usar puesto que no tiene lugar ninguna reacción química y la unión puede realizarse a temperatura ambiente.

Los adhesivos sensibles a la presión se basan en polímeros procedentes principalmente de copolímeros de bloque estirénicos, acrílicos, caucho natural y poliuretanos. Existen también sectores de mercado para PSA de silicona, en los que se requiere uso a baja temperatura o estabilidad a alta temperatura y que el coste no sea un problema. Los adhesivos a base de caucho son baratos de producir y también los más sencillos de formular, puesto que normalmente son compuestos de caucho natural y resina fijadora de bajo peso molecular miscible con el caucho en proporciones similares. Las versiones anteriores no estaban reticuladas, pero actualmente se realiza generalmente una etapa de reticulación para evitar el flujo.

30

Los PSA a base de copolímero de acrilato están disponibles en una variedad de formas (disoluciones, emulsiones e incluso adhesivos de fusión en caliente) y tienen una amplia variedad de propiedades. Sin embargo, se requiere que estos adhesivos se curen tras la aplicación a través del uso de agentes de curado o se requiere el uso de energía para secarlos o curarlos tras la aplicación. Por tanto, al igual que para los PSA de caucho natural, se usa generalmente una etapa de reticulación (radiación UV o de haz de electrones), una vez que el adhesivo se ha recubierto, para evitar la deformación.

35

Los PSA basados en copolímeros de bloque estirénicos son generalmente combinaciones de tribloques de estireno-isopreno-estireno (SIS) y dibloques de estireno-isopreno mezclados con una resina de bajo peso molecular a base de anillos C₅ que es miscible con la fase de isopreno pero inmisible con la fase de estireno. Por tanto, una resina fijadora es un componente necesario para esta clase de PSA. Los dominios de estireno proporcionan reticulaciones físicas que dan lugar a una resistencia superior a la deformación.

40

Otras formulaciones de PSA se basan en prepolímeros de poliuretano que tienen grupos NCO disponibles para la reacción con agua u otros agentes de extensión de cadena. Dichos prepolímeros resultan de la reacción de polioles, habitualmente obtenidos mediante la polimerización por adición de óxido de etileno u óxido de propileno con un poliisocianato. Como ejemplo, los documentos EP1983012, EP0196749 y US 3.681.277 describen la preparación de resinas de uretano o prepolímeros de poliuretano para la fabricación de PSA mediante la reacción de poliisocianatos con polioles derivados de compuestos de polioxilalquileo.

45

Como alternativa a estos materiales, también se han usado compuestos de poliéster o policarbonato poliál alifático para producir formulaciones de PSA. El documento WO98/38262 describe una capa de adhesivo sensible a la presión que comprende un componente de poliéster y una o más resinas epoxídicas, que puede reticularse tras la exposición a radiación actínica o de haz de electrones.

50

El documento US2002/081426 da a conocer una lámina o capa de PSA cuyo componente principal es un policarbonato diál alifático de fórmula $-(O-R-O-C(O))_n-$ en la que R es un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado.

Los adhesivos retirables constituyen una clase particular de PSA. Estos adhesivos se diseñan para formar una unión temporal, e idealmente pueden retirarse fácilmente tras largos periodos de tiempo sin dejar ningún residuo sobre la

55

superficie a la que se adhieren. Se usan adhesivos retirables en aplicaciones tales como películas de protección de superficies, cintas de carroceros, papeles de notas y marcapáginas, etiquetas de precios, materiales gráficos promocionales y para el contacto con la piel. En este sentido, Post it® es un ejemplo particular de un adhesivo retirable ampliamente conocido y usado en la técnica anterior.

Algunos de estos adhesivos retirables se diseñan para pegarse y despegarse repetidamente, usándose también, por ejemplo, en envases resellables, tal como en la industria de envasado de alimentos, donde el usuario puede resellar el envase tras su uso, conservando así la frescura y permitiendo un fácil acceso al producto. Algunas de estas formulaciones incluyen copolímeros de etileno-acetato de vinilo o mezclas con copolímeros de bloque de estireno (documentos US 2009/0270540; US 3.330.670).

Sin embargo, en estas aplicaciones la mayoría de las formulaciones de adhesivo requieren la adición de altas cantidades de resina fijadora con el fin de mejorar el grado de adhesividad y, por tanto, las propiedades de adhesión de la formulación, componentes que en la mayoría de los casos son dañinos y perjudiciales para el medio ambiente.

Se han usado compuestos de poli(carbonato de alquileno) en la preparación de otras formulaciones en combinación con polioles. Particularmente, se han descrito en la bibliografía (documento EP2845878) mezclas de poli(carbonato de propileno) y polioles, tales como poliéter polioles, poliéster polioles y policarbonato polioles para la fabricación de composiciones de resina que se curan en presencia de un agente de curado, tal como un poliisocianato, para obtener una red de polímero interpenetrante con propiedades físicas mejoradas. Se han descrito mezclas similares para la fabricación de formulaciones de adhesivo (documento WO2013/158621).

También se han combinado poliéter carbonato polioles con polioles en presencia de grupos uretano, o bien en la estructura de poliéter carbonato poliol o bien en la cadena de poliol, para producir formulaciones de adhesivo y materiales de espuma de poliuretano (documentos US2013/150526, US2014/066535 y US2013/059973).

Sin embargo, no se han dado a conocer en la técnica anterior mezclas de poli(carbonato de alquileno) con poliéter carbonato polioles. Con el fin de que estas mezclas sean útiles como adhesivo sensible a la presión, se requiere una miscibilidad adecuada entre los componentes que constituyen la mezcla. Además, también se requieren buenas propiedades de adhesión, particularmente pegajosidad, adherencia y adherencia por corte.

Por otra parte, se han desarrollado polímeros auto-reparadores (aquéllos que presentan la capacidad de repararse a sí mismos de forma autónoma) o polímeros reparables (aquéllos que pueden ser reparados bajo la exposición a un estímulo externo, tal como calor, luz, presión o estrés mecánico) para facilitar la reparación de fracturas mecánicas o la formación de grietas en el polímero.

En particular, un polímero auto-reparador debe poseer la capacidad de formar múltiples interacciones de enlace en el área dañada y alrededor de la misma, creando conexiones entre los componentes que constituyen su estructura. Este reto ha sido tratado en el arte previo bajo cuatro aproximaciones distintas: encapsulación de monómeros reactivos que son liberados tras la fractura; formación de nuevos enlaces covalentes irreversibles en el área dañada; auto-ensamblaje supramolecular; y formación de enlaces covalentes reversibles. Sin embargo, a pesar de los diferentes materiales auto-reparadores descritos en el estado de la técnica, todavía existe la necesidad de proporcionar materiales poliméricos que presenten características auto-reparadoras.

Breve descripción de la invención

Los autores de la presente invención han encontrado que una mezcla de un poliéter carbonato poliol con un poli(carbonato de alquileno) tiene propiedades adhesivas *per se* y no requiere la adición de resinas fijadoras para alterar las propiedades adhesivas y de adhesividad requeridas para usarse como adhesivo sensible a la presión.

Tal como puede deducirse a partir de la parte experimental, el poliéter carbonato poliol proporciona a la mezcla una pegajosidad, adherencia y adherencia por corte adecuadas, incluso en ausencia de una resina fijadora o cuando se usan cantidades muy bajas de este componente.

De hecho, se ha observado un aumento en la miscibilidad de ambos componentes, lo que hace que dicha mezcla tenga propiedades de adhesión mejoradas y una fácil capacidad de retirada para aplicaciones resellables en comparación con mezclas que tienen también un polialquilén carbonato pero otro tipo de poliol, tal como un poliéter poliol sin ningún contenido de CO₂ en su composición, un poliol éster o un poliol policarbonato.

Además, la sinergia entre el aumento de viscosidad y la polaridad hacen que los poliéter carbonato polioles sean más compatibles con el poli(carbonato de propileno) que un poliéter poliol sin ningún contenido de CO₂ incluso teniendo el mismo peso molecular y funcionalidad en todos los intervalos de composición de la mezcla.

Además, la mezcla a la que se hace referencia no requiere la presencia de un agente reticulante para curar la formulación, evitando por tanto una etapa de reticulación una vez que el adhesivo se ha aplicado a la superficie del sustrato.

5 La incorporación del poliéter carbonato poliol a poli(carbonato de alquileno) también mejora la estabilidad térmica del poli(carbonato de alquileno) que tiene una temperatura de degradación relativamente baja. Sorprendentemente, tal como puede deducirse a partir de los resultados de TGA, esta estabilidad mejorada es notablemente superior en comparación con el caso en el que se incorpora otro poliol, tal como un poliéter poliol sin ningún contenido de CO₂, un poliol éster o un poliol policarbonato en el poli(carbonato de propileno).

Adicionalmente, el contenido total de CO₂ en la mezcla aumenta con la posterior mejora en su sostenibilidad.

10 Los inventores han encontrado, además, que el material polimérico obtenido a partir de la formulación de la invención es capaz, después de ser sometido a un corte, de auto-repararse mediante simple contacto a temperatura ambiente. De hecho, la formulación de la invención proporciona un material polimérico que presenta una eficiencia de reparación cuantitativa sin requerir la adición de un catalizador específico o un estímulo externo tal como luz o calor.

15 En particular, se ha encontrado que el proceso de auto-reparación del material polimérico resultante de la formulación de la invención tiene lugar en un periodo de tiempo reducido y sin necesidad de ningún estímulo externo. Por tanto, cuando el material se corta en dos piezas puede repararse de nuevo simplemente poniendo en contacto ambas piezas. En consecuencia, el material polimérico es capaz de reparar daños en el material de forma automática y autónoma mediante la formación de múltiples interacciones de enlace, tales como enlaces de hidrógeno o fuerzas de Van der
20 Waals, en la zona dañada y alrededor de la misma.

Los datos experimentales proporcionados y probados mediante ensayos de resistencia a la tracción apuntan a que se puede lograr una eficiencia de autocuración notable.

25 Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a una formulación adecuada para la fabricación de un adhesivo sensible a la presión, comprendiendo dicha formulación:

- a) 40-95% en peso de poli(carbonato de alquileno) que tiene un peso molecular promedio en peso igual o superior a 17.000 Da;
- 30 b) 5-60% en peso de un poliéter carbonato poliol que tiene grupos CO₂ incorporados de forma aleatoria en la estructura química del mismo, donde el contenido de CO₂ oscila entre el 0,5 y el 40% en peso, en base al peso total del poliéter carbonato poliol; y
- c) opcionalmente, menos del 30% en peso de una resina fijadora, en la que los porcentajes en peso de los componentes a), b) y c) de la formulación se toman en base al peso total de la formulación,
- 35 con la condición de que dicha formulación no contiene ningún agente reticulante.

En una realización preferida, el poli(carbonato de alquileno) se selecciona de poli(carbonato de propileno), poli(carbonato de etileno) y mezclas de los mismos.

40 En otra realización particular, la formulación no incluye una resina fijadora.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una formulación tal como se definió anteriormente, comprendiendo dicho procedimiento la mezcla de:

- 45 a) 40-95% en peso de poli(carbonato de alquileno) que tiene un peso molecular promedio en peso igual o superior a 17.000 Da,
- b) 5-60% en peso de un poliéter carbonato poliol que tiene grupos CO₂ incorporados de forma aleatoria en la estructura química del mismo, donde el contenido de CO₂ oscila entre el 0,5 y el 40% en peso, en base al peso total del poliéter carbonato poliol, y
- 50 c) opcionalmente, menos de un 30% en peso de una resina fijadora, hasta obtener una mezcla homogénea.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un adhesivo sensible a la presión que comprende la formulación a la que se hizo referencia anteriormente. En una realización preferida, el adhesivo sensible a la presión de la invención es un adhesivo sensible a la presión de fusión en caliente.

55 Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso del adhesivo sensible a la presión para unir sustratos.

Un aspecto adicional de la invención se refiere a una película de múltiples capas que comprende el adhesivo sensible a la presión tal como se definió anteriormente.

60 Un aspecto adicional de la invención se refiere a un envase resellable o partes de un envase resellable que comprende el adhesivo sensible a la presión o la película de múltiples capas según la invención.

65 Finalmente, un aspecto adicional de la invención se refiere al uso de la formulación tal como se ha definido previamente como un material auto-reparador.

Breve descripción de los dibujos

Figura 1 muestra la temperatura de degradación de muestras que tienen diferentes proporciones en peso de poli(carbonato de alquileno) y poliéter carbonato poliol (poliolPC), así como de muestras que contienen poli(carbonato de propileno) y poliéter poliol (poliol), poli(carbonato de propileno) y poliol ester y poli(carbonato de propileno) y poliol policarbonato obtenidas a partir de TGA (análisis termogravimétrico).

La figura 2 muestra (a) una fotografía de la muestra o probeta en forma de halterio utilizada para llevar a cabo los ensayos de resistencia a la tracción y que fue cortada en dos; (b) las dimensiones de dicha probeta en forma de halterio que son según la norma ISO 37 tipo 2.

La figura 3 muestra los resultados del ensayo tensión-deformación aplicado sobre la muestra 11: (—) inicialmente y después de haber sido cortada en dos y las dos piezas resultantes habiendo sido unidas mediante simple contacto y dejadas durante (····) 24 horas y (----) 96 horas.

La figura 4 muestra una secuencia fotográfica de una probeta hecha a partir de la muestra 11 (a), sobre la que se hizo un corte con un cortador en uno de sus extremos. Las dos porciones separadas se unieron mediante simple contacto y se dejaron durante (b) 3 horas; (c) 8 horas y (d) 24 horas.

Descripción detallada de la invención

Definiciones

El término “agente reticulante” se refiere a un compuesto químico que permite el curado o endurecimiento de un material polimérico por entrecruzamiento de las cadenas poliméricas mediante, por ejemplo, radiación ultravioleta, haz electrónico o calor. La formulación de la presente invención carece de cualquier agente reticulante tal como aquí se ha definido.

El término “peso molecular equivalente” se refiere a la relación entre el peso molecular del polímero y el número de grupos reactivos/funcionales de dicho polímero. En el presente caso, el polímero es un poliéter carbonato poliol cuyos grupos reactivos/funcionales son grupos hidroxilo. Por tanto, el peso molecular equivalente de un poliéter carbonato diol corresponde con el peso molecular promedio en peso de dicho poliéter carbonato diol dividido entre dos, dado que dicho polímero tiene dos grupos hidroxilo funcionales, mientras que el peso molecular equivalente de un poliéter carbonato triol corresponde con el peso molecular promedio en peso de dicho poliéter carbonato triol dividido entre tres, dado que dicho polímero tiene tres grupos hidroxilo funcionales.

Los valores de los pesos moleculares promedio en peso (M_w) se determinan empleando polietilenglicol (PEG) como estándar mediante cromatografía de permeación de gel (GPC) utilizando un Brucker 3800 equipado con un detector RI de deflexión. Se utiliza como eluyente tetrahidrofurano a una velocidad de corriente de 1 mL/min y a temperatura ambiente.

El término “alquilo” se refiere a un radical de cadena hidrocarbonada lineal o ramificada, dicha cadena contiene preferiblemente de 1 a 24 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono, no contiene insaturación y está unida al resto de la molécula mediante un enlace simple, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, n-pentilo.

El término “alquileno” se refiere a un diradical C_2-C_{24} derivado de una cadena hidrocarbonada saturada lineal o ramificada mediante la eliminación de dos hidrógenos de los átomos de carbono terminales y que está unido al resto de la molécula mediante enlaces simples, por ejemplo, etileno, propileno, butileno.

Tal como se mencionó anteriormente, el primer aspecto de la presente invención se refiere a una formulación adecuada para la fabricación de un adhesivo sensible a la presión, comprendiendo dicha formulación:

- a) 40-95% en peso de poli(carbonato de alquileno) que tiene un peso molecular promedio en peso igual o superior a 17.000 Da;
 - b) 5-60% en peso de un poliéter carbonato poliol que tiene grupos CO_2 incorporados de forma aleatoria en la estructura química del mismo, donde el contenido de CO_2 oscila entre el 0,5 y el 40% en peso, en base al peso total del poliéter carbonato poliol; y
 - c) opcionalmente, menos del 30% en peso de una resina fijadora,
- en la que los porcentajes en peso de los componentes a), b) y c) de la formulación se toman en base al peso total de la formulación,
- con la condición de que dicha formulación no contiene ningún agente reticulante.

En una realización particular, dicha formulación comprende una mezcla que comprende los componentes a), b) y, opcionalmente c), como se define más arriba. Más particularmente, dicha mezcla es una mezcla física.

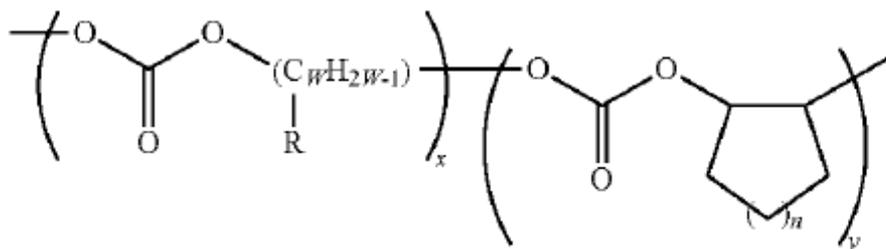
Por el término “mezcla” o “mezcla física” debe entenderse una combinación de los componentes de la formulación. Dicha mezcla se obtiene siguiendo cualquiera de los procedimientos mencionados en esta memoria más abajo.

Poli(carbonato de alquileno)

5 El término poli(carbonatos de alquileno) (PAC) incluye aquellos polímeros que tienen unidades de éter y carbonato (Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Johnson Wiley and sons, vol. 3). Se preparan normalmente mediante copolimerización de uno o más epóxidos con CO₂, aunque la presente invención no se limita a los preparados mediante tales métodos. Se conocen PAC en la técnica, y el experto puede seleccionarlos de una amplia variedad, por ejemplo, según su estructura, propiedades moleculares o físicas.

15 Según una realización de la invención, el PAC se deriva (o bien usándose realmente o en teoría) de uno o más epóxidos seleccionados del grupo que consiste en óxido de alquileno (C₂-C₂₀), alquiloxilo (C₁-C₂₀), ariloxilo (C₆-C₂₀), arilalquiloxilo (C₆-C₂₀), óxido de cicloalquilo (C₄-C₂₀), óxido de cicloalquileno (C₅-C₂₀) y mezclas de los mismos. A modo de ejemplo, compuestos de epóxido no limitativos pueden ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de buteno, óxido de penteno, óxido de hexeno, óxido de octeno, óxido de deceno, óxido de dodeceno, óxido de tetradeceno, óxido de hexadeceno, óxido de octadeceno, monóxido de butadieno, 1,2-epóxido-7-octeno, epifluorohidrina, epiclorohidrina, epibromohidrina, glicidil metil éter, glicidil etil éter, glicidil n-propil éter, glicidil sec-butil éter, glicidil n- o isopentil éter, glicidil n-hexil éter, glicidil n-heptil éter, glicidil n-octil o 2-etil-hexil éter, glicidil n- o isononil éter, glicidil n-decil éter, glicidil n-dodecil éter, glicidil n-tetradecil éter, glicidil n-hexadecil éter, glicidil n-octadecil éter, glicidil n-icocil éter, glicidil isopropil éter, glicidil butil éter, glicidil t-butil éter, glicidil 2-etilhexil éter, glicidil alil éter, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de cicloocteno, óxido de ciclododeceno, óxido de alfa-pineno, 2,3-epóxido-norborneno, óxido de limoneno, dieldrina, 2,3-epóxido-propilbenceno, óxido de estireno, óxido de fenilpropileno, óxido de estilbeno, óxido de cloroestilbeno, óxido de dicloroestilbeno, 1,2-epoxi-3-fenoxipropano, benciloximetiloxirano, glicidil metilfenil éter, clorofenil-2,3-epóxido propil éter, epoxipropil metoxifenil éter, bifenil glicidil éter, glicidil naftil éter, éster de ácido acético de glicidilo, propionato de glicidilo, butanoato de glicidilo, n-pentanoato de glicidilo, n-hexanoato de glicidilo, heptanoato de glicidilo, n-octanoato de glicidilo, 2-etilhexanoato de glicidilo, n-nonanoato de glicidilo, n-decanoato de glicidilo, n-dodecanoato de glicidilo, n-tetradecanoato de glicidilo, n-hexadecanoato de glicidilo, n-octadecanoato de glicidilo e icosanoato de glicidilo.

30 Según una realización de la invención, el PAC es un compuesto de fórmula química (I):



(I)

35 en la que
w es un número entero de 2 a 10;
x es un número entero igual o mayor de 5, preferiblemente de 5 a 100;
y es un número entero de 0 a 100;
n es un número entero de 1 a 3; y
40 cada R se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo (C₁-C₄) o -CH₂-O-R', en el que R' es alquilo (C₁-C₈)
y cada unidad de repetición puede tener el mismo valor o un valor diferente para w/y/o n.

45 Según una realización de la invención, el PAC puede basarse en un oxirano C₂-C₆, por ejemplo uno C₂, uno C₃ o uno C₄, tal como poli(carbonato de etileno) (PEC), poli(carbonato de propileno) (PPC – véase, por ejemplo, Luinstra G. A.; Borchardt E., *Adv. Polim. Sci.* (2012) 245: 29–48 y Luinstra, F. A., *Polymer Reviews*, 2008, 48:192–219), poli(carbonato de butileno) o poli(carbonato de hexileno). Los ejemplos de carbonato alifático cíclico pueden incluir poli(carbonato de ciclohexeno), poli(carbonato de norborneno) o poli(carbonato de limoneno). El PAC puede ser un poli(carbonato de propileno), poli(carbonato de etileno), o mezclas de los mismos. Por tanto, la presente invención también incluye mezclas de diferentes PAC. Tales mezclas pueden ser, por ejemplo, PAC que comprende unidades de PPC y PEC, o PPC o PEC con otros PAC, tales como poli(carbonato de butileno), poli(carbonato de hexileno), poli(carbonato de ciclohexeno), poli(carbonato de norborneno) o poli(carbonato de limoneno). En la presente invención “óxido de alquileno”, “epóxido” u “oxirano” se consideran todos equivalentes.

El peso molecular promedio en peso del PAC no es crítico pero debe ser de 17.000 Da o superior, particularmente comprendido entre 20.000 y 1.000.000 Da, preferiblemente entre 20.000 y 500.000 Da, incluso más preferiblemente desde 20.000 hasta 250.000 Da.

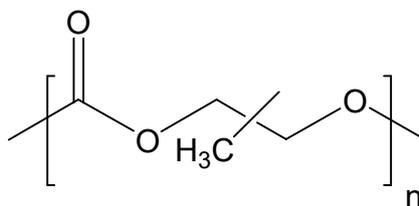
5 En una realización particular, la temperatura de transición vítrea (T_g) típica del PAC de la invención está comprendida entre 5°C y 40°C.

10 Los datos de temperatura de transición vítrea se dan a partir del segundo calentamiento en experimentos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) según el siguiente procedimiento. Se realizaron experimentos en modo no-isotermo (10°C/min desde -85°C hasta 200°C) utilizando un DSC TA Instruments Q2000 bajo atmósfera de nitrógeno, operando con un intra-enfriador bajo corriente de nitrógeno. La calibración de la temperatura y el flujo de calor se realizó utilizando indio como estándar.

15 En una realización preferida, el poli(carbonato de alquileo) se selecciona de poli(carbonato de propileno), poli(carbonato de etileno) y mezclas de los mismos.

En una realización particular, el poli(carbonato de alquileo) es poli(carbonato de propileno).

20 El poli(carbonato de propileno), también denominado PPC, es el producto resultante de la copolimerización de CO₂ con óxido de propileno en presencia de un catalizador. Dicha reacción proporciona un compuesto que contiene una unidad de repetición primaria que tiene la siguiente estructura:



25 En una realización particular, el poli(carbonato de propileno) tiene un peso molecular promedio en peso igual o superior a 17.000 Da. En una realización preferida, tiene un peso molecular promedio en peso que oscila entre 20.000 y 300.000 Da, más preferiblemente entre 20.000 y 250.000 Da, incluso más preferiblemente entre 20.000 y 150.000 Da.

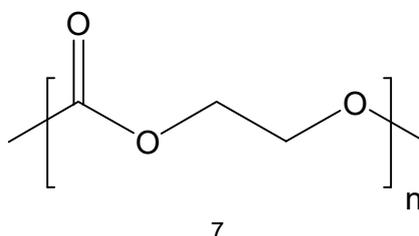
30 En una realización particular, el poli(carbonato de propileno) se obtiene mediante copolimerización de CO₂ y óxido de propileno en presencia de catalizadores de metales de transición, tales como catalizadores de Salen metálicos, por ejemplo catalizadores de Salen de cobalto o catalizadores de glutarato de zinc. Los catalizadores y métodos adecuados incluyen los mencionados, por ejemplo, en los documentos WO2010/022388, WO2010/028362, WO2012/071505, US 8.507.708, US 4.789.727, *Angew. Chem. Int.*, 2003, 42, 5484-5487; *Angew. Chem. Int.*, 2004, 43, 6618-6639; y *Macromolecules*, 2010, 43, 7398-7401.

35 En otra realización particular, el poli(carbonato de propileno) se caracteriza por tener un alto porcentaje de uniones carbonato. Preferiblemente, el poli(carbonato de propileno) tiene en promedio más de aproximadamente el 75% de unidades de monómero adyacentes conectadas por medio de uniones carbonato y menos de aproximadamente el 25% de uniones éter. Más preferiblemente, el poli(carbonato de propileno) tiene en promedio más de aproximadamente el 80% de unidades de monómero adyacentes conectadas por medio de uniones carbonato, incluso más preferiblemente más del 85% y lo más preferiblemente desde el 85 hasta el 90%.

40 En otra realización particular, el poli(carbonato de propileno) está comprendido en la formulación de la invención en una proporción en peso de entre el 55% y el 95%, más preferiblemente desde el 75 hasta el 95% en peso con respecto al peso total de la formulación.

En otra realización particular, el poli(carbonato de alquileo) es poli(carbonato de etileno).

50 El poli(carbonato de etileno), también denominado PEC, es el producto resultante de la copolimerización de CO₂ con óxido de etileno en presencia de un catalizador. Dicha reacción proporciona un compuesto que contiene una unidad de repetición primaria que tiene la siguiente estructura:



En una realización particular, el poli(carbonato de etileno) tiene un peso molecular promedio en peso igual o superior a 17.000 Da. En una realización preferida, tiene un peso molecular promedio en peso que oscila entre 20.000 y 300.000 Da, más preferiblemente entre 100.000 y 250.000 Da, incluso más preferiblemente entre 20.000 y 150.000 Da.

En otra realización particular, el poli(carbonato de etileno) se caracteriza por tener un alto porcentaje de uniones carbonato. Preferiblemente, el poli(carbonato de etileno) tiene en promedio más de aproximadamente el 75% de unidades de monómero adyacentes conectadas por medio de uniones carbonato y menos de aproximadamente el 25% de uniones éter. Más preferiblemente, el poli(carbonato de etileno) tiene en promedio más de aproximadamente el 80% de unidades de monómero adyacentes conectadas por medio de uniones carbonato, incluso más preferiblemente más del 85% y lo más preferiblemente desde el 85 hasta el 90%.

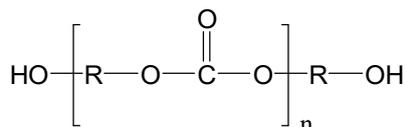
En otra realización particular, el poli(carbonato de etileno) está comprendido en la formulación de la invención en una proporción en peso de entre el 55% y el 95%, más preferiblemente desde el 75 hasta el 95% en peso con respecto al peso total de la formulación.

Poliéter carbonato poliol

Por el término poliéter carbonato poliol debe entenderse un poliéter poliol que tiene grupos CO₂ incorporados aleatoriamente en la estructura química del mismo. Los grupos CO₂ se encuentran incorporados dentro de la estructura química del poliéter carbonato poliol mediante enlaces covalentes.

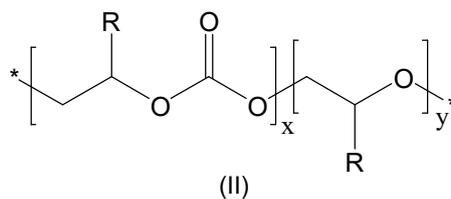
Por tanto, la estructura química del poliéter carbonato poliol como se define en la presente invención consiste en unidades repetitivas de fórmula [-O-R-] con grupos hidroxilo terminales, donde el polímero tiene incorporado de forma aleatoria grupos CO₂, es decir, algunas de estas unidades repetitivas tienen una estructura -[O-R-O-C(O)-] pero otras se mantienen como [-O-R-], siendo R un grupo alquileo.

Por tanto, a diferencia de un policarbonato poliol que tiene esencialmente un 100% de uniones carbonato con la siguiente estructura:



derivada de la reacción de un diol con fosgeno o un dialquil o difenil carbonato, el poliéter carbonato poliol utilizado en la formulación de la presente invención no contiene unidades monoméricas repetitivas en donde cada una tiene un grupo carbonato, sino unidades repetitivas de poliéter poliol en las que algunas de ellas tienen un grupo CO₂ y otras carecen de dicho grupo CO₂. Por tanto, los grupos CO₂ no se encuentran incorporados en todas las unidades monoméricas.

En una realización particular de la invención, el poliéter carbonato poliol comprende grupos hidroxilo terminales y comprende fragmentos de un polímero de fórmula química (II):



donde R es hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₂₂, "x" es un número entero entre 1 y 500 e "y" es un número entero entre 2 y 500, con la condición de que "y" es mayor que "x".

En otra realización particular, cada uno de "x" e "y" es mayor de 2, preferiblemente mayor de 3.

En otra realización particular, R es hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₃.

Particularmente, la proporción en peso de CO₂ en la estructura del poliéter poliol oscila entre el 0,5 y el 40% en peso en base al peso total del poliéter carbonato poliol.

La preparación de poliéter carbonato polioles puede realizarse mediante un procedimiento que comprende copolimerizar una o más sustancias iniciadoras H-funcionales, uno o más óxidos de alquileo y dióxido de carbono en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble (DMC).

Normalmente, pueden usarse óxidos de alquileo que tienen desde 2 hasta 24 átomos de carbono. Los ejemplos de dichos óxidos de alquileo incluyen, entre otros, uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxidos de buteno, óxidos de penteno, óxidos de hexeno, óxidos de hepteno, óxidos de octeno, óxidos de noneno, óxido de deceno, óxidos de undeceno, óxidos de dodeceno, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexano, óxido de ciclohepteno, óxido de cicloocteno y óxido de estireno opcionalmente sustituidos. Los óxidos de alquileo sustituidos se refieren preferiblemente a óxidos de alquileo sustituidos con un grupo alquilo C₁-C₆, preferiblemente metilo o etilo. Óxidos de alquileo preferidos son óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de buteno, óxido de estireno y mezclas de los mismos. En una realización particular, el óxido de alquileo es óxido de propileno.

El término "sustancia iniciadora H-funcional" se refiere a un compuesto que tiene átomos de H activos para la alcoxilación, tal como, por ejemplo, alcoholes, aminas primarias o secundarias, o ácidos carboxílicos. Las sustancias iniciadoras H-funcionales adecuadas incluyen uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en alcoholes mono o polihidroxilados, aminas polivalentes, tioles polivalentes, aminoalcoholes, tioalcoholes, ésteres de hidroxilo, poliéter polioles, poliéster polioles, poliéster éter polioles, poliéster carbonato polioles, policarbonato polioles, policarbonatos, polietileniminas, poliéter aminas, politetrahidrofuranos, politetrahidrofuranaminas, poliéter tioles, poliacrilato polioles, aceite de ricino, el mono o diglicérido de ácido ricinoleico, monoglicéridos de ácidos grasos, mono, di y/o triglicéridos de ácidos grasos modificados químicamente y ésteres alquílicos C₁-C₂₄ de ácidos grasos que contienen en promedio al menos 2 grupos hidroxilo por molécula.

En una realización particular, la sustancia iniciadora H-funcional es un alcohol polihidroxilado también conocido como polioliol, más particularmente es un poliéter polioliol, que tiene preferiblemente un peso molecular en número de desde 100 hasta 4.000 Da. Más preferiblemente, el poliéter polioliol tiene una funcionalidad de desde 2 hasta 8, es decir, tiene desde 2 hasta 8 grupos hidroxilo por molécula, incluso más preferiblemente es un diol o un triol.

Los poliéter polioles adecuados incluyen poli(oxipropileno) polioles, poli(oxipropileno) polioles terminados en óxido de etileno, óxido de etileno-óxido de propileno polioles mixtos, polímeros de óxido de butileno, copolímeros de óxido de butileno con óxido de etileno y/u óxido de propileno, éter glicoles de politetrametileno. Los más preferidos son poli(oxipropileno) polioles, que tienen particularmente desde dos hasta ocho grupos hidroxilo, más preferiblemente dioles y trioles, que tienen pesos moleculares promedio en número inferiores a 2.000 Da, más preferiblemente entre 200 y 1.000 Da, incluso más preferiblemente entre 300 y 800 Da.

Más preferiblemente, el poliéter polioliol usado como sustancia iniciadora H-funcional se ha sintetizado mediante catálisis ácida, es decir mediante la polimerización de un epóxido en presencia de iniciador que contiene hidrógeno activo y catalizadores ácidos. Los ejemplos de catalizadores ácidos adecuados incluyen ácidos de Lewis tales como BF₃, SbF₅, Y(CF₃SO₃)₃ o ácidos de Brønsted tales como CF₃SO₃H, HBF₄, HPF₆, HSbF₆.

En una realización particular, la sustancia iniciadora H-funcional es un poliéter polioliol que se ha sintetizado mediante catálisis ácida. Preferiblemente, es un poliéter polioliol que se ha sintetizado mediante catálisis ácida y tiene un peso molecular promedio en número inferior a 2.000 Da, preferiblemente de entre 200 y 1.000 Da y más preferiblemente entre 300 y 800 Da.

El poliéter carbonato polioliol usado en la formulación de la invención tiene una funcionalidad de al menos dos, preferiblemente de desde dos hasta ocho, incluso más preferiblemente una funcionalidad de 2 ó 3, es decir dos o tres grupos hidroxilo por molécula. Por tanto, el poliéter carbonato polioliol es preferiblemente un poliéter carbonato diol o un poliéter carbonato triol, incluso más preferiblemente es un poliéter carbonato triol. Esta funcionalidad coincide con la funcionalidad de la sustancia iniciadora H-funcional usada para prepararlo.

En una realización particular, el peso molecular equivalente del poliéter carbonato polioliol es superior a 500 Da, preferiblemente de desde 1.000 hasta 45.000 Da, más preferiblemente de desde 1.000 hasta 15.000 Da.

Preferiblemente, el poliéter carbonato polioliol tiene desde el 5 hasta el 35% en peso de dióxido de carbono (referido a la cadena de poliéter carbonato polioliol completa), preferiblemente desde el 5 hasta el 30% en peso, incluso más preferiblemente desde el 5 hasta el 25% en peso, incluso más preferiblemente desde el 9 hasta el 25% en peso en base al peso total del poliéter carbonato polioliol.

En una realización preferida, el poliéter carbonato polioliol se prepara mediante un procedimiento que comprende la copolimerización de una o más sustancias iniciadoras H-funcionales, uno o más óxidos de alquileo y dióxido de carbono en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble, en el que dicho catalizador de cianuro de metal doble se obtiene mediante un procedimiento que comprende:

- a) sintetizar un catalizador de cianuro de metal doble sólido en presencia de un agente complejante orgánico y un ligando de poliéter polioliol; y
- b) lavar en primer lugar el catalizador obtenido en la etapa a) con una disolución acuosa que comprende:
 - el 90-100% en peso de agua; y
 - el 0-10% en peso de un ligando de poliéter polioliol,

para formar una suspensión, en el que la disolución acuosa no contiene ningún agente complejante orgánico distinto del ligando de poliéter poliol.

En una realización particular, dicho procedimiento comprende además:

- 5 c) aislar el catalizador de la suspensión obtenida en la etapa b); y
 d) lavar el catalizador sólido obtenido en la etapa c) con una disolución que comprende:
 - el 90-100% en peso de un agente complejante orgánico, y
 - el 0-10% en peso de un ligando de poliéter poliol.

10 Etapa a)

Esta etapa puede realizarse mediante cualquier método conocido en la técnica anterior para la síntesis de un catalizador de DMC. En una realización particular, esta etapa puede llevarse a cabo haciendo reaccionar, en una disolución acuosa, una sal de metal soluble en agua (en exceso) y una sal de cianuro de metal soluble en agua en presencia de un ligando de poliéter poliol y un agente complejante orgánico.

En una realización preferida, se hacen reaccionar en primer lugar disoluciones acuosas de una sal de metal soluble en agua y una sal de cianuro de metal soluble en agua en presencia del agente complejante orgánico usando mezclado eficaz para producir una suspensión de catalizador. La sal de metal se usa en exceso; preferiblemente la razón molar de sal de metal con respecto a sal de cianuro de metal es de entre 2:1 y 50:1, más preferiblemente entre 10:1 y 40:1. Esta suspensión de catalizador contiene el producto de reacción de la sal de metal y la sal de cianuro de metal, que es un compuesto de cianuro de metal doble. También están presentes sal de metal en exceso, agua y agente complejante orgánico, todos los cuales se incorporan en algún grado en la estructura del catalizador. En otra realización preferida, la mezcla de la disolución acuosa que contiene la sal de metal soluble en agua y la disolución acuosa que contiene la sal de cianuro de metal soluble en agua tiene lugar a una temperatura que oscila entre 30 y 70°C, más preferiblemente entre 40 y 60°C, incluso más preferiblemente a aproximadamente 50°C.

La sal de metal soluble en agua tiene preferiblemente la fórmula general MA_n en la que:

30 M es un catión seleccionado del grupo que consiste en Zn (II), Fe (II), Ni (II), Mn (II), Co (II), Sn (II), Pb (II), Fe (III), Mo (IV), Mo (VI), Al (III), V (V), V (IV), Sr (II), W (IV), W (VI), Cu (II) y Cr (III). Preferiblemente, M es un catión seleccionado de Zn (II), Fe (II), Ni (II), Mn (II) y Co (II);

35 A es un anión seleccionado del grupo que consiste en haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, vanadato, cianuro, oxalato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato y nitrato. Preferiblemente, A es un anión seleccionado de haluro; y

n es 1, 2 ó 3 y satisface el estado de valencia de M.

40 Los ejemplos de sales de metales adecuadas incluyen, pero no se limitan a, cloruro de zinc, bromuro de zinc, acetato de zinc, acetilacetato de zinc, benzoato de zinc, nitrato de zinc, sulfato de hierro (II), bromuro de hierro (II), cloruro de cobalto (II), tiocianato de cobalto (II), formiato de níquel (II), nitrato de níquel (II) y mezclas de los mismos. En una realización particular, la sal de metal soluble en agua es cloruro de zinc.

Las sales de cianuro de metal solubles en agua tienen preferiblemente la fórmula $D_x[E_y(CN)_6]$, en la que:

45 D es un ión de metal alcalino o ión de metal alcalinotérreo;

50 E es un catión seleccionado del grupo que consiste en Co (II), Co (III), Fe (II), Fe (III), Mn (II), Mn (III), Cr (II), Cr (III), Ni (II), Ir (III), Rh (III), Ru (II), V (IV) y V (V). Preferiblemente, E se selecciona de Co (II), Fe (II), Ni (II), Co (III) y Fe (III); y

x e y son números enteros mayores o iguales a 1, la suma de las cargas de x e y equilibra la carga del grupo cianuro (CN).

55 Las sales de cianuro de metal solubles en agua adecuadas incluyen, pero no se limitan a, hexacianocobaltato de potasio (III), hexacianoferrato de potasio (II), hexacianoferrato de potasio (III), hexacianocobaltato de calcio (III), hexacianocobaltato de litio (III). En una realización particular, la sal de cianuro de metal es hexacianocobaltato de potasio (III).

60 El agente complejante orgánico puede incluirse con cualquiera o ambas de las disoluciones salinas acuosas, o puede añadirse a la suspensión de catalizador inmediatamente tras la precipitación del compuesto de DMC. Se prefiere generalmente mezclar previamente el agente complejante orgánico con cualquier disolución acuosa antes de combinar los reactantes. Habitualmente, se usa una cantidad en exceso del agente complejante. Normalmente, la razón molar de agente complejante con respecto a sal de cianuro de metal es de entre 10:1 y 100:1, preferiblemente entre 10:1 y 50:1, más preferiblemente entre 20:1 y 40:1.

5 Generalmente, el agente complejante debe ser relativamente soluble en agua. Agentes complejantes orgánicos adecuados son los comúnmente conocidos en la técnica, por ejemplo en el documento US 5.158.922. Agentes complejantes orgánicos preferidos son compuestos orgánicos que contienen heteroátomos solubles en agua que pueden complejarse con el compuesto de cianuro de metal doble. Según la presente invención, el agente complejante orgánico no es un poliéter poliol. Más preferiblemente, los agentes complejantes orgánicos son compuestos que contienen heteroátomos solubles en agua seleccionados de monoalcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitrilos, sulfuros y mezclas de los mismos. Agentes complejantes orgánicos preferidos son alcoholes alifáticos solubles en agua, preferiblemente alcoholes alifáticos C₁-C₆, seleccionados del grupo que consiste en etanol, alcohol isopropílico, alcohol *n*-butílico, alcohol *iso*-butílico, alcohol *sec*-butílico y alcohol *terc*-butílico. Se prefiere particularmente alcohol *terc*-butílico (TBA).

15 Preferiblemente, las disoluciones acuosas de sal de metal y sal de cianuro de metal (o su producto de reacción con DMC) se mezclan eficazmente con el agente complejante orgánico. Puede usarse convenientemente un agitador para lograr un mezclado eficaz.

20 Los ejemplos de compuestos de cianuro de metal doble que resultan de esta reacción incluyen, por ejemplo, hexacianocobaltato de zinc (III), hexacianoferrato de zinc (III), hexacianoferrato de níquel (II), hexacianocobaltato de cobalto (III). Se prefiere hexacianocobaltato de zinc (III).

La suspensión de catalizador producida tras el mezclado de las disoluciones acuosas en presencia del agente complejante orgánico se combina entonces con un ligando de poliéter poliol. Esta etapa se realiza preferiblemente usando un agitador de modo que tiene lugar un mezclado eficaz de la suspensión de catalizador y el poliéter poliol.

25 Esta mezcla se realiza preferiblemente a una temperatura que oscila entre 30 y 70°C, más preferiblemente entre 40 y 60°C, incluso más preferiblemente a aproximadamente 50°C.

30 Los poliéter polioles adecuados incluyen los producidos mediante polimerización por apertura de anillo de éteres cíclicos, e incluyen polímeros de epóxido, polímeros de oxetano, polímeros de tetrahidrofurano. Puede usarse cualquier método de catálisis para preparar los poliéteres. Los poliéteres pueden tener cualquier grupo de extremo deseado, incluyendo, por ejemplo, hidroxilo, amina, éster, éter. Poliéteres preferidos son poliéter polioles que tienen funcionalidades hidroxilo promedio de desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 8. También se prefieren poliéter polioles que tienen un peso molecular promedio en número inferior a 2.000 Da, más preferiblemente de entre 200 y 1.000, incluso más preferiblemente entre 300 y 800 Da. Estos se preparan habitualmente mediante la polimerización de epóxidos en presencia de iniciadores que contienen hidrógeno activo y catalizadores básicos, ácidos u organometálicos (incluyendo catalizadores de DMC).

40 Los poliéter polioles útiles incluyen poli(oxipropileno)-polioles, poli(oxipropileno)-polioles terminados en óxido de etileno, óxido de etileno-óxido de propileno polioles mixtos, polímeros de óxido de butileno, copolímeros de óxido de butileno con óxido de etileno y/u óxido de propileno, éter glicoles de politetrametileno. Los más preferidos son poli(oxipropileno)-polioles, particularmente dioles y trioles que tienen pesos moleculares promedio en número inferiores a 2.000 Da, más preferiblemente de entre 200 y 1.000 Da, incluso más preferiblemente entre 300 y 800 Da.

45 Más preferiblemente, el poliéter poliol usado en la preparación del catalizador de DMC se ha sintetizado mediante catálisis ácida, es decir mediante la polimerización de un epóxido en presencia de iniciador que contiene hidrógeno activo y catalizadores ácidos. Los ejemplos de catalizadores ácidos adecuados incluyen ácidos de Lewis tales como BF₃, SbF₅, Y(CF₃SO₃)₃, o ácidos de Brønsted tales como CF₃SO₃H, HBF₄, HPF₆, HSbF₆.

50 En una realización particular, el ligando de poliéter poliol es un poli(oxipropileno)-poliol con un peso molecular promedio en número de entre 200 y 1.000 Da, preferiblemente entre 300 y 800 Da, obtenido mediante catálisis básica.

En otra realización, el ligando de poliéter poliol es un poli(oxipropileno)-poliol con un peso molecular promedio en número de entre 200 y 1.000 Da, preferiblemente entre 300 y 800 Da, obtenido mediante catálisis ácida.

55 Se prefiere el uso de un poliéter poliol obtenido mediante catálisis ácida en la preparación del catalizador de DMC. Una vez que el poliéter poliol se ha combinado con el compuesto de cianuro de metal doble, se aísla un catalizador sólido que contiene poliéter poliol de la suspensión de catalizador. Esto se logra mediante cualquier medio conveniente, tal como filtración, centrifugación.

60 En una realización particular, se usan suficientes reactantes como para dar un catalizador de DMC sólido que contiene:

- el 30-80% en peso del compuesto de cianuro de metal doble;
- el 1-10% en peso de agua;
- el 1-30% en peso del agente complejante orgánico; y
- el 1-30% en peso del ligando de poliéter poliol.

65

Preferiblemente, la cantidad total del agente complejante orgánico y el poliéter poliol es de desde el 5% hasta el 60% en peso con respecto al peso total del catalizador, más preferiblemente desde el 10% hasta el 50% en peso, incluso más preferiblemente desde el 15% hasta el 40% en peso.

5 Etapa b)

El catalizador sólido que contiene poliéter poliol aislado se lava entonces en primer lugar con una disolución acuosa que comprende el 90-100% en peso de agua y el 0-10% en peso de un poliéter poliol. Esta disolución acuosa carece de cualquier agente complejante orgánico tal como los mencionados anteriormente. No se realiza ninguna otra etapa de lavado antes de esta primera etapa de lavado una vez que se ha obtenido el catalizador de DMC sólido aislado en la etapa a).

El poliéter poliol usado en la etapa b) es tal como se definió anteriormente para la etapa a).

15 Los porcentajes en peso de los componentes en la disolución acuosa se basan en el peso total de dicha disolución acuosa.

Preferiblemente, la cantidad de ligando de poliéter poliol en la disolución acuosa en la etapa b) es inferior al 5% en peso con respecto al peso total de la disolución acuosa. Según una realización particular adicional, la cantidad de ligando de poliéter poliol en la disolución acuosa en la etapa b) es inferior al 4% en peso con respecto al peso total de la disolución, preferiblemente inferior al 3%. Según una realización adicional, la cantidad de ligando de poliéter poliol en la disolución acuosa en la etapa b) es de entre el 0,05% y el 10% en peso con respecto al peso total de la disolución, preferiblemente entre el 0,1% y el 2%, más preferiblemente entre el 0,3% y el 1,8%. En una realización particular adicional, la cantidad de ligando de poliéter poliol en la disolución acuosa en la etapa b) es del 0% en peso.

25 En la etapa b) el agua y el ligando de poliéter poliol pueden ponerse en contacto con el catalizador obtenido en la etapa a) simultánea o consecutivamente. Es decir, la disolución acuosa en la etapa b) puede contener ya tanto el agua como el ligando de poliéter poliol cuando se pone en contacto con el catalizador obtenido en la etapa a) ("puesta en contacto simultánea") o el catalizador obtenido en la etapa a) puede ponerse en contacto en primer lugar con uno de los componentes individuales (el agua o el ligando de poliéter poliol) y la mezcla resultante puede ponerse en contacto entonces con el otro componente individual ("puesta en contacto consecutiva"). En una realización particular, el agua y el ligando de poliéter poliol se ponen en contacto con el catalizador obtenido en la etapa a) consecutivamente.

35 En una realización preferida, el catalizador obtenido en la etapa a) se pone en contacto en primer lugar con agua y luego se pone en contacto con el ligando de poliéter poliol que está preferiblemente en del 0,1 al 5%, más preferiblemente en del 0,1 al 3%, en peso con respecto al peso total de la disolución acuosa.

Esta etapa de lavado se lleva a cabo generalmente resuspendiendo el catalizador en la disolución acuosa seguido por una etapa de aislamiento de catalizador usando cualquier medio conveniente, tal como filtración.

40 También ha sido particularmente ventajoso usar esta disolución acuosa en la etapa de lavado b) en combinación con una cantidad en exceso del agente complejante orgánico en la etapa a) y/o d).

45 Etapa d)

Aunque es suficiente una única etapa de lavado, se prefiere lavar el catalizador más de una vez. En una realización preferida, el lavado posterior es no acuoso e incluye la resuspensión del catalizador de cianuro de metal doble en un agente complejante orgánico o en una mezcla del agente complejante orgánico y el poliéter poliol usado en la etapa de lavado previa. Más preferiblemente, el catalizador de cianuro de metal doble se lava con una disolución que comprende el 90-100% en peso del agente complejante orgánico y el 0-10% en peso del poliéter poliol.

El poliéter poliol usado en la etapa d) es tal como se definió anteriormente para la etapa a).

Los porcentajes en peso de los componentes en la disolución se basan en el peso total de dicha disolución.

55 Preferiblemente, la cantidad de poliéter poliol en la disolución en la etapa d) es inferior al 5% en peso con respecto al peso total de la disolución. Según una realización particular adicional, la cantidad de ligando de poliéter poliol es inferior al 4% en peso con respecto al peso total de la disolución, preferiblemente inferior al 3%. Según una realización adicional, la cantidad de poliéter poliol en la etapa d) es de entre el 0,05% y el 5% en peso con respecto al peso total de la disolución, preferiblemente entre el 0,1% y el 2%, más preferiblemente entre el 0,3% y el 1,8%.

65 El agente complejante orgánico es preferiblemente alcohol *terc*-butílico. El poliéter poliol es preferiblemente un poli(oxipropileno)-poliol, más preferiblemente un poli(oxipropileno)-poliol que tiene un peso molecular promedio en número inferior a 2.000 Da, más preferiblemente de desde 200 hasta 1.000 Da o desde 300 hasta 800 Da. En una realización particular, el poliéter poliol se ha sintetizado mediante catálisis ácida.

Normalmente, la razón molar de agente complejante con respecto a sal de cianuro de metal es de entre 10:1 y 200:1, preferiblemente entre 20:1 y 150:1, más preferiblemente entre 50:1 y 150:1.

5 En la etapa d) el agente complejante orgánico y el poliéter polioliol pueden ponerse en contacto con el catalizador sólido obtenido en la etapa c) simultánea o consecutivamente. En una realización particular, se ponen en contacto con el catalizador sólido obtenido en la etapa c) consecutivamente. Preferiblemente, el catalizador obtenido en la etapa c) se pone en contacto en primer lugar con el agente complejante orgánico y luego se pone en contacto con el poliéter polioliol.

10 Tras haberse lavado el catalizador, se prefiere habitualmente secarlo a vacío hasta que el catalizador alcanza un peso constante. El catalizador puede secarse a temperaturas dentro del intervalo de aproximadamente 50°C a 120°C, más preferiblemente de desde 60°C hasta 110°C, incluso más preferiblemente desde 90°C hasta 110°C. El catalizador seco puede triturarse para producir un catalizador altamente activo en forma de polvo apropiado para su uso en el procedimiento de copolimerización de la invención.

15 En una realización particular, el compuesto de cianuro de metal doble es hexacianocobaltato de zinc (III), el agente complejante orgánico es alcohol *terc*-butílico y el poliéter polioliol es un poli(oxipropileno)-polioliol. Preferiblemente el poliéter polioliol es un poli(oxipropileno)-polioliol, más preferiblemente un poli(oxipropileno)-polioliol que tiene un peso molecular promedio en número inferior a 2.000 Da, más preferiblemente de desde 200 hasta 1.000 Da o desde 300 hasta 800 Da. En una realización particular, el poliéter polioliol se ha sintetizado mediante catálisis ácida.

20 En una realización particular, el catalizador puede obtenerse mediante el procedimiento anterior también se caracteriza porque comprende:

- 25
- al menos un compuesto de cianuro de metal doble;
 - al menos un agente complejante orgánico; y
 - al menos un ligando de poliéter polioliol que tiene un peso molecular promedio en número inferior a 2.000 Da.

30 En una realización particular, el compuesto de cianuro de metal doble es hexacianocobaltato de zinc (III), el agente complejante orgánico es alcohol *terc*-butílico y el poliéter polioliol tiene un peso molecular promedio en número inferior a 2.000 Da. El poliéter polioliol más preferido es un poli(oxipropileno)-polioliol, particularmente un diol o triol que tiene un peso molecular promedio en número de entre 200 y 1.000 Da, más preferiblemente entre 300 y 800 Da.

35 En una realización particular, el agente complejante orgánico es alcohol *terc*-butílico y el poliéter polioliol se ha sintetizado mediante catálisis ácida. Preferiblemente, el agente complejante orgánico es alcohol *terc*-butílico y el poliéter polioliol tiene un peso molecular promedio en número inferior a 2.000 Da, preferiblemente de entre 200 y 1.000 Da, más preferiblemente entre 300 y 800 Da, y se ha sintetizado mediante catálisis ácida.

40 En otra realización, el agente complejante orgánico es alcohol *terc*-butílico y el poliéter polioliol se ha sintetizado mediante catálisis básica. Preferiblemente, el agente complejante orgánico es alcohol *terc*-butílico y el poliéter polioliol tiene un peso molecular promedio en número inferior a 2.000 Da, preferiblemente de entre 200 y 1.000 Da, más preferiblemente entre 300 y 800 Da, y se ha sintetizado mediante catálisis básica.

45 En una realización particular, el catalizador de cianuro de metal doble puede obtenerse mediante el procedimiento anterior comprende:

- 50
- el 30-80% en peso del compuesto de cianuro de metal doble;
 - el 1-10% en peso de agua;
 - el 1-30% en peso del agente complejante orgánico; y
 - el 1-30% en peso del ligando de poliéter polioliol.

Preferiblemente, la cantidad total del agente complejante orgánico y el poliéter polioliol es de desde el 5% hasta el 60% en peso con respecto al peso total del catalizador, más preferiblemente desde el 10% hasta el 50% en peso, incluso más preferiblemente desde el 15% hasta el 40% en peso.

55 En una realización particular, la formulación de la invención comprende:

- 60
- a) 55-95% en peso de un poli(carbonato de alquileno) que tiene un peso molecular promedio en peso igual o superior a 17.000 Da;
 - b) 5-45% en peso de un poliéter carbonato polioliol que tiene grupos CO₂ incorporados de forma aleatoria en la estructura química del mismo, donde el contenido de CO₂ oscila entre el 0,5 y el 40% en peso, en base al peso total del poliéter carbonato polioliol; y
 - c) opcionalmente, menos del 30% en peso de una resina fijadora, en la que los porcentajes en peso de los componentes a), b) y c) de la formulación se toman en base al peso total de la formulación,
- 65 con la condición de que dicha formulación no contiene ningún agente reticulante.

En esta realización particular, el poli(carbonato de alquileno) se selecciona de poli(carbonato de propileno), poli(carbonato de etileno) y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, el poli(carbonato de alquileno) es poli(carbonato de propileno) o poli(carbonato de etileno).

5

En una realización preferida, la formulación de la invención comprende:

- a) 75-95% en peso de poli(carbonato de alquileno) que tiene un peso molecular promedio en peso igual o superior a 17.000 Da;
- 10 b) 5-25% en peso de un poliéter carbonato polioliol que tiene grupos CO₂ incorporados de forma aleatoria en la estructura química del mismo, donde el contenido de CO₂ oscila entre el 0,5 y el 40% en peso, en base al peso total del poliéter carbonato polioliol; y
- 15 c) opcionalmente, menos del 10% en peso de una resina fijadora, en la que los porcentajes en peso de los componentes a), b) y c) de la formulación se toman en base al peso total de la formulación, con la condición de que dicha formulación no contiene ningún agente reticulante.

En esta realización particular, el poli(carbonato de alquileno) se selecciona de poli(carbonato de propileno), poli(carbonato de etileno) y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, el poli(carbonato de alquileno) es poli(carbonato de propileno) o poli(carbonato de etileno).

20

En otra realización preferida, la formulación de la invención comprende:

- 25 a) el 75-95% en peso de poli(carbonato de alquileno) que tiene un peso molecular promedio en peso igual o superior a 17.000 Da;
- b) el 5-25% en peso de un poliéter carbonato polioliol que tiene grupos CO₂ incorporados de forma aleatoria en la estructura química del mismo, donde el contenido de CO₂ oscila entre el 0,5 y el 40% en peso, en base al peso total del poliéter carbonato polioliol;
- 30 en la que los porcentajes en peso de los componentes a), b) y c) de la formulación se toman en base al peso total de la formulación, con la condición de que dicha formulación no contiene ningún agente reticulante.

En esta realización particular, el poli(carbonato de alquileno) se selecciona de poli(carbonato de propileno), poli(carbonato de etileno) y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, el poli(carbonato de alquileno) es poli(carbonato de propileno) o poli(carbonato de etileno).

35

La miscibilidad mejorada de los componentes a) y b) proporciona la adhesividad requerida a la formulación con el fin de que se use como adhesivo sensible a la presión, sin necesidad de resinas fijadoras o agentes reticulantes.

40 Resina fijadora

Puede incorporarse opcionalmente una resina fijadora a la formulación de la invención en proporciones en peso que oscilan entre el 0 y el 30% en peso, más preferiblemente hasta el 15% en peso, incluso más preferiblemente hasta el 10% en peso tomando como base el peso total de la formulación.

45

En una realización particular, la formulación de la invención no incluye una resina fijadora.

El término resina fijadora está bien reconocido en la técnica e incluye aquellas sustancias que proporcionan pegajosidad a una formulación de adhesivo.

50

Se prefieren resinas compatibles con los otros componentes de la formulación y especialmente aquellas con un bajo índice de acidez, preferiblemente menos de 5, más preferiblemente menos de 1, y baja reactividad hacia los componentes de la formulación. Los ejemplos de resinas adecuadas incluyen resinas de colofonia, resinas hidrocarbonadas, resinas de terpeno y derivados de las mismas.

55

En una realización particular, la resina fijadora se selecciona de resinas de colofonia (también conocidas como resinas de pino), resinas de éster de colofonia, resinas de colofonia completa o parcialmente hidrogenadas, resinas de éster de colofonia completa o parcialmente hidrogenadas, resinas de colofonia desproporcionadas, resinas de éster de colofonia desproporcionada; resinas hidrocarbonadas aromáticas, alifáticas o cicloalifáticas o derivados de las mismas; resinas hidrocarbonadas aromáticas, alifáticas o cicloalifáticas completa o parcialmente hidrogenadas; resinas de terpeno, polímeros y copolímeros de terpeno, resinas fenólicas de terpeno y derivados hidrogenados de las mismas.

60

En una realización preferida, la resina fijadora es una resina de colofonia o un derivado de la misma. Preferiblemente, se selecciona de resina de colofonia, resina de colofonia completa o parcialmente hidrogenada, resina de colofonia desproporcionada, resina de éster de colofonia, resina de éster de colofonia completa o parcialmente hidrogenada y

65

resina de éster de colofonia desproporcionada. Incluso más preferiblemente, la resina fijadora es una resina de éster de colofonia hidrogenada, tal como éster de glicerol de resina de colofonia hidrogenada.

5 En otra realización preferida, la resina fijadora es una mezcla de una resina de colofonia o un derivado de la misma y una resina hidrocarbonada o un derivado de la misma, tal como se definió anteriormente.

10 Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de la formulación de la invención, comprendiendo dicho procedimiento la mezcla del poli(carbonato de alquileo), el poliéter carbonato poliol y, opcionalmente, la resina fijadora, hasta obtener una mezcla homogénea. Particularmente, los componentes se mezclan en las proporciones en peso predeterminadas durante el tiempo necesario hasta obtener la mezcla homogénea.

15 Los componentes de la formulación de la invención pueden mezclarse siguiendo procedimientos habituales en la técnica tales como los descritos en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2ª ed., vol. 14, capítulo Combinaciones de polímeros, página 9. Los procedimientos bien conocidos por el experto incluyen combinar disoluciones de los componentes mezclados, mediante mezclado con rodillo o mediante combinación en una prensa extrusora o amasadora.

20 En una realización, el poli(carbonato de alquileo), el poliéter carbonato poliol y, opcionalmente la resina fijadora, se mezclan en una mezcladora o cámara, tal como una cámara Haake, a temperaturas suficientes para fundir los polímeros, por ejemplo que oscilan entre 20°C y 250°C, normalmente entre 100°C y 200°C, durante el tiempo necesario para obtener una mezcla homogénea.

25 En otra realización de la invención, los componentes de la formulación de la invención se mezclan en un disolvente adecuado. Es apropiado cualquier disolvente que pueda disolver todos los componentes, y se prefieren aquellos que son volátiles (por ejemplo THF, diclorometano o acetona). Una vez completo el mezclado, se retira el disolvente para proporcionar la mezcla.

30 En una realización particular, se añade el poli(carbonato de alquileo) a la mezcla en una proporción en peso de entre el 40% y el 95%, más preferiblemente desde el 55 hasta el 95% en peso, incluso más preferiblemente desde el 75 hasta el 95% en peso, con respecto al peso total de la mezcla.

35 En una realización preferida, el poli(carbonato de alquileo) se selecciona de poli(carbonato de propileno), poli(carbonato de etileno) y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, el poli(carbonato de alquileo) es poli(carbonato de propileno) o poli(carbonato de etileno).

40 En otra realización preferida, se añade el poliéter carbonato poliol a la mezcla en una proporción en peso de entre el 5% y el 60%, más preferiblemente desde el 5 hasta el 45% en peso, incluso más preferiblemente desde el 5 hasta el 25% en peso, con respecto al peso total de la mezcla.

Los componentes de la formulación de la invención muestran una miscibilidad y estabilidad térmica mejoradas cuando se comparan con una formulación que comprende un poli(carbonato de propileno) y otro poliol, tal como un poliéter poliol sin ningún contenido de CO₂, un poliol éster o un poliol policarbonato.

45 Tal como se mencionó anteriormente, la miscibilidad mejorada de la formulación proporciona la adhesividad requerida para la formulación con el fin de que se use como adhesivo sensible a la presión, sin necesidad de resinas fijadoras o agentes de reticulación.

50 Además, la incorporación del poliéter carbonato poliol al poli(carbonato de propileno) mejora la estabilidad térmica del poli(carbonato de propileno) que tiene una temperatura de degradación relativamente baja. Sorprendentemente, esta estabilidad mejorada es notablemente superior cuando se compara con el caso en el que otro poliol, tal como un poliéter poliol sin ningún contenido de CO₂, un poliol éster o un poliol policarbonato, se mezcla con el poli(carbonato de alquileo).

55 Adicionalmente, el contenido total de CO₂ en la mezcla aumenta con la mejora subsiguiente en su sostenibilidad.

Además, la mezcla resultante proporciona un material que tiene propiedades auto-reparadoras siendo capaz, tras haber sido sometido a un corte, a auto-repararse por simple contacto a temperatura ambiente.

60 Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un adhesivo sensible a la presión que comprende la formulación tal como se describió anteriormente. Por tanto, la invención también proporciona un adhesivo sensible a la presión que comprende una formulación que comprende:

- a) el 40-95% en peso de poli(carbonato de alquileo) que tiene un peso molecular promedio en peso igual o superior a 17.000 Da;

- b) el 5-60% en peso de un poliéter carbonato poliol que tiene grupos CO₂ incorporados de forma aleatoria en la estructura química del mismo, donde el contenido de CO₂ oscila entre el 0,5 y el 40% en peso, en base al peso total del poliéter carbonato poliol; y
- c) opcionalmente, menos del 30% en peso de una resina fijadora,
- 5 en el que los porcentajes en peso de los componentes a), b) y c) de la formulación se toman en base al peso total de la formulación;
- con la condición de que dicha formulación no contiene ningún agente reticulante.

10 El adhesivo sensible a la presión de la invención es un líquido viscoso adhesivo que puede extraerse o aplicarse fácilmente sobre una superficie de sustrato, para impregnarse sobre dicha superficie y penetrar ligeramente en superficies porosas, proporcionando una buena base para la adhesión al sustrato. Por tanto, el adhesivo sensible a la presión de la presente invención puede aplicarse simplemente, mediante cepillo o boquilla de extrusión para proporcionar una capa depositada sobre una superficie de sustrato que se convierte automáticamente en una capa pegajosa cohesiva fuertemente adherente al sustrato.

15 Aunque pueden obtenerse adhesivos sensibles a la presión adecuados con la formulación de la invención sin necesidad de plastificantes, dicho adhesivo también puede incluir plastificantes para mejorar los niveles de adhesión y/o las propiedades de procesamiento y servicio, por ejemplo viscosidad o flexibilidad.

20 Por tanto, en otra realización particular, el adhesivo sensible a la presión de la invención comprende además del 0,1 al 5% en peso de al menos un plastificante, basándose en el peso total de la formulación de adhesivo. Preferiblemente, comprende desde el 0,5 hasta el 5% en peso, más preferiblemente desde el 1 hasta el 5% en peso de al menos un plastificante.

25 Tales plastificantes deben estar libres de agua y ser compatibles con los componentes de la formulación de adhesivo. En una realización particular, el al menos un plastificante se selecciona de aceites blancos medicinales, aceites minerales, aceites vegetales o animales, ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos, tales como adipatos, sebacatos, ftalatos, citratos, benzoatos, melitatos y sulfonatos aromáticos, alcoholes, glicoles o polioles, incluyendo poliéter polioles y poliéster polioles, y mezclas de los mismos.

30 El plastificante se añade a la composición en una cantidad suficiente para proporcionar las propiedades reológicas deseadas, particularmente viscosidad o flexibilidad, y para dispersar cualquier catalizador que pueda estar presente en el sistema.

35 Además de los componentes mencionados anteriormente, también pueden añadirse a la formulación de adhesivo componentes auxiliares y/o aditivos habituales.

40 En una realización particular, el adhesivo sensible a la presión comprende del 0 al 5% en peso de uno o más aditivos adicionales, basándose en el peso total de la formulación de adhesivo. Más particularmente, comprende desde el 0,01 hasta el 5% en peso de uno o más aditivos adicionales, preferiblemente desde el 0,01 hasta el 3% en peso, más preferiblemente desde el 0,05 hasta el 2% en peso, incluso más preferiblemente desde el 0,05 hasta el 0,5% en peso.

45 Tales aditivos pueden incluir, pero no se limitan a, antioxidantes, lubricantes, estabilizadores, colorantes, retardadores de la llama, cargas inorgánicas y/u orgánicas y agentes de refuerzo.

50 En una realización particular, el adhesivo sensible a la presión de la invención comprende del 0 al 5% en peso de al menos un antioxidante, basándose en el peso total de la composición de adhesivo. Más particularmente, comprende desde el 0,01 hasta el 5% en peso de al menos un antioxidante, preferiblemente desde el 0,01 hasta el 3% en peso, más preferiblemente desde el 0,05 hasta el 2% en peso, incluso más preferiblemente desde el 0,05 hasta el 0,5% en peso.

En una realización, el al menos un antioxidante se selecciona de fenoles impedidos estéricamente y fosfitos, y mezclas de los mismos. Preferiblemente, es una mezcla de un fenol impedido estéricamente y un fosfito.

55 Se conocen bien en la técnica fenoles impedidos estéricamente y se refieren a compuestos fenólicos que contienen radicales voluminosos estéricamente, tales como terc-butilo, en estrecha proximidad con el grupo hidroxilo fenólico de los mismos. En particular, pueden caracterizarse por compuestos fenólicos sustituidos con grupos terc-butilo en al menos una de las posiciones orto en relación con el grupo hidroxilo fenólico. En una realización particular, el fenol impedido estéricamente tiene grupos terc-butilo en ambas posiciones orto con respecto al grupo hidroxilo. Los fenoles impedidos representativos incluyen tetrakis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benceno, 3(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de n-octadecilo, 4,4'-metilenbis(4-metil-6-terc-butilfenol), 4,4'-tiobis(6-terc-butil-o-cresol), 6-(4-hidroxifenoxi)-2,4-bis(n-octiltio)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(4-hidroxi-3,5-di-terc-butil-fenoxi)-1,3,5-triazina, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato de di-n-octadecilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2-(n-octiltio)etilo y hexa-(3,3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil)propionato de sorbitol.

En una realización particular, los fosfitos son fosfitos sustituidos aromáticamente, preferiblemente trifenilfosfitos sustituidos o no sustituidos. Los ejemplos de estos fosfitos incluyen trifenilfosfito, trisnionilfenilfosfito y tris(2,4-di-terc-butilfenil)-fosfito.

5 En una realización particular, el adhesivo sensible a la presión de la invención comprende desde el 0,05 hasta el 0,5% en peso de al menos un antioxidante seleccionado de fenoles impedidos estéricamente, fosfitos sustituidos aromáticamente y mezclas de los mismos. En una realización, el antioxidante es una mezcla de un fenol impedido estéricamente y un fosfito sustituido aromáticamente, por ejemplo una mezcla de tetrakis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritol y tris(2,4-di-terc-butilfenil)-fosfito.

10 Como lubricantes, pueden usarse líquidos no reactivos para ablandar el adhesivo sensible a la presión o para reducir su viscosidad para un procesamiento mejorado. Los ejemplos de lubricantes incluyen ésteres de ácidos grasos y/o amidas de ácidos grasos.

15 Los estabilizadores pueden incluir estabilizadores de oxidación, estabilizadores de hidrólisis y/o estabilizadores UV. Los ejemplos de estabilizadores de hidrólisis incluyen carbodiimidias alifáticas o aromáticas oligoméricas y/o poliméricas. Como estabilizadores UV, pueden usarse hidroxibenzotriazoles, dibutiltiocarbamato de zinc, butilcatecol 2,6-diterciario, hidroxibenzofenonas, aminas impedidas y fosfitos para mejorar la estabilidad a la luz de la formulación de PSA. También se han usado pigmentos de color para este fin.

20 El adhesivo sensible a la presión de la invención puede comprender además uno o más colorantes adecuados. Los agentes colorantes inorgánicos típicos incluyen, pero no se limitan a, dióxido de titanio, óxidos de hierro y óxidos de cromo. Los pigmentos orgánicos pueden incluir colorantes azoicos/diazoicos, ftalocianina y dioxazinas así como negro de carbono.

25 La formulación de adhesivo sensible a la presión de la invención puede comprender además uno o más retardadores de la llama adecuados para reducir la inflamabilidad. La elección del retardador de la llama a menudo depende de la aplicación de servicio prevista de la formulación y del escenario de pruebas de inflamabilidad auxiliar que rige tal aplicación. Los ejemplos que tales retardadores de la llama incluyen ésteres de fosfato clorados, parafinas cloradas y polvos de melamina.

30 Los aditivos opcionales de la formulación de adhesivo sensible a la presión de la invención incluyen cargas. Los expertos en la técnica conocen bien tales cargas e incluyen, pero no se limitan a, negro de carbono, dióxido de titanio, carbonato de calcio, sílices tratadas en superficie, óxido de titanio, sílice pirogénica, talco, trihidrato de aluminio. En una realización determinada, se usa una carga de refuerzo en cantidad suficiente para aumentar la resistencia de la composición y/o para proporcionar propiedades tixotrópicas a la composición.

35 Otro aditivo opcional que va a usarse en la formulación de adhesivo de la invención incluye arcillas. Las arcillas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, caolín, caolín tratado en superficie, caolín calcinado, silicatos de aluminio y silicatos de aluminio anhidros tratados en superficie. Las arcillas pueden usarse en cualquier forma. Preferiblemente, la arcilla está en forma de polvo pulverizado, perlas secadas por pulverización o partículas finamente molidas.

40 La formulación de adhesivo de la presente invención puede incluir además ceras como aditivo opcional. Las ceras útiles incluyen por ejemplo ceras de para fina, ceras microcristalina y macrocristalina, ceras de Fischer-Tropsch, ceras de Fischer-Tropsch oxidadas, polietileno y subproductos de polietileno en los que el Mw es menor de 3.000, ceras de propileno y ceras funcionalizadas tales como hidroxiestearamida y ceras de amida grasa. También son adecuados interpolímeros de etileno/alfa-olefina de peso molecular ultra bajo preparados usando un catalizador de geometría limitada (por ejemplo metaloceno), que pueden denominarse ceras homogéneas. La cantidad de cera que va a añadirse se calcula de modo que la viscosidad disminuya hasta un intervalo deseado sin afectar adversamente a las propiedades adhesivas de la formulación.

45 El adhesivo sensible a la presión de la invención puede aplicarse como un recubrimiento fino a una variedad de sustratos. Tras la aplicación de la composición de adhesivo para proporcionar una capa sobre una superficie de sustrato de grosor adecuado, preferiblemente de desde 0,05 hasta 0,3 mm, se forma pronto una masa blanda, elástica que tiene buenas características de adhesión por contacto. En particular, el adhesivo muestra una pegajosidad que se mantiene a alto nivel durante periodos superiores a tres meses y pueden obtenerse uniones de buena calidad durante este periodo mediante la simple aplicación de presión ligera a un sustrato colocado contra la capa sin aplicación de otros estímulos, tales como calor. Tal como se señala en la parte experimental, se ha encontrado que el adhesivo sensible a la presión según esta invención tiene buenas características sensibles a la presión que proporcionan uniones que muestran buena adhesión y resistencia al desprendimiento.

50 En una realización particular de la invención, el adhesivo sensible a la presión de la invención es un adhesivo sensible a la presión de fusión en caliente. Este adhesivo no se solidifica para formar un material duro sino que sigue estando pegajoso permanentemente y tiene la capacidad de impregnar sustratos por contacto. Las uniones se forman poniendo el adhesivo en contacto con el sustrato y aplicando presión.

- El adhesivo sensible a la presión de la presente invención puede prepararse mediante métodos convencionales, por ejemplo, mezclando los componentes de la formulación de adhesivo. Dichos componentes pueden mezclarse en una mezcladora o cámara, tal como una cámara Haake, a temperaturas suficientes para fundir los polímeros, por ejemplo que oscilan entre 20°C y 250°C, normalmente entre 100°C y 200°C, durante el tiempo necesario para obtener una mezcla homogénea. Los diferentes aditivos, si los hay, pueden añadirse antes o después de mezclar el poli(carbonato de alquileño), el poliéter carbonato poliol y, opcionalmente, la resina fijadora.
- 5 Este procedimiento puede llevarse a cabo en una prensa extrusora.
- 10 El adhesivo sensible a la presión también puede obtenerse en forma de una película por medio de una mezcla de todos los componentes en disolución, por ejemplo mediante la colada de disoluciones a partir de un disolvente, tal como cloroformo, secando posteriormente a vacío a una temperatura de desde 50°C hasta 100°C hasta obtener un peso constante.
- 15 Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso del adhesivo sensible a la presión para unir sustratos. Preferiblemente, el adhesivo puede desprenderse de nuevo de la superficie de sustrato. Por tanto, también preferiblemente el adhesivo se usa para unir de manera reversible dos sustratos.
- 20 El adhesivo puede usarse para unir una variedad de sustratos. Estos sustratos pueden ser flexibles o, alternativamente, rígidos. En una realización particular, uno de los sustratos que va a unirse es fino y flexible, preferiblemente en forma de películas, películas de múltiples capas, papel, aluminio o construcciones de múltiples capas de papel, aluminio y películas de polímero.
- 25 El adhesivo sensible a la presión según la invención puede usarse para unir sustratos tales como vidrio, metal, cerámica, madera, papel recubierto o no recubierto, envases de cartón y plásticos, tales como poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(naftalato de etileno) (PEN), poliamida (PA), polietileno (PE), polipropileno (PP), poli(cloruro de vinilo) (PVC) y poliestireno (PS). Estos sustratos flexibles tales como películas, películas de múltiples capas o papel pueden pegarse entonces a tales sustratos sólidos.
- 30 La composición de adhesivo de la invención se usa preferiblemente para unir sustratos de plástico, particularmente sustratos compuestos por polietileno, polipropileno, poliestireno, poli(cloruro de vinilo), poli(tereftalato de etileno), poliamida, poli(naftalato de etileno) o celofán.
- 35 En una realización particular, el adhesivo de la invención se usa para la unión reversible de dos sustratos flexibles. La invención proporciona además los sustratos unidos, preferiblemente unidos de manera reversible, que comprende el adhesivo sensible a la presión de la invención.
- 40 En una realización, el adhesivo de la invención se usa en la fabricación de envases o partes de envases tales como tapas, bandejas, recipientes, estuches, envasado horizontal o blísteres para alimentos, productos farmacéuticos, cosméticos así como aplicaciones industriales. En una realización particular, el adhesivo de la invención se usa en la fabricación de envases resellables o partes de envases resellables para productos alimenticios.
- 45 Los envases resellables comprenden generalmente un recipiente (por ejemplo una bandeja) a la que se suelda una estructura de película de múltiples capas. Esta película de múltiples capas comprende una capa de soldadura (generalmente compuesta por polietileno o polipropileno), una capa de adhesivo y una capa superior (generalmente compuesta por PE, PET, PA, OPA, OPP, que forma generalmente una barrera), opcionalmente con una capa de aglutinante entre estas capas dando lugar así a una película de tres o cinco capas, respectivamente.
- 50 Por tanto, en otro aspecto, la invención se refiere a una película de múltiples capas que comprende el adhesivo de la invención.
- Estas estructuras de película de múltiples capas pueden obtenerse por medios convencionales ampliamente conocidos por los expertos en la técnica.
- 55 Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de la película de múltiples capas tal como se definió anteriormente para unir sustratos.
- 60 En otro aspecto, la invención se refiere a un envase resellable, o partes de un envase resellable, que comprende el adhesivo sensible a la presión o la película de múltiples capas según la invención.
- 65 En una realización particular, el envase resellable o partes de un envase resellable se seleccionan de una bandeja, un recipiente, una bolsa, un estuche, una tapa y un blíster.
- El adhesivo sensible a la presión de la invención también puede usarse para la fabricación de composiciones de sellado autoadhesivas, materiales de aislamiento. Los artículos conformados, tales como paneles obtenidos a partir del adhesivo, entran en contacto con el adhesivo en su superficie, mientras que el resto del artículo es sólido y elástico.

Como se mencionó más arriba, el material polimérico resultante de la formulación de la invención tiene la capacidad de repararse él mismo en su entorno intrínseco tan pronto como el daño ocurre. Tal daño puede ser, por ejemplo, un corte, una rotura en la superficie o en el interior del material. Por tanto, dicha formulación puede prevenir o parar la propagación del daño y prolongar la vida media del material reparado. Dicho material puede estar hecho de la propia formulación auto-reparadora o puede ser un material al cual dicha formulación auto-reparadora puede añadirse.

Debido a la capacidad auto-reparadora de la formulación de la invención, ésta puede emplearse para la fabricación de materiales de unión, materiales elásticos auto-reparables, espumas de poliuretano auto-reparables, juntas auto-reparables, adhesivos, superficies interiores, cubiertas para tejados, paredes, suelos, aplicaciones domésticas, y, en general, para mejorar la tolerancia al daño en estructuras que soportan carga.

Estructuras que pueden hacer uso de la formulación de la invención pueden producir una respuesta reparadora a partir de un cambio en la movilidad de las cadenas del material en función del mecanismo/condición del daño provocado. Por tanto, la formulación de la invención tiene aplicación también en aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales, así como en otro tipo de estructuras que soportan presión.

Otras aplicaciones potenciales para la formulación de la invención incluyen, aunque no se limitan a, revestimientos protectores, escudos de radiación, revestimientos para tanques de combustible, cubiertas para aplicaciones hidráulicas, cubiertas para revestimientos de combustible y materiales aislantes para cables.

Los siguientes ejemplos ilustran meramente la invención. Los expertos en la técnica reconocerán que pueden realizarse muchas variaciones sin alterar el funcionamiento de la invención.

25 Ejemplos

Ejemplo 1. Preparación de adhesivos sensibles a la presión

Se prepararon diferentes formulaciones de adhesivo que contenían un poli(carbonato de alquileno) (PAC), poliéter carbonato poliol y resina fijadora (si la había) según el procedimiento detallado a continuación.

Los poli(carbonatos de alquileno) (PAC), o bien poli(carbonato de propileno) (PPC) o bien poli(carbonato de etileno) (PEC), usados para preparar las diferentes muestras tienen las siguientes propiedades:

35 Tabla 1.

PAC	Mw (Da)	PDI	Tg (°C)	uniones carbonato (%)
PPC1	120.000	5	19	>75
PPC2	20.000	2	24	>89
PPC3	150.000	1,7	38	>89
PEC1	240.000	3,3	18	>89

PPC1 y PEC1 se suministraron por Empower Materials como QPAC40 y QPAC25, mientras que PPC2 y PPC3 eran un material experimental preparado según los procedimientos descritos en *Angew. Chem. Int.*, 2003, 42, 5484-5487; *Angew. Chem. Int.*, 2004, 43, 6618-6639; *Macromolecules*, 2010, 43, 7398-7401.

Los datos de temperatura de transición vítrea se dan a partir del segundo calentamiento en experimentos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) según el siguiente procedimiento. Se realizaron experimentos en modo no-isotermo (10°C/min desde -85°C hasta 200°C) utilizando un DSC TA Instruments Q2000 bajo atmósfera de nitrógeno, operando con un intra-enfriador bajo corriente de nitrógeno. La calibración de la temperatura y el flujo de calor se realizó utilizando indio como estándar.

Los poliéter carbonato polioles (POPC) usados para preparar las diferentes muestras tienen las siguientes propiedades:

Tabla 2.

POPC	Peso molecular equivalente (Da)	PDI	Contenido en CO ₂ (% en peso)
PoliolPC 1 (triol)	1.200	1,5	19,3
PoliolPC 2 (diol)	3.000	2,2	16,9
PoliolPC 3 (diol)	10.200	4,4	24,7

Estos poliéter carbonato polioles pueden obtenerse según los procedimientos descritos, por ejemplo, en la solicitud de patente WO2015/022290.

Los valores de los pesos moleculares promedio en peso (Mw) y de los índices de polidispersión (PDI) de los poli(carbonatos de alquileno) y de los poliéter carbonato polioles se determinaron empleando polietilenglicol (PEG) como

estándar mediante cromatografía de permeación de gel (GPC) utilizando un Brucker 3800 equipado con un detector RI de deflexión. Se utilizó como eluyente tetrahidrofurano a una velocidad de corriente de 1 mL/min y a temperatura ambiente.

- 5 Con fines comparativos, otros polioles, tales como un poliéter poliol sin contenido de CO₂, un poliol ester y un poliol policarbonato, se emplearon para preparar formulaciones comparativas:

Tabla 3

Poliol	Peso molecular equivalente (Da)
Poliéter poliol (triol) (comparativo 1)	1.100
Poliol ester (diol) P-6010 (Kuraray) (comparativo 2)	3.000
Policarbonato diol C-3090 (Kuraray) (comparativo 3)	1.500

- 10 El poliol policarbonato empleado como compuesto comparativo 3 se caracteriza por tener un grupo carbonato en cada unidad monomérica.

15 La cantidad molar de CO₂ incorporada en el poliéter carbonato poliol resultante se determinó por medio de ¹H-RMN (Bruker AV III HD 500, 500 MHz, programa de impulsos zg30, tiempo de espera d1: 1 s, 120 exploraciones). Se disolvió la muestra en cloroformo deuterado. Las resonancias relevantes en la ¹H-RMN (basándose en TMS = 0 ppm) son las siguientes: Carbonato cíclico = 1,50 ppm (3H); poliéter carbonato poliol = 1,35-1,25 ppm (3H); poliéter poliol: 1,25-1,05 ppm (3H).

20 Teniendo en cuenta las intensidades relativas, el carbonato unido a polímero (carbonato lineal, LC) en la mezcla de reacción se convirtió en % en moles según la siguiente fórmula (I):

$$LC = F(1,35-1,25) \times 100 / (F(1,50) + F(1,35-1,25) + F(1,25-1,05)) \quad (I)$$

en la que:

- 25 F(1,50): área de resonancia a 1,50 ppm para carbonato cíclico (corresponde a 3 átomos de H);
 F(1,35-1,25): área de resonancia a 1,35-1,25 ppm para poliéter carbonato poliol (corresponde a 3 átomos de H);
 F(1,25-1,05): área de resonancia a 1,25-1,05 ppm para poliéter poliol (corresponde a 3 átomos de H).

- 30 La cantidad en peso (en % en peso) del carbonato unido a polímero (LC*) en la mezcla de reacción se calculó según la fórmula (II):

$$LC^* = F(1,35-1,25) \times 102 \times 100 / N \quad (II)$$

- 35 en la que el valor para N ("denominador" N) se calculó según la fórmula (III):

$$N = F(1,35-1,25) \times 102 + F(1,50) \times 102 + F(1,25-1,05) \times 58 \quad (III)$$

- 40 El factor 102 resulta de la suma de la masa molar de CO₂ (masa molar 44 g/mol) y de óxido de propileno (masa molar 58 g/mol), mientras que el factor 58 resulta de la masa molar de óxido de propileno que debe ajustarse en cada caso según el óxido de alquileño usado.

La cantidad en peso (en % en peso) de CO₂ en el polímero se calculó según la fórmula (IV):

45
$$\% \text{ de CO}_2 \text{ en el polímero} = LCp \times 44 / 102 \quad (IV)$$

en la que el valor para LCp se calculó según la fórmula (V):

50
$$LCp = F(1,35-1,25) \times 102 \times 100 / Np \quad (V)$$

en la que el valor para Np se calculó según la fórmula (VI):

$$Np = F(1,35-1,25) \times 102 + F(1,25-1,05) \times 58 \quad (VI)$$

- 55 El factor 102 resulta de la suma de las masas molares de CO₂ (masa molar 44 g/mol) y de óxido de propileno (masa molar 58 g/mol), mientras que el factor 58 resulta de la masa molar de óxido de propileno, que debe ajustarse en cada caso según el óxido de alquileño usado.

La resina fijadora era la disponible comercialmente con el nombre Foralyn 90 (Eastman).

5 Se prepararon adhesivos sensibles a la presión mezclando el poli(carbonato de alquileno), el poliéter carbonato polioliol, y la resina fijadora (si la había) en las cantidades enumeradas en la tabla 4 más adelante.

10 En particular, se prepararon las muestras 1 a 6 mediante colada de disoluciones a partir de cloroformo, es decir, mezclando el poli(carbonato de propileno), el poliéter carbonato polioliol y la resina fijadora, si la había, en cloroformo, y el secado a vacío a 80°C hasta obtener un peso constante de modo que se obtuvieron películas.

15 Se obtuvieron las muestras 7 a 12 mezclando el poli(carbonato de propileno) y el poliéter carbonato polioliol en una cámara Haake hasta que se obtiene una mezcla homogénea fundida, normalmente a una temperatura de aproximadamente 170°C y 50 rpm durante al menos 8 min.

20 Una vez obtenidas las mezclas, se prepararon muestras depositando aproximadamente 2 g de la mezcla obtenida sobre una placa de acero (7x7x0,01 cm) que se calentó a 180°C y entonces se dejó enfriar sobre una superficie lisa para dar un grosor de película homogéneo.

25 Para fines comparativos, también se sometieron a prueba un adhesivo sensible a la presión comercial comercializado con el nombre comercial Post it® suministrado por 3M, así como muestras que contenían poli(carbonato de propileno) (PPC1) y:

- un poliéter polioliol (sin ningún contenido de CO₂);
- un polioliol ester; o
- un polioliol policarbonato (con un grupo carbonato en cada unidad monomérica)

30 en las mismas condiciones descritas a continuación. Se seleccionó Post it® como ejemplo comparativo por ser el adhesivo sensible a la presión resellable comercial más ampliamente conocido.

35 La muestras comparativas que contenían poli(carbonato de propileno) (PPC1) y (i) poliéter polioliol (sin ningún contenido de CO₂); (ii) polioliol ester; o (iii) polioliol policarbonato, también se prepararon en las mismas condiciones que las usadas para las muestras 7 a 12, es decir, mezclando el poli(carbonato de propileno) y el polioliol en una cámara Haake hasta que se obtiene una mezcla homogénea fundida, particularmente a una temperatura de aproximadamente 170°C y 50 rpm durante al menos 8 min.

Tabla 4. Composición de las mezclas.

Muestra	PPC	POPC	Resina	PPC (% en peso)	POPC (% en peso)	Resina (% en peso)
Muestra 1	PPC1	PoliolPC 1	Foralyn 90	61,6	10	28,4
Muestra 2	PPC1	PoliolPC 1	Foralyn 90	58,2	15	26,8
Muestra 3	PPC1	PoliolPC 1	Foralyn 90	74,6	5,8	20
Muestra 4	PPC1	PoliolPC 1	Foralyn 90	74,6	5,4	25
Muestra 5	PPC1	PoliolPC 1		60	40	0
Muestra 6	PPC3	PoliolPC 1	Foralyn 90	74,4	5,7	19,9
Muestra 7	PPC3	PoliolPC 2		80	20	0
Muestra 8	PPC1	PoliolPC 2		90	10	0
Muestra 9	PPC1	PoliolPC 2		80	20	0
Muestra 10	PPC1	PoliolPC 3		80	20	0
Muestra 11	PPC1	PoliolPC 1		90	10	0
Muestra 12	PEC1	PoliolPC 2		60	40	
Comparativo 1 PPC + poliéter polioliol	PPC1	Polioliol		80	20	0
Comparativo 2 PPC + polioliol ester	PPC1	P-6010		80	20	0

Comparativo 3 PPC + policarbonato diol	PPC1	C-3090		80	20	0
--	------	--------	--	----	----	---

Ejemplo 2. Medición de la estabilidad y las propiedades adhesivas

Termogravimetría

5

Se usó un instrumento de TGA de Mettler para las mediciones termogravimétricas. Se realizaron experimentos no isotérmicos en el intervalo de temperatura de 30-700°C, a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min en atmósfera de nitrógeno. El valor de TGA se toma del primer máximo de la derivada de las curvas termogravimétricas (DTG).

10 Mediciones de pegajosidad

15

Para la medición de la textura pegajosa en caliente, se usó un analizador de texturas TA.XT2i (Stable Microsystems, Surrey, Inglaterra). Se colocó cada muestra en una cámara aislada térmicamente cubierta con aluminio, en la que puede controlarse la temperatura mediante un termopar externo. Se realizó la medición de la pegajosidad (también denominada cualidad de pegajoso) a diferentes temperaturas entre 23°C y 100°C, determinándose la temperatura por un termopar colocado en contacto con la muestra.

20

Se usó una varilla cilíndrica de acero inoxidable (de 3 mm de diámetro) con contacto liso para medir la fuerza de desprendimiento necesaria para separarse del adhesivo. Las condiciones experimentales de las pruebas fueron las siguientes:

- velocidad de aproximación de la varilla a la muestra: 0,1 mm/s
- fuerza aplicada a la muestra: 5 N
- tiempo de aplicación de la fuerza: 1 s
- velocidad de separación de la varilla con respecto a la muestra: 1 mm/s

25

Pruebas de desprendimiento de lona

30

Se sometieron a prueba las propiedades adhesivas bajo tensión de desprendimiento T en uniones lona-adhesivo de lona de fusión en caliente. La lona es un material poroso con una textura similar al cartón y el canto de los libros que se une comúnmente con adhesivos de fusión en caliente.

35

Para las uniones adhesivas con lona, se usaron muestras de 30x150 mm, sin ningún tratamiento de superficie, usando el lado no pintado de la lona.

40

Se aplicó el adhesivo a 180°C con un dispositivo de extensión (se controló la temperatura por medio de un dispositivo Brookfield Thermosel) sobre la superficie de una de las dos muestras que iban a unirse. Posteriormente, se unieron las muestras aplicando una presión de 0,88 MPa durante 10 segundos. La presión se aplicó por medio de una prensa hidráulica.

45

Se realizaron las pruebas de desprendimiento T 1 hora tras haber realizado las uniones adhesivas usando una máquina de pruebas universal Instron 4411 (Instron España y Portugal, Cerdanyola, Barcelona, España) a una velocidad de desprendimiento de 10 mm/min. Se determinó visualmente el tipo de fallo de las superficies separadas.

Pruebas de adherencia por corte

50

Para evaluar las propiedades adhesivas de las formulaciones de adhesivo, se realizaron pruebas de adherencia por corte. Para realizar esto, se prepararon uniones de aluminio-adhesivo de aluminio de fusión en caliente. Antes de realizar las uniones adhesivas, se trataron las superficies del metal que iban a unirse mediante tratamiento de fricción mecánica que consistía en rayar la superficie con un estropajo (Scotch Brite®) para mejorar la rugosidad de dicha superficie, seguido por limpiarlo con isopropanol para eliminar los contaminantes de superficie y dejar que el disolvente se evaporara durante al menos 30 minutos.

55

Una vez realizado el tratamiento de superficie, se aplicó una gotita de adhesivo a 180°C sobre una de las muestras de aluminio que iban a unirse y, posteriormente, se colocó encima la otra muestra de aluminio, aplicando un peso de 2 kg sobre la unión (equivalente a una presión de 65,3 KPa) durante 10 segundos. La temperatura a la que se aplica el adhesivo se controló por medio de un dispositivo Brookfield Thermosel. Se dejaron enfriar las uniones durante 1 hora a temperatura ambiente.

60

Entonces, se realizaron las pruebas de adherencia por corte usando una máquina de pruebas universal Instron 8516 (Instron, Buckinghamshire, Inglaterra) a una velocidad de desplazamiento de pinza de de 10 mm/min.

Los resultados facilitados en la tabla 4 corresponden a un promedio de 5 ensayos y se determinó visualmente el tipo de fallo de las superficies separadas.

La tabla 5 a continuación muestra los datos experimentales de las propiedades adhesivas de las diferentes muestras:

5

Muestra	Máximo de pegajosidad (KPa)	Temperatura de máximo de pegajosidad (°C)	Desprendimiento de la lona (N/m)	Adherencia por corte (KPa)
Muestra 1	191	65		185
Muestra 2	179	55		
Muestra 3	140	55		
Muestra 4	188	55		
Muestra 5	128	55		190
Muestra 6	140	80		
Muestra 7	100	65		
Muestra 8	206	55		
Muestra 9	260	40		
Muestra 10	275	75	191	803
Muestra 11			173	627
Muestra 12	200	25		
Post it® 3M	18	25		
Comparativo 1 PPC + poliéter poliol	Baja pegajosidad (< 10)	25		

Tal como puede observarse a partir de los resultados experimentales, la composición según la presente invención proporciona un adhesivo sensible a la presión con propiedades de adhesión mejoradas, particularmente una adhesividad mejorada, en comparación con adhesivos sensibles a la presión comerciales o mezclas que tienen un poliéter poliol sin ningún contenido de CO₂, incluso cuando no se añade resina fijadora o se usan bajas cantidades de dicha resina en las formulaciones.

10

Además, tal como puede deducirse a partir de la figura 1, la incorporación del poliéter carbonato poliol a poli(carbonato de alquileno) también mejora la estabilidad térmica del poli(carbonato de alquileno) que tiene una temperatura de degradación relativamente baja.

15

Cuando se compara con una mezcla que contiene un poli(carbonato de alquileno) con un poliol ester o un poliol policarbonato, también se obtienen propiedades adhesivas mejoradas, así como un aumento en la estabilidad térmica dado que se observan mayores temperaturas de degradación (ver tabla 6). Además, se observa también la migración del poliol ester y del policarbonato diol a la superficie de la mezcla otorgando a dicha mezcla una apariencia oleosa que pone de manifiesto la incompatibilidad de sus componentes.

20

Tabla 6

Muestra	Adherencia por corte (KPa)	Temperatura de degradación (°C)
Muestra 10	803	268
Muestra 11	627	275
Comparativa 2 PPC + poliol ester	55	241

Comparativa 3 PPC + policarbonato diol	33	247
---	----	-----

Ejemplo 3. Medidas de resistencia a tracción

5 Se prepararon filmes a partir de la muestra 11 siguiendo el procedimiento del ejemplo 1, los cuales se cortaron en probetas con forma de halterio con dimensiones según norma estándar ISO 37 tipo 2 para realizar los ensayos de tracción. Algunas de las probetas se testaron mecánicamente como muestras control sin que sobre ellas se provocara ningún daño. El resto de probetas se testaron tras haber sido cortadas en dos con un cortador (figura 2) y
10 posteriormente reparadas durante 15 segundos mediante simple contacto y dejadas en una superficie plana durante diferentes periodos de tiempo (24 y 96 horas).

Las medidas de resistencia a la tracción se llevaron a cabo utilizando un Instron bajo una humedad del 50% y a una temperatura de 20°C, monitorizando las curvas tensión-deformación. El tipo de interface del Instron fue un Series
15 42/43/4400.

Brevemente, las probetas con forma de halterio fueron estiradas a una velocidad de elongación de 50 mm/min y los valores de tensión (MPa) y deformación (mm) se midieron hasta que la probeta rompió. Los resultados se muestran en la figura 3.

20 Como puede observarse, las muestras reparadas mostraron, tras 96 horas, una resistencia a la tracción bastante similar a las de las muestras control, permitiendo una elongación considerable de la muestra hasta que ésta rompe. Éste puede considerarse un resultado muy notable para la formulación de la invención.

Ejemplo 4. Medida del proceso de reparación

25 Se preparó un film a partir de la muestra 11 siguiendo el procedimiento del ejemplo 1, el cual se cortó en probeta con forma de halterio con dimensiones según norma estándar ISO 37 tipo 2. Se efectuó un corte con un cortador en uno de los extremos de la muestra. Las dos porciones separadas se pusieron en contacto dejando que permanecieran posteriormente a temperatura ambiente durante 3, 8 y 24 horas, sin aplicación de ninguna presión. El proceso de
30 reparación se siguió de forma visual.

Como puede apreciarse a partir de la figura 4, el corte ya estaba reparado tras 3 horas. Además, tras 24 horas, el material pudo estirarse manualmente sin que se produjera ninguna rotura.

35

REIVINDICACIONES

1. Formulaci3n adecuada para la fabricaci3n de adhesivo sensible a la presi3n, comprendiendo dicha formulaci3n:
 - a) 40-95% en peso de poli(carbonato de alquileo) que tiene un peso molecular promedio en peso igual o superior a 17.000 Da;
 - b) 5-60% en peso de un poli3ter carbonato poli3l que tiene grupos CO₂ incorporados de forma aleatoria en la estructura qu3mica del mismo, donde el contenido de CO₂ oscila entre el 0,5 y el 40% en peso, en base al peso total del poli3ter carbonato poli3l; y
 - c) opcionalmente, menos del 30% en peso de una resina fijadora,
 en la que los porcentajes en peso de los componentes a), b) y c) de la formulaci3n se toman en base al peso total de la formulaci3n, con la condici3n de que dicha formulaci3n no contiene ning3n agente reticulante, y donde el peso molecular promedio en peso del poli(carbonato de alquileo) se determina mediante cromatograf3a de permeaci3n de gel.

2. Formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 1, que comprende:
 - a) el 55-95% en peso de poli(carbonato de alquileo) que tiene un peso molecular promedio en peso igual o superior a 17.000 Da;
 - b) el 5-45% en peso de un poli3ter carbonato poli3l que tiene grupos CO₂ incorporados de forma aleatoria en la estructura qu3mica del mismo, donde el contenido de CO₂ oscila entre el 0,5 y el 40% en peso, en base al peso total del poli3ter carbonato poli3l; y
 - c) opcionalmente, menos del 30% en peso de una resina fijadora;
 en la que los porcentajes en peso de los componentes a), b) y c) de la formulaci3n se toman en base al peso total de la formulaci3n, con la condici3n de que dicha formulaci3n no contiene ning3n agente reticulante.

3. Formulaci3n seg3n la reivindicaci3n 1, que comprende:
 - a) el 75-95% en peso de poli(carbonato de alquileo) que tiene un peso molecular promedio en peso igual o superior a 17.000 Da;
 - b) el 5-25% en peso de un poli3ter carbonato poli3l que tiene grupos CO₂ incorporados de forma aleatoria en la estructura qu3mica del mismo, donde el contenido de CO₂ oscila entre el 0,5 y el 40% en peso, en base al peso total del poli3ter carbonato poli3l; y
 - c) opcionalmente, menos del 10% en peso de una resina fijadora;
 en la que los porcentajes en peso de los componentes a), b) y c) de la formulaci3n se toman en base al peso total de la formulaci3n, con la condici3n de que dicha formulaci3n no contiene ning3n agente reticulante.

4. Formulaci3n seg3n una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el poli3ter carbonato poli3l tiene desde el 5 hasta el 25% en peso de di3xido de carbono, en base al peso total del poli3ter carbonato poli3l.

5. Formulaci3n seg3n una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el poli3ter carbonato poli3l puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende la copolimerizaci3n de una o m3s sustancias iniciadoras H-funcionales, uno o m3s 3xidos de alquileo y di3xido de carbono en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble, en la que dicho catalizador de cianuro de metal doble se obtiene mediante un procedimiento que comprende:
 - a) sintetizar un catalizador de cianuro de metal doble s3lido en presencia de un agente complejante org3nico y un ligando de poli3ter poli3l; y
 - b) lavar en primer lugar el catalizador obtenido en la etapa a) con una disoluci3n acuosa que comprende:
 - el 90-100% en peso de agua; y
 - el 0-10% en peso de un ligando de poli3ter poli3l,
 para formar una suspensi3n, en la que la disoluci3n acuosa no contiene ning3n agente complejante org3nico distinto del ligando de poli3ter poli3l.

6. Formulaci3n seg3n una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el poli3ter carbonato poli3l es un poli3ter carbonato tri3l o un poli3ter carbonato di3l.

7. Formulaci3n seg3n una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el peso molecular equivalente del poli3ter carbonato poli3l es superior a 500 Da.

8. Formulaci3n seg3n una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el poli(carbonato de alquileo) es el producto resultante de la copolimerizaci3n de CO₂ con 3xido de alquileo en presencia de un catalizador.

9. Formulaci3n seg3n una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el poli(carbonato de alquileo) tiene en promedio m3s de aproximadamente el 75% de unidades de mon3mero adyacentes conectadas por medio de uniones carbonato.

- 5
10. Formulación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el poli(carbonato de alquileno) tiene un peso molecular promedio en peso que oscila entre 20.000 y 500.000 Da, y donde dicho peso molecular promedio en peso se determina mediante cromatografía de permeación de gel.
11. Formulación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que el poli(carbonato de alquileno) se selecciona de poli(carbonato de propileno), poli(carbonato de etileno) y mezclas de los mismos.
- 10
12. Procedimiento para la preparación de una formulación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, comprendiendo dicho procedimiento la mezcla de:
- 15
- (a) 40-95% en peso de poli(carbonato de alquileno) que tiene un peso molecular promedio en peso igual o superior a 17.000 Da;
 - (b) 5-60% en peso de un poliéter carbonato polioliol que tiene grupos CO₂ incorporados de forma aleatoria en la estructura química del mismo, donde el contenido de CO₂ oscila entre el 0,5 y el 40% en peso, tomando como base el peso total del poliéter carbonato polioliol; y
 - (c) opcionalmente, menos del 30% en peso de una resina fijadora;
- 20
- donde la mezcla se realiza:
- mezclando todos los componentes en una mezcladora o cámara a temperaturas suficientes para fundir los polímeros hasta que se obtiene una mezcla homogénea, o
 - mezclando todos los componentes en disolución con posterior secado a vacío hasta peso constante.
- 25
13. Adhesivo sensible a la presión que comprende una formulación como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
- 30
14. Película de múltiples capas que comprende el adhesivo sensible a la presión como se define en la reivindicación 13.
15. Envase resellable, o partes de un envase resellable, que comprende el adhesivo sensible a la presión como se define en la reivindicación 13 o la película de múltiples capas como se define en la reivindicación 14.
16. Uso de una formulación como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 como material auto-reparador.

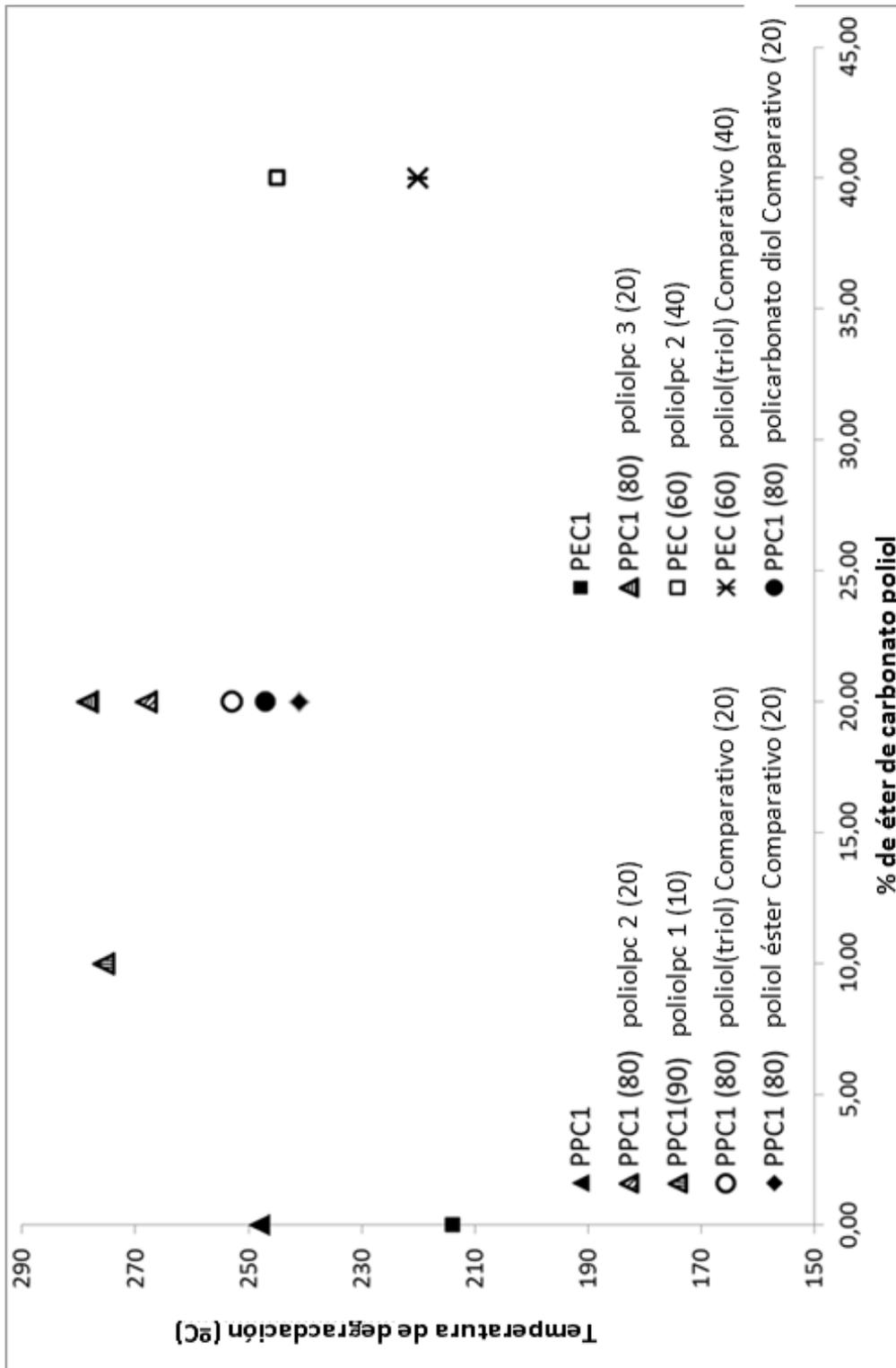


Figura 1

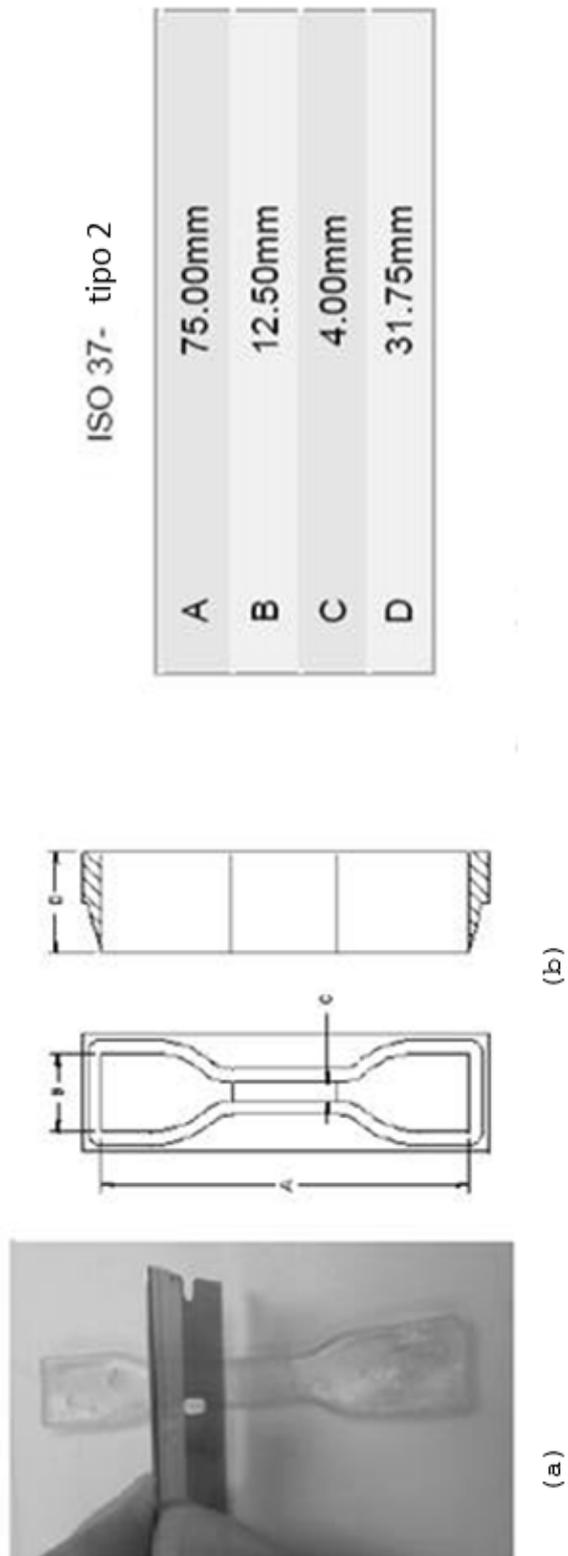


Figura 2

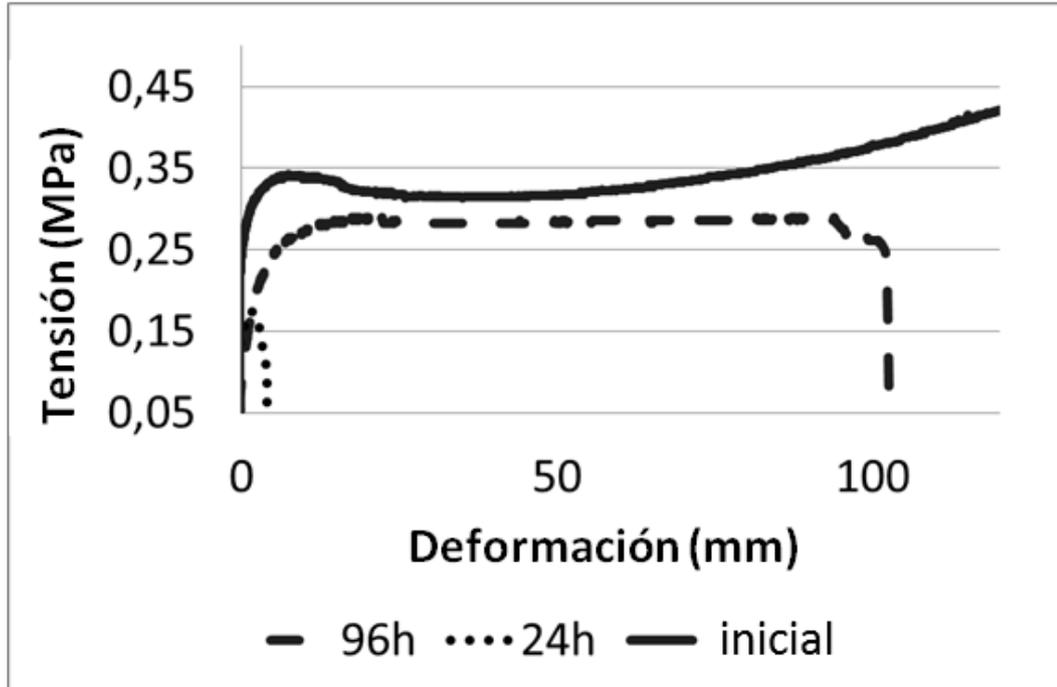


Figura 3

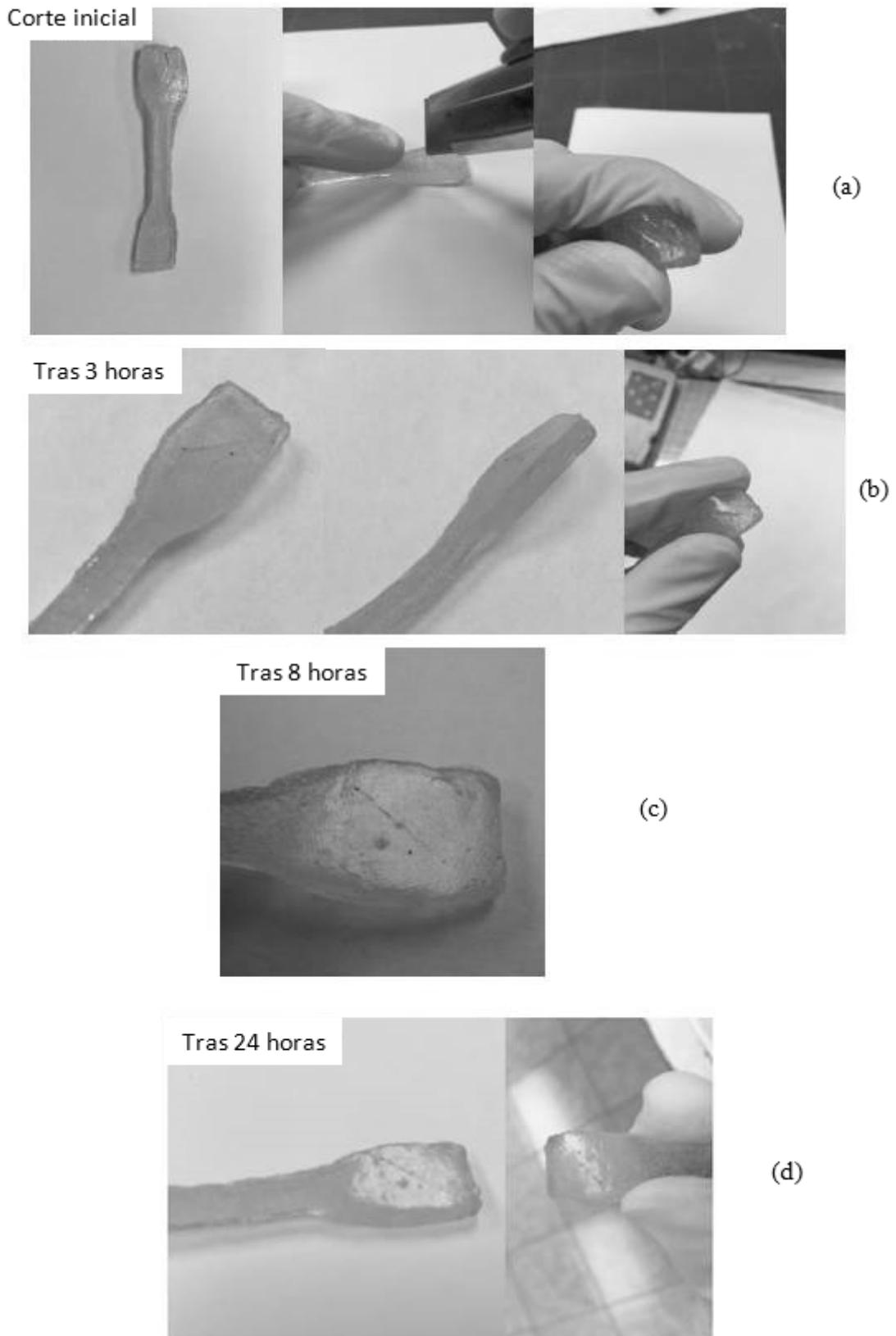


Figura 4