



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 341 117**

51 Int. Cl.:
C08G 18/67 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05789591 .4**

96 Fecha de presentación : **09.09.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1791885**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.06.2007**

54 Título: **Método para preparar masas autoadhesivas acrílicas.**

30 Prioridad: **09.09.2004 DE 10 2004 044 087**
09.09.2004 DE 10 2004 044 084

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.06.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.06.2010

73 Titular/es: **tesa SE**
Quickbornstrasse 24
20253 Hamburg, DE

72 Inventor/es: **Dollase, Thilo y**
Koop, Matthias

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 341 117 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

Método para preparar masas autoadhesivas acrílicas.

5 La presente invención se refiere a un método para preparar masas autoadhesivas acrílicas. Además se refiere a masas autoadhesivas preparadas mediante dicho método y al uso de masas autoadhesivas de este tipo.

10 En el marco de una creciente concienciación medioambiental y con el empeño de fabricar productos de manera cada vez más eficiente, los procesos de recubrimiento sin disolvente se imponen sin cesar en el sector de las masas autoadhesivas.

15 Sin embargo, para un proceso de recubrimiento sin disolventes las masas autoadhesivas deben cumplir grandes exigencias, pues la capacidad de transformación depende no solo de sus propiedades viscoelásticas, sino también de su posterior perfil cualitativo. Los requisitos que debe cumplir la visco-elasticidad de la masa autoadhesiva para facilitar su transformación se contradicen a menudo con los que favorecen las propiedades del producto. Los productos con gran resistencia al cizallamiento suelen contener, por ejemplo, polímeros de alto grado de polimerización, pero esto lleva a viscosidades de fusión demasiado elevadas y por tanto dificulta la procesabilidad.

20 Una masa autoadhesiva aplicada sin disolvente no suele adquirir su estructura definitiva hasta después de una etapa de reticulación, que permite ajustar el equilibrio entre las propiedades adhesivas y cohesivas del producto. Como ejemplos cabe citar aquí los procesos de reticulación químicos, p.ej. la vulcanización del caucho; radioquímicos, p.ej. el tratamiento UV de los poliacrílicos, y físicos, p.ej. la formación termorreversible de dominios muy reblandecientes en sistemas a base de caucho sintético.

25 Las masas autoadhesivas a base de poliacrílicos constituyen uno de los tipos básicos de adhesivos más importantes para cintas autoadhesivas, que se usan especialmente en caso de aplicaciones de gran exigencia y calidad. De estos productos se aprovecha su buena estabilidad a la intemperie y a la luz UV, así como la posibilidad de obtener formas elaboradas transparentes con un equilibrio fácilmente ajustable entre la fuerza de adherencia y la resistencia al cizallamiento en caliente. Además se puede recurrir a una amplia selección de monómeros para la formación de las masas autoadhesivas, lo cual aumenta las posibilidades de regular sus propiedades. Para las masas autoadhesivas a base de poliacrílicos también hay que anotar la tendencia hacia sistemas de recubrimiento aplicables sin disolvente.

30 En la literatura se pueden encontrar ejemplos de poli-acrílicos que pueden aplicarse sin disolventes y se usan como masas autoadhesivas. En este caso hay que distinguir entre dos planteamientos: el uso de polímeros con un bajo grado de polimerización inicial, que inmediatamente después del recubrimiento se reticulan mediante radiación actínica, y el uso de los llamados acrílicos termofusibles, formados por polímeros de alta viscosidad de fusión a temperatura ambiente. Los sistemas del primer grupo se aplican con facilidad, pero las propiedades cohesivas del producto, reflejadas por ejemplo en la resistencia al cizallamiento, dejan a menudo bastante que desear. En la patente EP 377 199 hay ejemplos publicados por BASF y en la patente US 4,181,752 ejemplos publicados por 3M. El enfoque del segundo grupo está descrito, por ejemplo, en las patentes US 5,391,406 de National Starch, WO 93/09152 de Avery Dennison o DE 195 242 50 de Beiersdorf. Aunque las propiedades de los sistemas ahí descritos son buenas, la aplicación de estas masas autoadhesivas sin disolventes resulta a menudo difícil.

35 La patente DE 100 29 554 describe un método para preparar masas autoadhesivas de acrílico reticulables, cuyas masas molares son superiores a 200.000 g/mol. En una primera etapa se preparan poliacrílicos a partir de una mezcla de monómeros que, en una forma de ejecución, puede incluir ácido acrílico y metacrílico y uno o más anhídridos de ácido carboxílico con dobles enlaces olefínicos. A la masa de poliacrílico resultante se le agregan en una segunda etapa otros monómeros que poseen al menos dos grupos funcionales. Mientras el primer grupo funcional debe reaccionar con el anhídrido de ácido carboxílico el segundo grupo funcional es capaz de reticular. Son ejemplos de dichos monómeros los acrílicos hidroxilados. Las masas autoadhesivas obtenidas pueden mezclarse a continuación con reticulantes. Como tales son idóneos los acrílicos bi- o monofuncionales, los isocianatos bi- o monofuncionales, o los epóxidos bi- o monofuncionales. Las masas autoadhesivas de acrílico se procesan en estado fundido.

40 A través de la patente DE 100 30 217 se conoce asimismo una masa autoadhesiva de poliacrílico que contiene polímeros con masas molares superiores a 250.000 g/mol y que se puede mezclar con un reticulante, por ejemplo con un acrílico bi- o monofuncional, un isocianato bi- o monofuncional o un epóxido bi- o monofuncional. La masa autoadhesiva de poliacrílico se aplica en solución sobre el material soporte.

45 La patente DE 41 27 513 revela mezclas de ligantes para pinturas, que constan de un componente poliisocianato y de un componente poliacrílico hidroxilado. Ambos componentes se mezclan entre sí en un disolvente y la mezcla se aplica sobre un material soporte. La patente DE 42 20 807 describe además la adición de reticulantes a un polímero vinílico en el seno de un disolvente.

50 La patente DE 43 24 801 revela un método para elaborar una pintura. Aquí se mezcla un primer componente polimérico con un segundo componente que puede incluir un reticulante. El primer componente puede ser un copolímero (met)acrílico que lleve grupos OH, mientras que como segundo componente se proponen poliisocianatos, entre otros. La adición del segundo componente al primer componente puede tener lugar en masa, si ambos tienen una viscosidad

ES 2 341 117 T3

baja. Sin embargo los sistemas descritos no sirven como masas autoadhesivas. Las masas molares de los polímeros descritos son como máximo de 8600 g/mol.

5 La patente DE 103 59 973 describe un método para preparar masas autoadhesivas a base de copolímeros en bloque de acrilato. El copolímero en bloque de acrilato se obtiene por enlace de dos bloques poliméricos de acrilato químicamente diferentes. La patente DE 101 57 695 revela un método para preparar polímeros mediante el enlace de dos componentes. El primer componente es un poli(met)acrilato, con un peso molecular medio numérico de 2.000 hasta 100.000 g/mol, en cuyos extremos hay grupos funcionales. El segundo componente también presenta grupos
10 sus extremos. El enlace de ambos componentes tiene lugar mediante los grupos funcionales situados a sus extremos. La preparación del primer componente requiere medidas especiales para la funcionalización terminal.

Por tanto ninguno de los documentos citados revela un método que permita la transformación sin disolventes de componentes en estado fundido, fácilmente disponibles.

15 Por consiguiente existe la necesidad de proporcionar un sistema de masas autoadhesivas y un proceso de recubrimiento para dicho sistema, cuya combinación apropiada resuelva las desventajas del estado técnico, es decir la combinación mejorable de un buen comportamiento durante el recubrimiento sin disolventes y de buenas propiedades del producto, sobre todo en cuanto a la resistencia al cizallamiento.

20 La presente invención tiene por objeto indicar un método para preparar masas autoadhesivas acrílicas que en productos autoadherentes proporcionen buenas propiedades de adherencia, que cumplan especialmente el criterio de Dahlquist y alcancen un buen equilibrio entre adhesión y cohesión, y que al mismo tiempo se puedan procesar y aplicar bien sin disolventes. La presente invención también se refiere a las masas autoadhesivas obtenidas mediante este método y a su empleo en productos autoadherentes.

25 Dicho objeto se resuelve según los criterios de las reivindicaciones 1, 30 y 36. De las indicaciones de las reivindicaciones 2 a 29 y 31 a 35 se infieren formas de ejecución ventajosas de la presente invención.

30 De acuerdo con ello la presente invención consiste en un sistema de masas autoadhesivas acrílicas y en un método para preparar una masa autoadhesiva formada por acoplamiento de al menos una parte reactiva, incluida en al menos un componente, con al menos otra parte reactiva, incluida en al menos otro componente, de modo que

- dicha parte reactiva que contiene respectivamente, como mínimo, cada uno de dichos componentes tiene al menos dos grupos funcionales;
- al menos una parte reactiva de al menos uno de los componentes empleados es un copolímero de acrilato funcionalizado con un peso medio de su distribución de masas molares comprendido entre 5.000 g/mol y 200.000 g/mol, preferiblemente entre 10.000 g/mol y 100.000 g/mol, el cual está formado a partir de al menos un tipo de monómero no funcionalizado y al menos un tipo de monómero funcionalizado, en el cual los dos grupos funcionales mínimos están introducidos mediante el tipo de monómero funcionalizado incorporado al polímero;
- los componentes para preparar la masa autoadhesiva se procesan sin disolventes.

45 El componente monomérico funcionalizado está repartido a lo largo de todo el copolímero de acrilato, por ejemplo estadísticamente. No obstante son igualmente ventajosas y forman parte de la presente invención los gradientes de frecuencia en la incorporación de los monómeros funcionalizados lo largo de las cadenas. Por lo tanto, los grupos funcionales de este componente - necesarios para su acoplamiento con el segundo componente - no se encuentran, o al menos no exclusivamente, en el extremo del copolímero de acrilato. Los grupos funcionales están más bien contenidos a lo largo de la cadena del copolímero de acrilato. El acoplamiento de ambos componentes no tiene lugar, o al menos no exclusivamente, mediante grupos situados al final del copolímero de acrilato, lo cual permite una elaboración más sencilla de las masas autoadhesivas, en comparación con el estado técnico.

55 Según la presente invención, el término "copolímero" se refiere siempre a un polímero o bloque polimérico formado por al menos dos tipos de comonómeros. La composición de comonómeros en este copolímero o bloque copolimérico puede ser de tipo estadístico o variar a lo largo de la cadena.

60 Con el método de la presente invención se pueden obtener masas autoadhesivas que cumplen el criterio de Dahlquist y alcanzan un buen equilibrio entre adhesión y cohesión, por lo cual la mezcla de componentes destinada a la elaboración de masas autoadhesivas se puede procesar y aplicar sin disolventes, sobre todo gracias a la baja viscosidad del material procesado en estado fundido.

La receta aquí descrita sirve para resolver el problema técnico de procesar un material que no alcanza su estructura definitiva hasta después de aplicarlo como recubrimiento. La masa autoadhesiva acrílica objeto de la presente invención se prepara mezclando al menos dos componentes que contienen respectivamente, como mínimo, una parte capaz de reaccionar con al menos una parte del otro componente durante el proceso. En una forma de ejecución de la presente invención el proceso de recubrimiento sigue tan rápidamente al inicio del mezclado de los componentes que la mezcla, a pesar de la reacción desencadenada entre las partes reactivas, aún se puede trabajar con facilidad. Durante

ES 2 341 117 T3

el recubrimiento y/o a continuación, por ejemplo sobre una cinta, las partes reactivas reaccionan en esta mezcla de componentes formando una masa autoadhesiva con buenas propiedades técnicas de adherencia. La masa autoadhesiva resultante, preferiblemente exenta de disolventes, suele tener en su estado definitivo una estructura tal, que no admite ser recubierta o solo con limitaciones. Además los productos autoadhesivos basados en las masas autoadhesivas de la presente invención y elaborados mediante el proceso de aplicación según la presente invención también forman parte de la misma.

La presente invención se explica seguidamente con mayor detalle, haciendo referencia a las figuras, que representan

Fig. 1 representaciones esquemáticas del acoplamiento de dos componentes mediante enlaces por puente de hidrógeno;

Fig. 2 representaciones esquemáticas del acoplamiento de dos componentes mediante enlaces coordinados;

Fig. 3 representaciones esquemáticas del acoplamiento de dos componentes mediante enlaces coordinados, empleando el principio de llave-cerradura; y

Fig. 4 representaciones esquemáticas de productos auto-adhesivos que llevan masas autoadhesivas preparadas según el método de la presente invención.

Forma parte de la presente invención la preparación y composición de una masa autoadhesiva acrílica aplicable sin disolventes, su proceso de recubrimiento, así como productos autoadhesivos que contienen, al menos, una de las masas autoadhesivas de la presente invención y se obtienen mediante el proceso de recubrimiento según la presente invención, preferiblemente sin disolventes.

Sorprendentemente se encontró que el planteamiento de la presente invención basado en una preparación multi-componente permitía elaborar y aplicar masas autoadhesivas acrílicas, procesables preferiblemente sin disolventes. En un momento antes de efectuar el recubrimiento se mezclan los distintos componentes. Preferiblemente durante el mezclado se inicia el acoplamiento de las partes reactivas contenidas en los distintos componentes. El momento de mezclar los componentes y por tanto del inicio de la reacción de acoplamiento se elige de manera que la mezcla aún se pueda procesar y aplicar bien. Al menos uno de los componentes contiene como mínimo un polímero de baja masa molar dotado de grupos funcionales y que en lo sucesivo se designa como prepolímero. La reacción que se desarrolla durante el recubrimiento con al menos una especie de al menos otro componente aumenta la masa molar de dicho, como mínimo, prepolímero mediante un alargamiento de cadena y/o una reticulación. Como mínimo, un componente contiene al menos, como una parte reactiva, un prepolímero basado en un poliacrilato.

La viscosidad de la mezcla de los componentes al inicio de la reacción se ajusta mediante la composición de aquéllos y la temperatura de transformación, de modo que la mezcla se pueda aplicar, preferiblemente sin disolventes, por ejemplo sobre una cinta corredera o un cilindro soporte. El tipo de cinta depende de la forma deseada del producto autoadhesivo resultante. Antes de enrollar la cinta recubierta se pueden incluir otras etapas de proceso, como por ejemplo un tratamiento con radiación y/o calor. Además, según la estructura del producto, puede laminarse cualquier soporte, capa, film sobre la cinta recubierta, lo cual permite elaborar productos autoadhesivos de múltiples clases conforme al método de la presente invención. Si se aplica sobre un cilindro soporte, el film también se puede laminar con cualquier soporte, capa, film, lo cual permite elaborar productos autoadhesivos de múltiples clases conforme al método de la presente invención.

Para explicar la combinación de buenas propiedades de los materiales de la presente invención y de su aplicación se dispone de la viscosidad de fusión de los componentes individuales que deben procesarse y del módulo "plateau" de la masa autoadhesiva procesada, como datos experimentales. La viscosidad de fusión de los componentes que llevan partes poliméricas depende, entre otras cosas, de la longitud de cadena de los polímeros. La masa molar de los polímeros es un factor importante para regular la procesabilidad y aplicabilidad al preparar las masas autoadhesivas según la presente invención. Las bajas viscosidades se relacionan a menudo con una buena procesabilidad. Por tanto los polímeros cortos parecen predestinados como materiales procesables por fusión. Las propiedades adherentes de una masa autoadhesiva dependen fuertemente, entre otras cosas, del grado de reticulación del sistema, el cual puede estimarse mediante el módulo "plateau". Según Dahlquist el módulo "plateau" para masas autoadhesivas de buena calidad está comprendido entre 50 kPa y 200 kPa [D. Satas (editor), "Handbook of Pressure Sensitive Adhesives Technology" (*Manual de tecnología de adhesivos sensibles a la presión*), 2ª ed., 1989, van Nostrand, Nueva York]. Por este requisito se advierte que la masa autoadhesiva no debe estar demasiado reticulada, pero si está formada por polímeros de fácil aplicación, es decir cortos, en las cadenas reticuladas por los extremos la distancia entre dos puntos de reticulación está limitada por la distancia entre los extremos de las cadenas poliméricas, y en la reticulación estadística por distancias inferiores a la distancia entre los extremos de las cadenas poliméricas.

En la presente invención se revela una idea y ejemplos de su posible realización, para la formación, preparación y aplicación de un nuevo tipo de masas autoadhesivas. La idea de la presente invención constituye una nueva posibilidad de conseguir la combinación de buena procesabilidad y buenas propiedades del producto. Las masas autoadhesivas de la presente invención contienen al menos un tipo de polímero funcionalizado de masa molar media, lo cual da una viscosidad de fusión aceptable y permite alcanzar un estado de reticulación favorable para las propiedades del producto.

ES 2 341 117 T3

Preparación y composición de las masas autoadhesivas de la presente invención

Las masas autoadhesivas de la presente invención constan al menos de dos componentes que al comienzo del proceso están separados espacialmente, es decir, almacenados, por ejemplo, en recipientes diferentes. Estos dos componentes usados como mínimo pueden designarse como componente A y componente B. Un momento antes del recubrimiento, definido abajo de manera más exacta, se mezclan al menos estos dos componentes. El componente A contiene al menos una parte capaz de reaccionar con otra parte que el componente B contiene como mínimo. El uso de dos componentes para producir la masa autoadhesiva de la presente invención es una forma de ejecución preferida de la misma. También son parte de la presente invención las mezclas efectuadas a partir de más de dos componentes.

Al menos uno de los componentes utilizados contiene como mínimo un prepolímero basado en un poliacrilato.

Según una forma de ejecución especialmente preferida el componente A contiene todas las partes capaces de reaccionar con al menos una parte del componente B, pero que en las condiciones de almacenamiento abajo definidas no pueden reaccionar entre sí dentro del componente A. En esta forma de ejecución especialmente preferida el componente B contiene todas las partes capaces de reaccionar con al menos una parte del componente A, pero que en las condiciones de almacenamiento abajo definidas no pueden reaccionar entre sí dentro del componente B.

Según la presente invención también se pueden añadir a la mezcla otras partes que no pueden reaccionar con ninguna de las partes del componente A o B durante el proceso, lo cual se puede realizar, por ejemplo, mezclando con al menos otro componente. Estos otros componentes se añaden preferiblemente a partes no reactivas del componente A y/o B, en las condiciones de almacenamiento abajo definidas, con el fin de optimizar la viscosidad y/o las características de mezclado del componente A y/o B entre sus partes reactivas y/o para ajustar las propiedades del producto.

Cuando se usan ingredientes que pueden tener reacciones secundarias en ciertas condiciones - por ejemplo una reacción inducida por la luz solar o una reacción con la humedad del aire o con oxígeno - los recipientes de almacenamiento están concebidos para excluir tales factores externos, de modo que no se manifiesten perjudicialmente en las aplicaciones propuestas. Según la presente invención los términos "reactividad" y "reactivo" se refieren siempre al poder de reacción de una parte funcionalizada, contenida en un determinado componente, con una parte adecuadamente dotada para el desarrollo favorable de la reacción, contenida al menos en otro componente. En cambio, según la presente invención, se entiende como "no reactivo" o "inerte" que la viscosidad de fusión de un componente en el recipiente de almacenamiento no varía más del 20% de su valor inicial en el curso de un día, preferiblemente de una semana, sobre todo de un mes. Los componentes se almacenan hasta 60°C, preferiblemente hasta 35°C.

Si para la reacción de acoplamiento deseada entre cada una de las partes reactivas, contenidas respectivamente en al menos los dos componentes, se necesitan otros reactivos, como p.ej. catalizadores, iniciadores, reactivos de acoplamiento o reticulantes, entonces dichos reactivos forman parte de un componente que no lleva ningún ingrediente adicional o solo aquellos que son inertes frente a estos reactivos.

Composición del componente A

El componente A consta al menos de una parte funcionalizada para poder reaccionar con al menos una parte de al menos otro componente, preferentemente del componente B. Asimismo el componente A puede contener una o más partes químicamente inertes, es decir no reactivas, frente a todas las partes de todos los demás componentes. El tipo de funcionalización depende de la selección de al menos un reactante en al menos el otro componente. Según la presente invención, como parte al menos funcionalizada sirve aquella que posee como mínimo dos grupos de la misma o diferente clase, caracterizados por su reactividad frente al menos una parte de al menos el otro componente. Por lo tanto la parte al menos funcionalizada de este modo del componente A puede ser difuncional o multifuncional. Las partes monofuncionalizadas o sin funcionalizar no contribuyen a la creación de la red formada durante el proceso. Por lo tanto al elegir las partes reactivas hay que prestar atención al grado de funcionalización. Una parte funcionalizada del componente A contiene más del 80%, preferiblemente más del 90%, de moléculas con al menos dos grupos funcionales, aunque ello no excluye la adición selectiva al componente A de ingredientes no reactivos, sobre todo de otra naturaleza química, en proporciones de hasta un 80%.

Cuando al menos una parte funcionalizada es un polímero su masa molar está comprendida entre 5.000 g/mol y 200.000 g/mol, preferiblemente entre 10.000 g/mol y 100.000 g/mol. En este sentido se entiende como masa molar el promedio ponderal de la distribución de masas molares, como por ejemplo la que se puede obtener mediante análisis por cromatografía de gel. La polidispersión de los sistemas así definidos, definida por el cociente entre media ponderal y media numérica de la distribución de masas molares, es inferior a 8, preferiblemente inferior a 5. Una parte que corresponda a esta descripción se designa en lo sucesivo como prepolímero. Un prepolímero tiene una temperatura de reblandecimiento menor de 200°C, preferiblemente menor de 100°C, sobre todo menor de 20°C. En este sentido, como temperatura de reblandecimiento se entiende la temperatura de transición vítrea dinámica para los sistemas amorfos y la temperatura de fusión para los sistemas semicristalinos, que se pueden determinar por análisis dinámico-mecánico (DMA) a bajas frecuencias (véase métodos de ensayo, ensayo D). En el DMA es aquella temperatura en que la curva del módulo de pérdida presenta un máximo.

ES 2 341 117 T3

Un prepolímero lineal puede estar en forma de homopolímero (tipo A1) preparado como mínimo a partir de una clase de monómero no funcionalizado, de copolímero estadístico (tipo A2) preparado como mínimo a partir de una clase de monómero no funcionalizado y de una clase de monómero funcionalizado, o de copolímero en bloque (tipo A3 o tipo A4) que puede estar formado por al menos dos bloques homopoliméricos distintos (tipo A3) preparados respectivamente a partir de al menos una clase de monómero no funcionalizado, o por al menos un bloque formado por al menos un copolímero estadístico preparado como mínimo a partir de una clase de monómero no funcionalizado y de una clase de monómero funcionalizado, y opcionalmente por uno más bloques homopoliméricos (tipo A4). Los prepolímeros de tipo A1 están funcionalizados como mínimo en dos sitios a lo largo de la cadena: p.ej. extremo 1, extremo 2, en la zona central de la cadena.

Los prepolímeros de tipo A2 ofrecen más posibilidades de llevar al menos dos funcionalidades: p.ej. extremo 1, extremo 2, en la zona central de la cadena, usando la proporción deseada de al menos un comonómero que lleve la funcionalidad en cualquiera de los muchos puntos repartidos estadísticamente a lo largo de la cadena. Cualquier combinación de estos puntos de funcionalización también forma parte de la presente invención. Los prepolímeros del tipo A3 están funcionalizados al menos en dos puntos a lo largo de la cadena: p.ej. extremo 1, extremo 2, en la zona central de la cadena, opcionalmente uno o más de los puntos de enlace entre bloques según el número de ellos. Los prepolímeros de tipo A4 ofrecen más posibilidades de llevar al menos dos funcionalidades: p.ej. extremo 1, extremo 2, en la zona central de la cadena, opcionalmente uno o más de los puntos de enlace entre bloques según el número de ellos, usando la proporción deseada de al menos un comonómero que lleve la funcionalidad en cualquiera de los muchos puntos repartidos estadísticamente a lo largo de los bloques copoliméricos. Cualquier combinación de estos puntos de funcionalización también forma parte de la presente invención.

Además de una estructura lineal, el prepolímero también puede ser ramificado, en forma de estrella o injertado. Estos prepolímeros pueden ser igualmente del tipo A1, A2, A3 y A4. Aparte de los puntos arriba citados como ejemplo para llevar como mínimo las dos funcionalidades en la cadena, ofrecen más posibilidades los sistemas en forma de estrella o injertados según el número de brazos, o los sistemas ramificados según el grado de ramificación. Los sistemas configurados de este modo también pueden estar funcionalizados en puntos de ramificación y en puntos de inserción o injerto de cadenas laterales. En los sistemas en forma de estrella o injertados los diversos brazos de polímero pueden ser de distinta naturaleza química, es decir, formados por diferentes monómeros o/y por una diferente composición de comonómeros.

Como *prepolímeros de tipo A1* se pueden emplear todos los homopolímeros lineales, en forma de estrella, ramificados e injertados que corresponden a las definiciones anteriores de masa molar y temperatura de reblandecimiento.

Como ejemplos no excluyentes cabe mencionar ventajosamente, según la presente invención, los siguientes sistemas: poliéteres como p.ej. polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrahydrofurano, polidienos como p.ej. polibutadieno o poliisopreno, polidienos hidrogenados como p.ej. polietileno o polietileno propileno, poliésteres como p.ej. poli- ϵ -tereftalato, poli(butandiol-adipato) o poli(hexandiol-adipato), policarbonato, policaprolactona, polímeros de monómeros vinílicos aromáticos como p.ej. poliestireno o poli- α -metilestireno, polialquilviniléter, poli(acetato de vinilo), polímeros de ésteres α,β -insaturados no funcionalizados.

Como ejemplos no excluyentes cabe mencionar ventajosamente, según la presente invención, los copolímeros estadísticos basados en ésteres α,β -insaturados y los copolímeros estadísticos basados en alquilviniléteres.

Como monómeros para los prepolímeros del tipo A1 pueden usarse ventajosamente en principio todos los compuestos conocidos del especialista que sirven para sintetizar polímeros. Se usan preferentemente los alquilésteres α,β -insaturados de estructura general



en la cual $\text{R}^1 = \text{H}$ o CH_3 y $\text{R}^2 = \text{H}$ o radicales alquilo lineales, ramificados o cíclicos, saturados o insaturados, de 1 a 30, concretamente 4 a 18 átomos de carbono.

Para la estructura general (I) de los prepolímeros del tipo A1 los monómeros empleados con mayor preferencia son los ésteres de ácido acrílico y metacrílico con grupos alquilo de 1 a 30, especialmente 4 a 18 átomos de carbono. Como ejemplos concretos de compuestos adecuados cabe mencionar, de manera no excluyente, acrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, sus isómeros ramificados, como p.ej. acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de iso-octilo, así como monómeros cíclicos, p.ej. acrilato de ciclohexilo o norbornilo y acrilato de isobornilo.

Como monómeros para los prepolímeros del tipo A1 también se pueden emplear los ésteres de ácido acrílico y metacrílico que contienen radicales aromáticos, p.ej. acrilato de fenilo, acrilato de bencilo, metacrilato de fenilo o metacrilato de bencilo.

Asimismo pueden usarse opcionalmente monómeros vinílicos de los siguientes grupos: ésteres vinílicos, éteres vinílicos, halogenuros de vinilo, halogenuros de vinilideno, así como compuestos vinílicos que contengan ciclos y

ES 2 341 117 T3

heterociclos aromáticos en posición α . Como ejemplos de monómeros vinílicos cuyo uso es opcional, según la presente invención, cabe mencionar esta selección: acetato de vinilo, vinilformamida, vinilpiridina, etil-viniléter, 2-etilhexilviniléter, butil-viniléter, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, estireno, α -metilestireno.

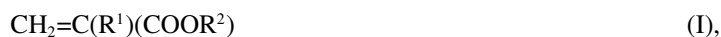
5 Aparte de los sistemas lineales, los polímeros en forma de estrella de tres, cuatro o múltiples brazos también son ejemplos preferidos de los prepolímeros del tipo A1.

Las dos funcionalidades que tienen como mínimo los prepolímeros de tipo A1 pueden reaccionar con al menos una parte de al menos otro componente. En el apartado "combinaciones de segmentos funcionales" se describen ejemplos de grupos funcionales.

10 Como *prepolímeros de tipo A2* se pueden emplear todos los copolímeros estadísticos lineales, en forma de estrella, ramificados o injertados que corresponden a las definiciones anteriores de masa molar y temperatura de reblandecimiento. Los prepolímeros de tipo A2 se preparan partiendo de al menos una clase de monómero no funcionalizado y al menos una clase de monómero funcionalizado.

Como ejemplos no excluyentes cabe citar ventajosamente, según la presente invención, los copolímeros estadísticos a partir de ésteres α,β -insaturados no funcionalizados y los copolímeros estadísticos a partir de alquilviniléteres no funcionalizados.

20 Como monómeros para los prepolímeros de tipo A2 son ventajosos en principio todos los compuestos conocidos del especialista que sirven para sintetizar polímeros. Se prefieren los alquilésteres α,β -insaturados de estructura general



25 en la cual $\text{R}^1 = \text{H}$ o CH_3 y $\text{R}^2 = \text{H}$ o radicales alquilo lineales, ramificados o cíclicos, saturados o insaturados, de 1 a 30, concretamente 4 a 18 átomos de carbono.

30 Para la estructura general (I) de los prepolímeros del tipo A2 los monómeros empleados con mayor preferencia son los ésteres de ácido acrílico y metacrílico con grupos alquilo de 4 a 18 átomos de carbono. Como ejemplos concretos de compuestos apropiados cabe citar, de manera no excluyente, acrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, sus isómeros ramificados, como p.ej. acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de iso-octilo, así como monómeros cíclicos, p.ej. acrilato de ciclohexilo o norbornilo y acrilato de isobornilo.

Como monómeros para los prepolímeros del tipo A2 también se pueden emplear los ésteres de ácido acrílico y metacrílico que contienen radicales aromáticos, p.ej. acrilato de fenilo, acrilato de bencilo, acrilato de benzoína, metacrilato de fenilo, metacrilato de bencilo o metacrilato de benzoína.

40 Asimismo pueden usarse opcionalmente monómeros vinílicos de los siguientes grupos: ésteres vinílicos, éteres vinílicos, halogenuros de vinilo, halogenuros de vinilideno, así como compuestos vinílicos que contengan ciclos y heterociclos aromáticos en posición α . Como ejemplos de monómeros vinílicos cuyo uso es opcional, según la presente invención, cabe mencionar esta selección: acetato de vinilo, vinilformamida, vinilpiridina, etil-viniléter, 2-etilhexilviniléter, butil-viniléter, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, estireno, α -metilestireno.

45 En una forma de ejecución preferida de la presente invención las dos funcionalidades, como mínimo, de los prepolímeros del tipo A2 se incorporan a través de al menos un comonómero especial, copolimerizado estadísticamente durante la polimerización del prepolímero. El contenido de al menos este comonómero especial - referido a la composición de la mezcla total de monómeros - durante la producción del polímero total es de hasta un 20%, preferiblemente hasta un 10%, sobre todo hasta un 5%. El carácter especial de al menos este comonómero es su funcionalidad reactiva frente al menos una parte contenida en al menos otro componente. En el apartado "combinaciones de segmentos funcionales" se describen ejemplos de grupos funcionales. Se prefieren especialmente los monómeros basados en ésteres α,β -insaturados que llevan dichas funcionalidades.

55 Los *prepolímeros del tipo A3* están formados por la unión covalente de bloques poliméricos individuales entre sí. Cada uno de los bloques corresponde a las definiciones anteriores de temperatura de reblandecimiento y masa molar. Los bloques pueden estar acoplados de forma lineal, pero también en forma de estrella o de copolímero injertado. En el caso más simple el prepolímero del tipo A3 es un copolímero dibloque de la clase bloque 1-bloque 2 formado por un bloque 1 y un bloque 2 que difieren respecto a la elección de los monómeros de partida y opcionalmente en su temperatura de reblandecimiento y/o masa molar y/o estructura (p.ej. lineal o ramificada). Otras formas de ejecución de prepolímeros del tipo A3 son, sin pretender limitarse a esta enumeración, copolímeros tribloque de clase bloque 1'-bloque 2'-bloque 3', copolímeros en bloque de clase bloque 1''-bloque 2''-bloque 3''-bloque 4'', así como copolímeros en bloque superiores cuya estructura sigue esta serie. Los copolímeros tribloque y los copolímeros en bloque superiores son parte de la presente invención como prepolímeros del tipo A3, cuando todos los bloques unidos directamente entre sí difieren en la elección de los monómeros de partida y opcionalmente en su temperatura de reblandecimiento y/o masa molar y/o estructura (p.ej. lineal o ramificada). Los copolímeros tribloque y los copolímeros en bloque superiores también son parte de la presente invención como prepolímeros del tipo A3, cuando varios de los bloques no

ES 2 341 117 T3

5 acoplados directamente entre sí no difieren en la elección de los monómeros de partida y opcionalmente tampoco en su temperatura de reblandecimiento y/o masa molar y/o estructura (p.ej. lineal o ramificada). Una forma de ejecución preferida de un prepolímero del tipo A3 es un copolímero tribloque de clase bloque 1'-bloque 2'-bloque 3', en que el bloque 1' y el bloque 3' son iguales en cuanto a la elección de los monómeros de partida, masa molar, temperatura de reblandecimiento y estructura.

10 Como ejemplos de los bloques contenidos en los prepolímeros de tipo A3 cabe citar poliéteres como p.ej. polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrahidrofurano, polidienos como p.ej. polibutadieno o poliisopreno, polidienos hidrogenados como p.ej. polietilenbutileno o polietilenpropileno, poliésteres como p.ej. polietilentereftalato, poli(butandiol-adipato) o poli(hexandiol-adipato), policarbonato, policaprolactona, polímeros de monómeros vinílicos aromáticos como p.ej. poliestireno o poli- α -metilestireno, polialquilvinil-éteres, poli(acetato de vinilo), polímeros de ésteres α,β -insaturados no funcionalizados.

15 Como ejemplos no excluyentes son ventajosos, según la presente invención, cabe citar los copolímeros estadísticos basados en ésteres α,β -insaturados y los copolímeros estadísticos basados en alquilvinil-éteres.

20 Como monómeros para los prepolímeros de tipo A3 son ventajosos en principio todos los compuestos conocidos del especialista que sirven para sintetizar polímeros. Se prefieren los alquilésteres α,β -insaturados de estructura general



25 en la cual $\text{R}^1 = \text{H}$ o CH_3 y $\text{R}^2 = \text{H}$ o radicales alquilo lineales, ramificados o cíclicos, saturados o insaturados, de 1 a 30, concretamente 4 a 18 átomos de carbono.

30 Para la estructura general (I) de los prepolímeros del tipo A3 los monómeros empleados con mayor preferencia son los ésteres de ácido acrílico y metacrílico con grupos alquilo de 4 a 18 átomos de carbono. Como ejemplos concretos de compuestos apropiados cabe citar, de manera no excluyente, acrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, sus isómeros ramificados, como p.ej. acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de iso-octilo, así como monómeros cíclicos, p.ej. acrilato de ciclohexilo o norbornilo y acrilato de isobornilo.

35 Como monómeros para los prepolímeros del tipo A3 también se pueden emplear los ésteres de ácido acrílico y metacrílico que contienen radicales aromáticos, p.ej. acrilato de fenilo, acrilato de bencilo, metacrilato de fenilo o metacrilato de bencilo.

40 Asimismo pueden usarse opcionalmente monómeros vinílicos de los siguientes grupos: ésteres vinílicos, éteres vinílicos, halogenuros de vinilo, halogenuros de vinilideno, así como compuestos vinílicos que contengan ciclos y heterociclos aromáticos en posición α . Como ejemplos de monómeros vinílicos cuyo uso es opcional, según la presente invención, cabe mencionar esta selección: acetato de vinilo, vinilformamida, vinilpiridina, etil-viniléter, 2-etilhexilviniléter, butilviniléter, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, estireno, α -metilestireno.

45 Las dos funcionalidades, como mínimo, utilizables en los prepolímeros del tipo A3 tienen la capacidad de reaccionar con al menos una parte contenida en al menos otro componente. En el apartado "combinaciones de segmentos funcionales" se describen ejemplos de grupos funcionales.

50 Los *prepolímeros del tipo A4* están formados por la unión covalente de bloques poliméricos individuales entre sí. Cada uno de los bloques corresponde a las definiciones anteriores de temperatura de reblandecimiento y masa molar. Los bloques pueden estar acoplados de forma lineal, pero también en forma de estrella o de copolímero injertado. Los prepolímeros del tipo A4 se distinguen de los prepolímeros del tipo A3 en que al menos un bloque está formado como copolímero estadístico a partir de al menos dos comonómeros. En el caso más sencillo el prepolímero del tipo A4 es un copolímero dibloque de clase bloque 1''-bloque 2'' constituido por un bloque 1'' y un bloque 2'' que difieren en la composición de comonómeros y opcionalmente en su temperatura de reblandecimiento y/o masa molar y/o estructura (p.ej. lineal o ramificada). Otras formas de ejecución de prepolímeros del tipo A4 son, sin pretender limitarse a esta relación, copolímeros tribloque de clase bloque 1'''-bloque 2'''-bloque 3''', copolímeros en bloque de clase bloque 1''''-bloque 2''''-bloque 3''''-bloque 4''', así como copolímeros en bloque superiores cuya estructura sigue esta serie. Los copolímeros tribloque y los copolímeros en bloque superiores forman parte de la presente invención como prepolímeros del tipo A4, cuando todos los bloques acoplados directamente entre sí difieren en la composición de comonómeros y/o en la elección de los monómeros de partida y opcionalmente en su temperatura de reblandecimiento y/o masa molar y/o estructura (p.ej. lineal o ramificada). Los copolímeros tribloque y los copolímeros en bloque superiores también son parte de la presente invención como prepolímeros del tipo A4, cuando varios de los bloques no unidos directamente entre sí no difieren en la composición de comonómeros y/o en la elección de los monómeros de partida y opcionalmente tampoco en su temperatura de reblandecimiento y/o masa molar y/o estructura (p.ej. lineal o ramificada). Una forma de ejecución preferida de un prepolímero del tipo A4 es un copolímero tribloque de clase bloque 1''''-bloque 2''''-bloque 3''''', en que el bloque 1'''' y el bloque 3'''' son iguales respecto a la elección de los monómeros de partida, masa molar, temperatura de reblandecimiento y estructura.

ES 2 341 117 T3

En cuanto a la elección de los monómeros de partida para cada bloque de los prepolímeros del tipo A4 según la presente invención pueden usarse, por ejemplo, sin pretender limitarse a esta relación, todos aquellos monómeros de partida utilizables para los prepolímeros del tipo A2.

5 También es parte de la presente invención la elección de bloques del tipo utilizable en los prepolímeros del tipo A3, para la formación de los prepolímeros del tipo A4.

En una forma de ejecución preferida de la presente invención los prepolímeros del tipo A4 llevan sus dos funcionalidades mínimas en forma de al menos un comonomero especial, incluido de manera estadísticamente distribuida en al menos un bloque. El contenido de al menos este comonomero especial, referido a la composición total del polímero, es de hasta un 20%, preferiblemente hasta un 10%, sobre todo hasta un 5%. El carácter especial de al menos este comonomero es su funcionalidad reactiva frente al menos una parte que contiene como mínimo otro componente. En el apartado "combinaciones de segmentos funcionales" se describen ejemplos de grupos funcionales. Se prefieren particularmente los monómeros basados en ésteres α,β -insaturados que llevan dichas funcionalidades.

15 El componente A contiene al menos un ingrediente de tipo A1, A2, A3 o A4. Un componente A también forma parte de la presente invención cuando contiene ingredientes de diversos tipos (A1, A2, A3, A4).

Asimismo forma parte de la presente invención el empleo opcional de polímeros no funcionalizados y/o monofuncionalizados y/o copolímeros en bloque no funcionalizados y/o monofuncionalizados como ingrediente del componente A. Para la composición de los polímeros no funcionalizados utilizables opcionalmente como ingredientes del componente A sirven las mismas indicaciones de formación, composición, elección de los monómeros, temperatura de reblandecimiento y estructura que se encuentran en la definición de los prepolímeros del tipo A1 y A2. La media ponderal de su distribución de masas molares es inferior a 1.000.000 g/mol, preferiblemente inferior a 100.000 g/mol. Su temperatura de reblandecimiento es menor de 200°C, preferiblemente menor de 100°C, sobre todo menor de 20°C. Para los polímeros monofuncionalizados que se pueden usar opcionalmente como ingrediente del componente A sirven las indicaciones hechas para los polímeros no funcionalizados utilizables opcionalmente como ingrediente del componente A, pero además contienen una funcionalidad reactiva con al menos una parte de al menos otro componente.

30 Para la composición de los copolímeros en bloque no funcionalizados utilizables opcionalmente como ingredientes del componente A sirven las mismas indicaciones de formación, composición, elección de los monómeros, temperatura de reblandecimiento y estructura que se hallan en la definición de los prepolímeros del tipo A3 y A4. La media ponderal de su distribución de masas molares es inferior a 1.000.000 g/mol, preferiblemente inferior a 250.000 g/mol. Para los copolímeros en bloque monofuncionalizados que pueden usarse opcionalmente como ingrediente del componente A sirven las indicaciones hechas para los copolímeros en bloque no funcionalizados utilizables opcionalmente como ingrediente del componente A, pero además contienen una funcionalidad reactiva con al menos una parte de al menos otro componente.

40 Un ingrediente monofuncionalizado del componente A contiene más del 80%, preferiblemente más del 90%, de una molécula dotada de una funcionalidad.

El componente A puede contener otros ingredientes como resinas adhesivas, plastificantes, aditivos reológicos, catalizadores, estabilizadores, compatibilizadores, agentes de acoplamiento, antioxidantes, antioxidantes adicionales, fotoprotectores, ignifugantes, pigmentos, colorantes, cargas y/o agentes hinchantes. Estos otros ingredientes de uso opcional en el componente A se caracterizan porque frente a todos los demás ingredientes del componente A no son reactivos en las condiciones de almacenamiento arriba definidas. Cuando estos ingredientes opcionales se usan en el componente A, tampoco reaccionan entre sí en las condiciones de almacenamiento arriba definidas.

Composición del componente B

50 El componente B consta al menos de una parte funcionalizada para poder reaccionar con al menos una parte de al menos otro componente, como por ejemplo el componente A. Asimismo el componente B puede contener una o más partes químicamente inertes, es decir no reactivas, frente a todas las partes de todos los demás componentes. El tipo de funcionalización depende de la selección de al menos un reactante en al menos el otro componente. Según la presente invención, como parte al menos funcionalizada sirve aquella que posee como mínimo dos grupos de la misma o diferente clase, caracterizados por su reactividad frente al menos una parte de al menos el otro componente. Por lo tanto la parte al menos funcionalizada de este modo del componente B puede ser difuncional o multifuncional. Las partes monofuncionalizadas o sin funcionalizar no contribuyen a la creación de la red formada durante el proceso. Por lo tanto al elegir las partes reactivas hay que prestar atención al grado de funcionalización. Una parte funcionalizada del componente B contiene más del 80%, preferiblemente más del 90%, de moléculas con al menos dos grupos funcionales, aunque ello no excluye la adición selectiva al componente B de ingredientes no reactivos, sobre todo de otra naturaleza química.

65 Cuando al menos una parte funcionalizada es un polímero, la media ponderal de su distribución de masas molares es menor de 300.000 g/mol, preferiblemente menor de 100.000 g/mol, sobre todo menor de 25.000 g/mol. La polidispersión de los sistemas así definidos, definida por el cociente entre media ponderal y media numérica de la distribución de masas molares, es inferior a 8, preferiblemente inferior a 5. Un prepolímero de este tipo tiene una temperatura de reblandecimiento menor de 200°C, preferiblemente menor de 100°C, sobre todo menor de 20°C.

ES 2 341 117 T3

Un prepolímero lineal puede estar en forma de homopolímero (tipo B1) preparado como mínimo a partir de una clase de monómero no funcionalizado, de copolímero estadístico (tipo B2) preparado como mínimo a partir de una clase de monómero no funcionalizado y de una clase de monómero funcionalizado, o de copolímero en bloque (tipo B3 o tipo B4) que puede estar formado por al menos dos bloques homopoliméricos distintos (tipo B3) preparados respectivamente a partir de al menos una clase de monómero no funcionalizado, o por al menos un bloque formado por al menos un copolímero estadístico preparado como mínimo a partir de una clase de monómero no funcionalizado y de una clase de monómero funcionalizado, y opcionalmente por uno más bloques homopoliméricos (tipo B4). Los prepolímeros de tipo B1 están funcionalizados como mínimo en dos sitios a lo largo de la cadena: p.ej. extremo 1, extremo 2, en la zona central de la cadena. Los prepolímeros de tipo B2 ofrecen más posibilidades de llevar al menos dos funcionalidades: p.ej. extremo 1, extremo 2, en la zona central de la cadena, usando la proporción deseada de al menos un comonómero que lleve la funcionalidad en cualquiera de los muchos puntos repartidos estadísticamente a lo largo de la cadena. Cualquier combinación de estos puntos de funcionalización también es parte de la presente invención. Los prepolímeros de tipo B3 están funcionalizados al menos en dos puntos a lo largo de la cadena: p.ej. extremo 1, extremo 2, en la zona central de la cadena, opcionalmente uno o más de los puntos de enlace entre bloques según el número de ellos. Los prepolímeros de tipo B4 ofrecen más posibilidades de llevar al menos dos funcionalidades: p.ej. extremo 1, extremo 2, en la zona central de la cadena, opcionalmente uno o más de los puntos de enlace entre bloques según el número de ellos, usando la proporción deseada de al menos un comonómero que lleve la funcionalidad en cualquiera de los muchos puntos repartidos estadísticamente a lo largo de los bloques copoliméricos. Cualquier combinación de estos puntos de funcionalización también forma parte de la presente invención.

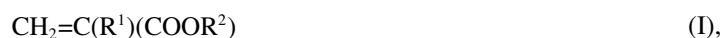
El prepolímero puede tener una estructura lineal, ramificada, en forma de estrella o injertada. Estos prepolímeros pueden ser igualmente del tipo B1, B2, B3 y B4. Aparte de los puntos arriba citados como ejemplo para llevar como mínimo las dos funcionalidades en la cadena, ofrecen más posibilidades los sistemas en forma de estrella o injertados según el número de brazos, o los sistemas ramificados según el grado de ramificación. Los sistemas configurados de este modo también pueden estar funcionalizados en puntos de ramificación y en puntos de inserción o injerto de cadenas laterales. En los sistemas en forma de estrella o injertados los diversos brazos de polímero pueden ser de distinta naturaleza química, es decir, formados por distintos monómeros y/o por una diferente composición de comonómeros.

Además el componente B también puede llevar ingredientes del tipo B5, el cual comprende compuestos funcionalizados de bajo peso molecular.

Como *prepolímeros de tipo B1* se pueden emplear todos los homopolímeros lineales, en forma de estrella, ramificados e injertados que corresponden a las definiciones anteriores de masa molar y temperatura de reblandecimiento.

Como ejemplos no excluyentes cabe mencionar ventajosamente, según la presente invención, los siguientes sistemas: poliéteres como p.ej. polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrahidrofurano, polidienos como p.ej. polibutadieno o poliisopreno, polidienos hidrogenados como p.ej. polietilenbutileno o polietilenpropileno, poliésteres como p.ej. poli-etilentereftalato, poli(butandiol-adipato) o poli(hexandiol-adipato), policarbonato, policaprolactona, polímeros de monómeros vinílicos aromáticos como p.ej. poliestireno o poli- α -metilestireno, polialquilviniléter, poli(acetato de vinilo), polímeros de ésteres α,β -insaturados no funcionalizados.

Como monómeros para los prepolímeros del tipo B1 pueden usarse ventajosamente en principio todos los compuestos conocidos del especialista que sirven para sintetizar polímeros. Se usan preferentemente los alquilésteres α,β -insaturados de estructura general



en la cual $\text{R}^1 = \text{H}$ o CH_3 y $\text{R}^2 = \text{H}$ o radicales alquilo lineales, ramificados o cíclicos, saturados o insaturados, de 1 a 30, concretamente 4 a 18 átomos de carbono.

Para la estructura general (I) de los prepolímeros del tipo B1 los monómeros empleados con mayor preferencia son los ésteres de ácido acrílico y metacrílico con grupos alquilo de 1 a 30, especialmente 4 a 18 átomos de carbono. Como ejemplos concretos de compuestos adecuados cabe mencionar, de manera no excluyente, acrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, sus isómeros ramificados, como p.ej. acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de iso-octilo, así como monómeros cíclicos, p.ej. acrilato de ciclohexilo o norbornilo y acrilato de isobornilo.

Como monómeros para los prepolímeros del tipo A1 también se pueden emplear los ésteres de ácido acrílico y metacrílico que contienen radicales aromáticos, p.ej. acrilato de fenilo, acrilato de bencilo, metacrilato de fenilo o metacrilato de bencilo.

Asimismo pueden usarse opcionalmente monómeros vinílicos de los siguientes grupos: ésteres vinílicos, éteres vinílicos, halogenuros de vinilo, halogenuros de vinilideno, así como compuestos vinílicos que contengan ciclos y heterociclos aromáticos en posición α . Como ejemplos de monómeros vinílicos cuyo uso es opcional, según la presente invención, cabe mencionar esta selección: acetato de vinilo, vinilformamida, vinilpiridina, etil-viniléter, 2-etilhexilviniléter, butilviniléter, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, estireno, α -metilestireno.

ES 2 341 117 T3

Aparte de los sistemas lineales, los polímeros en forma de estrella de tres, cuatro o múltiples brazos también son ejemplos preferidos de los prepolímeros del tipo B1.

5 Las dos funcionalidades que tienen como mínimo los prepolímeros de tipo B1 pueden reaccionar con al menos una parte de al menos otro componente. En el apartado "combinaciones de segmentos funcionales" se describen ejemplos de grupos funcionales.

10 Como *prepolímeros de tipo B2* se pueden emplear todos los copolímeros estadísticos lineales, en forma de estrella, ramificados o injertados que corresponden a las definiciones anteriores de masa molar y temperatura de reblandecimiento. Los prepolímeros de tipo B2 se preparan partiendo de al menos una clase de monómero no funcionalizado y al menos una clase de monómero funcionalizado.

15 Como ejemplos no excluyentes cabe citar ventajosamente, según la presente invención, los copolímeros estadísticos a partir de ésteres α,β -insaturados y los copolímeros estadísticos a partir de alquilviniléteres.

20 Como monómeros para los prepolímeros de tipo B2 son ventajosos en principio todos los compuestos conocidos del especialista que sirven para sintetizar polímeros. Se prefieren los alquilésteres α,β -insaturados de estructura general (I), en la cual $R^1 = H$ o CH_3 y $R^2 = H$ o radicales alquilo lineales, ramificados o cíclicos, saturados o insaturados, de 1 a 30, concretamente 4 a 18 átomos de carbono.

25 Para la estructura general (I) de los prepolímeros del tipo B2 los monómeros empleados con mayor preferencia son los ésteres de ácido acrílico y metacrílico con grupos alquilo de 4 a 18 átomos de carbono. Como ejemplos concretos de compuestos apropiados cabe citar, de manera no excluyente, acrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, sus isómeros ramificados, como p.ej. acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de iso-octilo, así como monómeros cíclicos, p.ej. acrilato de ciclohexilo o norbornilo y acrilato de isobornilo.

30 Como monómeros para los prepolímeros del tipo B2 también se pueden emplear los ésteres de ácido acrílico y metacrílico que contienen radicales aromáticos, p.ej. acrilato de fenilo, acrilato de bencilo, acrilato de benzoína, metacrilato de fenilo, metacrilato de bencilo o metacrilato de benzoína.

35 Asimismo pueden usarse opcionalmente monómeros vinílicos de los siguientes grupos: ésteres vinílicos, éteres vinílicos, halogenuros de vinilo, halogenuros de vinilideno, así como compuestos vinílicos que contengan ciclos y heterociclos aromáticos en posición α . Como ejemplos de monómeros vinílicos cuyo uso es opcional, según la presente invención, cabe mencionar esta selección: acetato de vinilo, vinilformamida, vinilpiridina, etilviniléter, 2-etilhexilviniléter, butilviniléter, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, estireno, α -metilestireno.

40 En una forma de ejecución preferida de la presente invención las dos funcionalidades, como mínimo, de los prepolímeros del tipo B2 se incorporan a través de al menos un comonómero especial, copolimerizado estadísticamente durante la polimerización del prepolímero. El contenido de al menos este comonómero especial - referido a la composición de la mezcla total de monómeros - durante la producción del polímero total es de hasta un 20%, preferiblemente hasta un 10%, sobre todo hasta un 5%. El carácter especial de al menos este comonómero es su funcionalidad reactiva frente al menos una parte contenida en al menos otro componente. En el apartado "combinaciones de segmentos funcionales" se describen ejemplos de grupos funcionales. Se prefieren especialmente los monómeros basados en ésteres α,β -insaturados que llevan dichas funcionalidades.

45 Los *prepolímeros del tipo B3* están formados por la unión covalente de bloques poliméricos individuales entre sí. Cada uno de los bloques corresponde a las definiciones anteriores de temperatura de reblandecimiento y masa molar. Los bloques pueden estar acoplados de forma lineal, pero también en forma de estrella o de copolímero injertado. En el caso más simple el prepolímero del tipo B3 es un copolímero dibloque de la clase bloque 1*-bloque 2* formado por un bloque 1* y un bloque 2* que difieren respecto a la elección de los monómeros de partida y opcionalmente en su temperatura de reblandecimiento y/o masa molar y/o estructura (p.ej. lineal o ramificada). Otras formas de ejecución de prepolímeros del tipo B3 son, sin pretender limitarse a esta enumeración, copolímeros tribloque de clase bloque 1**-bloque 2**-bloque 3**, copolímeros en bloque de clase bloque 1***-bloque 2***-bloque 3***-bloque 4***, así como copolímeros en bloque superiores cuya estructura sigue esta serie. Los copolímeros tribloque y los copolímeros en bloque superiores son parte de la presente invención como prepolímeros del tipo B3, cuando todos los bloques unidos directamente entre sí difieren en la elección de los monómeros de partida y opcionalmente en su temperatura de reblandecimiento y/o masa molar y/o estructura (p.ej. lineal o ramificada). Los copolímeros tribloque y los copolímeros en bloque superiores también son parte de la presente invención como prepolímeros del tipo B3, cuando varios de los bloques no acoplados directamente entre sí no difieren en la elección de los monómeros de partida y opcionalmente tampoco en su temperatura de reblandecimiento y/o masa molar y/o estructura (p.ej. lineal o ramificada). Una forma de ejecución preferida de un prepolímero del tipo B3 es un copolímero tribloque de clase bloque 1**-bloque 2**-bloque 3**, en que el bloque 1** y el bloque 3** son iguales en cuanto a la elección de los monómeros de partida, masa molar, temperatura de reblandecimiento y estructura.

65 Como ejemplos de los bloques contenidos en los prepolímeros de tipo B3 cabe citar poliéteres como p.ej. polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrahidrofurano, polidienos como p.ej. polibutadieno o poliisopreno, polidienos hidrogenados como p.ej. polietileno o polietileno propileno, poliésteres como p.ej. polietilentereftalato, poli(bu-

ES 2 341 117 T3

tandiol-adipato) o poli(hexandiol-adipato), policarbonato, policaprolactona, polímeros de monómeros vinílicos aromáticos como p.ej. poliestireno o poli- α -metilestireno, polialquilveril-éteres, poli(acetato de vinilo), polímeros de ésteres α,β -insaturados no funcionalizados.

5 Como ejemplos no excluyentes son ventajosos, según la presente invención, cabe citar los copolímeros estadísticos basados en ésteres α,β -insaturados y los copolímeros estadísticos basados en alquilveril-éteres.

Como monómeros para los prepolímeros de tipo B3 son ventajosos en principio todos los compuestos conocidos del especialista que sirven para sintetizar polímeros. Se prefieren los alquilveril-éteres α,β -insaturados de estructura general



10 en la cual $\text{R}^1 = \text{H}$ o CH_3 y $\text{R}^2 = \text{H}$ o radicales alquilveril lineales, ramificados o cíclicos, saturados o insaturados, de 1 a 30, concretamente 4 a 18 átomos de carbono.

Para la estructura general (I) de los prepolímeros del tipo B3 los monómeros empleados con mayor preferencia son los ésteres de ácido acrílico y metacrílico con grupos alquilveril de 4 a 18 átomos de carbono. Como ejemplos concretos de compuestos apropiados cabe citar, de manera no excluyente, acrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, sus isómeros ramificados, como p.ej. acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de iso-octilo, así como monómeros cíclicos, p.ej. acrilato de ciclohexilo o norbornilo y acrilato de isobornilo.

Como monómeros para los prepolímeros del tipo B3 también se pueden emplear los ésteres de ácido acrílico y metacrílico que contienen radicales aromáticos, p.ej. acrilato de fenilo, acrilato de bencilo, metacrilato de fenilo o metacrilato de bencilo.

Asimismo pueden usarse opcionalmente monómeros vinílicos de los siguientes grupos: ésteres vinílicos, éteres vinílicos, halogenuros de vinilo, halogenuros de vinilideno, así como compuestos vinílicos que contengan ciclos y heterociclos aromáticos en posición α . Como ejemplos de monómeros vinílicos cuyo uso es opcional, según la presente invención, cabe mencionar esta selección: acetato de vinilo, vinilformamida, vinilpiridina, etil-viniléter, 2-etilhexil-viniléter, butil-viniléter, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, estireno, α -metilestireno.

Aparte de los sistemas lineales, los polímeros en forma de estrella de tres, cuatro o múltiples brazos también son ejemplos preferidos de los prepolímeros del tipo B3.

Las dos funcionalidades que tienen como mínimo los prepolímeros de tipo B3 pueden reaccionar con al menos una parte de al menos otro componente. En el apartado "combinaciones de segmentos funcionales" se describen ejemplos de grupos funcionales.

Los prepolímeros del tipo B4 están formados por la unión covalente de bloques poliméricos individuales entre sí. Cada uno de los bloques corresponde a las definiciones anteriores de temperatura de reblandecimiento y masa molar. Los bloques pueden estar acoplados de forma lineal, pero también en forma de estrella o de copolímero injertado. Los prepolímeros del tipo B4 se distinguen de los prepolímeros del tipo B3 en que al menos un bloque está formado como copolímero estadístico a partir de al menos dos comonómeros. En el caso más sencillo el prepolímero del tipo B4 es un copolímero dibloque de clase bloque 1****-bloque 2**** formado por un bloque 1**** y un bloque 2**** que difieren en la composición de comonómeros y opcionalmente en su temperatura de reblandecimiento y/o masa molar y/o estructura (p.ej. lineal o ramificada). Otras formas de ejecución de prepolímeros del tipo B4 son, sin pretender limitarse a esta relación, copolímeros tribloque de clase bloque 1****-bloque 2****-bloque 3****, copolímeros en bloque de clase bloque 1****-bloque 2****-bloque 3****-bloque 4****, así como copolímeros en bloque superiores cuya estructura sigue esta serie. Los copolímeros tribloque y los copolímeros en bloque superiores forman parte de la presente invención como prepolímeros del tipo B4, cuando todos los bloques acoplados directamente entre sí difieren en la composición de comonómeros y/o en la elección de los monómeros de partida y opcionalmente en su temperatura de reblandecimiento y/o masa molar y/o estructura (p.ej. lineal o ramificada). Los copolímeros tribloque y los copolímeros en bloque superiores también son parte de la presente invención como prepolímeros del tipo B4, cuando varios de los bloques no unidos directamente entre sí no difieren en la composición de comonómeros y/o en la elección de los monómeros de partida y opcionalmente tampoco en su temperatura de reblandecimiento y/o masa molar y/o estructura (p.ej. lineal o ramificada). Una forma de ejecución preferida de un prepolímero del tipo B4 es un copolímero tribloque de clase bloque 1****-bloque 2****-bloque 3****, en que el bloque 1**** y el bloque 3**** son iguales respecto a la elección de los monómeros de partida, masa molar, temperatura de reblandecimiento y estructura.

En cuanto a la elección de los monómeros de partida para cada bloque de los prepolímeros del tipo B4 según la presente invención pueden usarse, por ejemplo, sin pretender limitarse a esta relación, todos aquellos monómeros de partida utilizables para los prepolímeros del tipo B2.

También es parte de la presente invención la elección de bloques del tipo utilizable en los prepolímeros del tipo B3, para la formación de los prepolímeros del tipo B4.

ES 2 341 117 T3

En una forma de ejecución preferida de la presente invención los prepolímeros del tipo B4 llevan sus dos funcionalidades mínimas en forma de al menos un comonomero especial, incluido de manera estadísticamente distribuida en al menos un bloque. El contenido de al menos este comonomero especial, referido a la composición total del polímero, es de hasta un 20%, preferiblemente hasta un 10%, sobre todo hasta un 5%. El carácter especial de al menos este comonomero es su funcionalidad reactiva frente al menos una parte que contiene como mínimo otro componente. En el apartado "combinaciones de segmentos funcionales" se describen ejemplos de grupos funcionales.

Según la presente invención el componente B puede llevar de manera ventajosa y también exclusiva compuestos funcionalizados de bajo peso molecular del tipo B5, especialmente cuando al menos una parte de al menos otro componente es un prepolímero funcionalizado. La masa molar de este compuesto de tipo B5 es inferior a 5000 g/mol, preferiblemente inferior a 2500 g/mol, sobre todo inferior a 1000 g/mol. El grado de funcionalización de dicho compuesto es como mínimo dos, para corresponder a la presente invención. La sustancia funcionalizada contiene más del 80% de estas, como mínimo, dos funcionalidades, preferiblemente más del 90%.

La presente invención también contempla el uso de una mezcla de compuestos de distinto grado de funcionalización, sobre todo difuncional y trifuncional, como componente B5.

El componente B contiene al menos un material del tipo B1, B2, B3, B4 o B5. Un componente B también forma parte de la presente invención cuando contiene materiales de diversos tipos (B1, B2, B3, B4, B5).

Asimismo forma parte de la presente invención el empleo opcional de polímeros no funcionalizados y/o monofuncionalizados y/o copolímeros en bloque no funcionalizados y/o monofuncionalizados como ingrediente del componente B. Para la composición de los polímeros no funcionalizados utilizables opcionalmente como ingredientes del componente B sirven las mismas indicaciones de formación, composición, elección de los monómeros, temperatura de reblandecimiento y estructura que se encuentran en la definición de los prepolímeros del tipo B1 y B2. La media ponderal de su distribución de masas molares es inferior a 1.000.000 g/mol, preferiblemente inferior a 100.000 g/mol. Su temperatura de reblandecimiento es menor de 200°C, preferiblemente menor de 100°C, sobre todo menor de 20°C. Para los polímeros monofuncionalizados que se pueden usar opcionalmente como ingrediente del componente B sirven las indicaciones hechas para los polímeros no funcionalizados utilizables opcionalmente como ingrediente del componente B, pero además contienen una funcionalidad reactiva con al menos una parte de al menos otro componente.

Para la composición de los copolímeros en bloque no funcionalizados utilizables opcionalmente como ingredientes del componente B sirven las mismas indicaciones de formación, composición, elección de los monómeros, temperatura de reblandecimiento y estructura que se hallan en la definición de los prepolímeros del tipo B3 y B4. La media ponderal de su distribución de masas molares es inferior a 1.000.000 g/mol, preferiblemente inferior a 250.000 g/mol. Para los copolímeros en bloque monofuncionalizados que pueden usarse opcionalmente como ingrediente del componente B sirven las indicaciones hechas para los copolímeros en bloque no funcionalizados utilizables opcionalmente como ingrediente del componente B, pero además contienen una funcionalidad reactiva con al menos una parte de al menos otro componente.

Un ingrediente monofuncionalizado del componente B contiene más del 80%, preferiblemente más del 90%, de una molécula dotada de una funcionalidad.

El componente B puede contener otros ingredientes como resinas adhesivas, plastificantes, aditivos reológicos, catalizadores, estabilizadores, compatibilizadores, agentes de acoplamiento, antioxidantes, antioxidantes adicionales, fotoprotectores, ignífugantes, pigmentos, colorantes, cargas y/o agentes hinchantes. Estos otros ingredientes de uso opcional en el componente B se caracterizan porque frente a todos los demás ingredientes del componente B no son reactivos en las condiciones de almacenamiento arriba definidas. Cuando estos ingredientes opcionales se usan en el componente B, tampoco reaccionan entre sí en las condiciones de almacenamiento arriba definidas.

Componentes adicionales

Es parte de la presente invención el uso opcional de uno o varios componentes adicionales. Como tales se puede emplear un componente C u opcionalmente otros componentes. Este componente y cualquier otro empleado opcionalmente puede constar respectivamente de uno o más ingredientes. Si un componente contiene más de un ingrediente, éstos se caracterizan por no reaccionar entre sí dentro de dicho componente, en las condiciones de almacenamiento arriba definidas. El componente C y/o cualquier otro empleado opcionalmente puede contener uno o más ingredientes capaces de reaccionar con uno o más ingredientes de otros componentes. A este respecto sirven las mismas indicaciones de formación, composición, elección de los monómeros, temperatura de reblandecimiento y estructura que se encuentran en la definición de los prepolímeros de tipo A1, A2, A3, A4. El componente C y/o cualquier otro empleado opcionalmente puede contener uno o más ingredientes que no reaccionan con ningún ingrediente de todos los demás componentes.

En una forma de ejecución preferida de la presente invención el componente C, u otros componentes opcionalmente utilizables, contiene una o más sustancias que pueden contribuir al desarrollo de una reacción de acoplamiento entre uno o más ingredientes de otro u otros componentes. Puede tratarse de reticulantes, iniciadores, reactivos de acoplamiento, catalizadores u otros ingredientes reactivos o promotores de reacción. Asimismo, es ventajoso dispersar estas

sustancias reactivas o promotoras de reacción en uno o más ingredientes inertes frente a dichas sustancias y también frente a uno o más ingredientes de otro u otros componentes. El empleo de dichos ingredientes inertes se prefiere especialmente cuando una o varias de las sustancias reactivas o promotoras de la reacción son sólidas o tan viscosas que a la temperatura de proceso no se pueden bombear, dosificar y/o transportar, si no se mezclan previamente.

Según la presente invención el componente C u otros componentes opcionalmente utilizables también pueden contener de manera ventajosa y exclusiva compuestos funcionalizados de bajo peso molecular. La masa molar de este compuesto es menor de 5000 g/mol, preferiblemente inferior a 2500 g/mol, sobre todo inferior a 1000 g/mol. El grado de funcionalización de dicho compuesto es al menos dos, para corresponder a la presente invención. La sustancia funcionalizada contiene más del 80% de estas, como mínimo, dos funcionalidades, preferiblemente más del 90%. En el apartado "combinaciones de segmentos funcionales" se describen ejemplos de grupos funcionales.

Es parte de la presente invención el empleo opcional de polímeros no funcionalizados y/o monofuncionalizados y/o de copolímeros en bloque no funcionalizados y/o monofuncionalizados como ingredientes en el componente C o en otros componentes opcionalmente utilizables. Para la composición de los polímeros no funcionalizados que pueden usarse opcionalmente como ingredientes en el componente C o en otros componentes opcionalmente utilizables sirven las mismas indicaciones que se encuentran en las definiciones de los prepolímeros de los tipos A1, A2, B1 y B2. La media ponderal de su distribución de masas molares es menor de 1.000.000 g/mol, preferiblemente menor de 100.000 g/mol. Su temperatura de reblandecimiento es menor de 200°C, preferiblemente menor de 100°C, sobre todo menor de 20°C. Para los polímeros monofuncionalizados que pueden emplearse opcionalmente como ingredientes del componente C u otros componentes opcionalmente utilizables sirven las indicaciones hechas para los polímeros no funcionalizados que pueden usarse opcionalmente como ingredientes del componente A y del componente B, pero contienen adicionalmente una funcionalidad reactiva con al menos una parte de al menos otro componente.

Para la composición de los copolímeros en bloque no funcionalizados que pueden emplearse opcionalmente como ingredientes en el componente C u otros componentes opcionalmente utilizables sirven las mismas indicaciones de formación, composición, elección de monómeros, temperatura de reblandecimiento y estructura que se encuentran en la definición de los prepolímeros de tipo A3, A4, B3 y B4. La media ponderal de su distribución de masas molares es menor de 1.000.000 g/mol, preferiblemente menor de 250.000 g/mol. Para los copolímeros en bloque monofuncionalizados que pueden emplearse opcionalmente como ingredientes del componente C o de otros componentes opcionalmente utilizables sirven las indicaciones hechas para los copolímeros en bloque no funcionalizados que pueden usarse opcionalmente como ingredientes del componente A y del componente B, pero contienen adicionalmente una funcionalidad reactiva con al menos una parte de al menos otro componente.

Una parte monofuncionalizada del componente C o de otros componentes opcionalmente utilizables contiene más del 80%, preferiblemente más del 90%, de una molécula dotada de una funcionalidad.

El componente C u otros componentes opcionalmente utilizables pueden llevar otros ingredientes como resinas adhesivas, plastificantes, aditivos reológicos, estabilizadores, compatibilizadores, antioxidantes, antioxidantes adicionales, fotoprotectores, ignifugantes, pigmentos, colorantes, cargas y/o agentes hinchantes. Estos otros ingredientes de empleo opcional en el componente C o en otros componentes opcionalmente utilizables se caracterizan porque no son reactivos frente a todos los demás ingredientes del componente C en las condiciones de almacenamiento arriba definidas. Cuando varios de estos ingredientes opcionales se usan en el componente C o en otros componentes opcionalmente utilizables, tampoco reaccionan entre sí en las condiciones de almacenamiento arriba definidas.

Para el lector instruido es evidente que la denominación de componente A, B, C, etc. es arbitraria. Según la presente invención es igualmente bueno y posible elegir la denominación inversa. La nomenclatura "componente A", "componente B", "componente C", etc. empleada sirve solamente para distinguir entre sí los componentes cuya composición es diferente. Los distintos componentes utilizables según la presente invención son por tanto intercambiables.

Al menos un prepolímero de al menos un componente utilizable en el proceso de la presente invención es un copolímero de acrilato funcionalizado que tiene sus grupos funcionales distribuidos a lo largo de la cadena polimérica, sobre todo de manera estadística o en forma de gradiente.

Combinaciones de componentes según la presente invención

Aunque la presente invención contempla la posibilidad de mezclar discrecionalmente muchos componentes en un momento abajo definido, antes del recubrimiento, de tal manera que se inicie preferiblemente un acoplamiento entre las respectivas partes reactivas de al menos dos componentes distintos (una como mínimo en cada componente), por cuestiones prácticas hay que limitar al mínimo el número de componentes. Por tanto hay que priorizar especialmente un proceso en que todas las materias primas necesarias para acoplar las respectivas partes y ajustar las propiedades deseadas del producto sean repartidas entre un mínimo número de componentes, a fin de garantizar la separación espacial de las partes reactivas entre sí, antes del procesamiento. De este modo se consigue una buena estabilidad al almacenamiento y se asegura la procesabilidad de los componentes individuales, determinada especialmente por su viscosidad. Sobre todo se prefiere el uso de dos componentes.

La composición y el número de componentes escogidos para un proceso según la presente invención se rigen por la norma de que los componentes sean fáciles de transportar y mezclar, y que su mezcla también sea fácil de transportar y

ES 2 341 117 T3

aplicar, incluso en caso de que la reacción de acoplamiento se desencadene antes de efectuar el recubrimiento. La viscosidad de los componentes individuales y la velocidad de acoplamiento entre las partes reactivas - con el consiguiente incremento de viscosidad - son requisitos básicos principales para la composición de los componentes de partida según la presente invención y para el tipo de partes reactivas que contienen. La viscosidad de los componentes de partida y de su mezcla al inicio de la reacción de acoplamiento, así como la velocidad de la reacción de acoplamiento entre las partes reactivas son características de las materias primas empleadas. En cambio la temperatura es una magnitud de regulación importante para ajustar el comportamiento de los componentes de partida durante su transporte y mezclado, y también la velocidad de la reacción de acoplamiento.

En el apartado "combinaciones de segmentos funcionales" se encuentran indicaciones para la velocidad de la reacción de acoplamiento según la presente invención. La regulación de temperatura en el proceso de la presente invención se define en el apartado "proceso de recubrimiento sin disolventes". A continuación se dan informaciones sobre las viscosidades de los componentes de partida y de su mezcla.

En la presente invención se prefieren los componentes y mezclas de componentes que hasta el momento del recubrimiento tienen una viscosidad inferior a 10 kPa·s, preferiblemente inferior a 1 kPa·s, sobre todo inferior a 0,1 kPa·s. Estas viscosidades deben entenderse como viscosidades de corte cero a 60°C (véase métodos de ensayo, ensayo B). Opcionalmente, al menos un componente de una combinación de componentes según la presente invención tiene a 60°C una viscosidad de corte cero superior a 1 kPa·s.

Los componentes de partida también deben cumplir ciertos requisitos de cara a las propiedades del producto final. Como especificaciones esenciales para caracterizar las propiedades del producto se toman en este caso la temperatura de reblandecimiento, el módulo "plateau" a 25°C y a una frecuencia de 1 rad/s, así como el valor de gel. En los ejemplos se indican correlaciones con los datos de pegajosidad de los productos autoadhesivos según la presente invención, elaborados por el proceso de transformación y recubrimiento de la presente invención a partir de los componentes de partida conforme a la presente invención.

La composición de los componentes a usar según la presente invención se escoge de manera que se forme - preferiblemente durante el recubrimiento - una masa autoadhesiva que contenga como mínimo una fase cuya temperatura de reblandecimiento (véase métodos de ensayo, ensayo D) esté comprendida entre -125°C y +50°C, con preferencia entre -75°C y +25°C. El contenido de, al menos, dicha fase en la masa autoadhesiva es como mínimo del 25% en volumen, preferiblemente como mínimo del 50% en volumen, con mayor preferencia como mínimo del 75% en volumen. Cuando la masa autoadhesiva contiene otras fases, éstas tienen una temperatura de reblandecimiento inferior a +200°C, preferiblemente inferior a +100°C, sobre todo inferior a +25°C. Como fases hay que entender, según la presente invención, dominios espacialmente separados, cuyos materiales o segmentos básicos, así como las propiedades resultantes del uso de los mismos, p.ej. la temperatura de reblandecimiento, son diferentes. La escala típica de longitud de estos dominios es mayor de 1 nm.

La composición de los componentes a usar en la presente invención se elige de manera que durante el recubrimiento se forme una masa autoadhesiva cuyo módulo "plateau" G_N^0 a 25°C y 1 rad/s (ver métodos de ensayo, ensayo C) esté comprendido entre 5 kPa y 1.000 kPa, preferiblemente entre 25 kPa y 400 kPa, sobre todo entre 50 kPa y 200 kPa.

Una magnitud que sirve para cuantificar la parte reticulada de un material es el valor de gel (véase métodos de ensayo, ensayo E). La composición de los componentes a utilizar según la presente invención se elige de manera que durante el recubrimiento se forme una masa autoadhesiva con un valor de gel mayor del 25% en peso, sobre todo mayor del 40% en peso.

Combinaciones de segmentos funcionales

Las masas autoadhesivas según la presente invención se generan preferentemente al iniciarse durante el procesado el acoplamiento de al menos cada parte reactiva contenida en al menos los dos componentes mezclados.

Según la presente invención el acoplamiento de al menos cada parte reactiva contenida en al menos los dos componentes mezclados se refiere a

- una reacción química entre al menos un tipo de segmento funcional, contenido en al menos una parte reactiva de al menos un componente, y al menos otro tipo de segmento funcional, contenido en al menos otra parte reactiva de al menos otro componente, con formación de un enlace covalente,
- la formación de enlaces de puente de hidrógeno entre al menos un tipo de segmento funcional, contenido en al menos una parte reactiva de al menos un componente, y al menos otro tipo de segmento funcional, contenido en al menos otra parte reactiva de al menos otro componente,
- la formación de un compuesto de coordinación, por ejemplo debido a la formación de un complejo, de al menos un tipo de segmento funcional, contenido en al menos una parte reactiva de al menos un componente, con al menos otro tipo de segmento funcional, contenido en al menos otra parte reactiva de al menos otro componente, mediante, como mínimo, un enlace donante/aceptor.

ES 2 341 117 T3

En este caso el acoplamiento entre los segmentos funcionales puede ser directo o intermediado por otra sustancia, como p.ej. un reactivo de acoplamiento. Para la posición y número de segmentos funcionales en las partes reactivas según la presente invención valen las definiciones apuntadas para los propolímeros del tipo A1, A2, A3, A4, B1, B2, B3 y B4, y para las partes reactivas de bajo peso molecular del tipo B5.

5 Cuando el acoplamiento según la presente invención tiene lugar como *reacción química* entre las partes reactivas, los segmentos funcionales involucrados se definen conforme a las siguientes descripciones.

Al menos un tipo de segmento funcional según la presente invención, contenido en al menos una parte reactiva de como mínimo un primer componente, tiene la estructura general $(R^{\circ}R^{\circ\circ}R^{\circ\circ\circ}C)-X$. R° , $R^{\circ\circ}$ y $R^{\circ\circ\circ}$, independientemente entre sí, pueden ser radicales de hidrocarburo saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, de igual o distinta clase, y también pueden estar unidos entre sí. Los radicales R° , $R^{\circ\circ}$ y $R^{\circ\circ\circ}$, independientemente entre sí, pueden llevar cualquier número de heteroátomos. Los radicales R° , $R^{\circ\circ}$ y $R^{\circ\circ\circ}$ pueden ser de bajo peso molecular o de naturaleza polimérica. Además, hasta dos de los radicales R° , $R^{\circ\circ}$ y $R^{\circ\circ\circ}$ también pueden ser átomos de hidrógeno. El grupo necesario para la reacción de acoplamiento está representado por X.

El segmento funcional, como mínimo, según la presente invención, de estructura $(R^{\circ}R^{\circ\circ}R^{\circ\circ\circ}C)-X$ es reactivo frente al menos un segmento funcional - contenido en al menos una parte reactiva de al menos un segundo componente opcional - que tiene la estructura general $(R^{+}R^{++}R^{+++}C)-Y$. R^{+} , R^{++} y R^{+++} , independientemente entre sí, pueden ser radicales de hidrocarburo saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, de igual o distinta clase, y también pueden estar unidos entre sí. Los radicales R^{+} , R^{++} y R^{+++} , independientemente entre sí, pueden llevar cualquier número de heteroátomos. Los radicales R^{+} , R^{++} y R^{+++} pueden ser de bajo peso molecular o de naturaleza polimérica. Además, hasta dos de los radicales R^{+} , R^{++} y R^{+++} también pueden ser átomos de hidrógeno. El grupo necesario para la reacción de acoplamiento está representado por Y. En formas de ejecución especiales de la presente invención uno o más radicales R^{+} , R^{++} y R^{+++} pueden ser de la misma clase que R° , $R^{\circ\circ}$ o $R^{\circ\circ\circ}$. La presente invención también incluye el caso de que los grupos X e Y sean iguales. En este caso especial el acoplamiento tiene lugar mediante un reactivo de acoplamiento o por acción de un catalizador o iniciador. En este caso el reactivo de acoplamiento, el catalizador o iniciador forman parte de otro componente. La presente invención también contempla la iniciación de la reacción de acoplamiento mediante radiación actínica.

Según la presente invención pueden usarse muchos otros segmentos funcionales de cualquier tipo capaces de reaccionar al menos con uno de los segmentos funcionales definidos en el párrafo anterior.

Entre los grupos X e Y puede producirse directamente una reacción química de acoplamiento con formación de una especie $(R^{\circ}R^{\circ\circ}R^{\circ\circ\circ}C)-X'-Y'-(CR^{+}R^{++}R^{+++})$ en la cual X' e Y' son los productos de conversión de los grupos X e Y en caso de reacción química. En casos especiales el acoplamiento de los grupos X e Y requiere un reactivo de acoplamiento X^a-Y^a o $X^a-R^a-Y^a$. Se pueden unir también dos grupos X mediante un reactivo de acoplamiento $Y-R^b-Y$. R^a y R^b pueden ser radicales saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, y llevar cualquier número de heteroátomos. Los radicales R^a y R^b pueden ser de bajo peso molecular o de naturaleza polimérica.

TABLA 1

Segmento funcional de tipo $(R^{\circ}R^{\circ\circ}R^{\circ\circ\circ}C)-X$ con $-X =$	Segmento funcional de tipo $(R^{+}R^{++}R^{+++}C)-Y$ con $-Y =$	Ejemplos de posibles productos de acoplamiento $(R^{\circ}R^{\circ\circ}R^{\circ\circ\circ}C)-X'-Y'-(CR^{+}R^{++}R^{+++})$ con $-X'-Y'- =$
-SH	-SH	-S-S-
$-R^{\circ}C=CR^{\circ}R^{\circ}$	$-R^{\circ}C=CR^{\circ}R^{\circ}$	$-R^{\circ}C-C(R^{\circ}R^{\circ})S-S-(R^{\circ}R^{\circ})C-CR^{\circ}-$ y otros modelos de enlace
$-R^{\circ}C=CR^{\circ}R^{\circ}$	-SH	$-R^{\circ}C-C(R^{\circ}R^{\circ})-S-$ y otros modelos de enlace
$-R^{\circ}C=CR^{\circ}R^{\circ}$	$-R^{\circ}C=CR^{\circ}R^{\circ}$	$-R^{\circ}C-C(R^{\circ}R^{\circ})-(R^{\circ}R^{\circ})C-CR^{\circ}-$ y otros modelos de enlace
$-C(=O)-R^{\circ}$	$-NH_2$	$-R^{\circ}C=NH-$
$-C(=O)-R^{\circ}$	$-NHR^{\circ}$	$-R^{\circ}C=NR^{\circ}-$
$-C(=O)-R^{\circ}$	$-C(=PR^{\circ}_3)-R^{\circ}$	$-R^{\circ}C=CR^{\circ}-$
$-R^{\circ}C \begin{array}{l} \diagup Q \\ \diagdown \end{array} CR^{\circ}R^{\circ}$	-OH	$-R^{\circ}C(OH)-C(R^{\circ}R^{\circ})-O-$ y otros modelos de enlace

ES 2 341 117 T3

TABLA 1 (continuación)

5	Segmento funcional de tipo (R ^o R ^o °R ^o °°C)-X con - X =	Segmento funcional de tipo (R ⁺ R ⁺ R ⁺ °C)-Y con -Y =	Ejemplos de posibles pro- ductos de acoplamiento (R ^o R ^o °R ^o °°C)-X'-Y'- (CR ⁺ R ⁺ R ⁺ °°°) con -X'-Y'- =
10		-NH ₂	-R ^c C(OH)-C(R ^d R ^e)-NH- y otros modelos de enlace
15		-NHR ^j	-R ^c C(OH)-C(R ^d R ^e)-NR ^j - y otros modelos de enlace
20	-C(=O)-OH	-OH	-C(=O)-O-
25	-C(=O)-OH	-NH ₂	-C(=O)-NH-
30	-C(=O)-OH	-NHR ^j	-C(=O)-NR ^j -
35	-C(=O)-OH	-NCO	-C(=O)-O-C(=O)-NH-
40	-C(=O)-O-C(=O)-O-R ⁱ	-OH	-C(=O)-O-
45	-C(=O)-O-C(=O)-O-R ⁱ	-NH ₂	-C(=O)-NH-
50	-C(=O)-O-C(=O)-O-R ⁱ	-NHR ^j	-C(=O)-NR ^j -
55	-NCO	-OH	-NH-C(=O)-O-
60	-NCO	-NH ₂	-NH-C(=O)-NH-
65	-NCO	-NHR ^j	-NH-C(=O)-NR ^j -
70	-NCO	-SH	-NH-C(=O)-S-
75	-OH	-OH	-O-

45 En la tabla 1 figuran algunos ejemplos de X e Y y posibles combinaciones de X e Y según la presente invención, que conducen al acoplamiento directo de los segmentos funcionales dando (R^oR^o°R^o°°C)-X'-Y'-(CR⁺R⁺R⁺°°°). La tabla no pretende ser excluyente, sino tan solo visualizar ejemplos de grupos funcionales utilizables según la presente invención, así como sus combinaciones. El especialista conoce otros grupos funcionales y combinaciones de los mismos que también se pueden usar según la presente invención. Las condiciones de reacción específicas para los ejemplos citados se pueden encontrar en la respectiva literatura de química orgánica [véase por ejemplo J. March, *Advanced Organic Chemistry (Química orgánica avanzada)*, 4^a ed., 1992, Wiley, Nueva York o R. C. Larock, *Comprehensive Organic Transformations (Tratado completo de reacciones orgánicas)*, 2^a ed., 1999, Wiley, Nueva York]. Los radicales R^c, R^d, R^e, R^f, R^g, R^h, Rⁱ y R^j en la tabla 1 pueden ser independientemente entre sí radicales saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, con cualquier número de heteroátomos y pueden ser de bajo peso molecular o de naturaleza polimérica y opcionalmente átomos de hidrógeno. Conforme a la definición anterior los radicales pueden tener una estructura igual o distinta. Los radicales R^c, R^d y R^e, al igual que los radicales R^f, R^g y R^h, pueden estar unidos entre sí. De manera especialmente preferida según la presente invención también se pueden hacer reaccionar anhídridos de ácido con aminas.

60 Cuando el acoplamiento según la presente invención tiene lugar mediante formación de enlaces por puente de hidrógeno, los segmentos funcionales implicados están definidos conforme a los modelos siguientes. Véase por ejemplo D. Philp, J. F. Stoddard, *Angew. Chem.*, 1996, 108, 1242, o C. Schmuck, W. Wienand, *Angew. Chem.*, 2001, 113, 4493.

65 Al menos un tipo de segmento funcional, contenido en al menos una parte reactiva de al menos un primer componente, tiene la estructura general (R[#]R^{##}R^{###}C)-X[#]. R[#], R^{##} y R^{###} pueden ser, independientemente entre sí, radicales saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, que también pueden ir unidos entre ellos y ser de igual o distinto tipo. Los radicales R[#], R^{##} y R^{###} pueden llevar independientemente entre sí cualquier número de heteroátomos. Los radi-

ES 2 341 117 T3

cales $R^\#$, $R^{\#\#}$ y $R^{\#\#\#}$ pueden ser de bajo peso molecular o de naturaleza polimérica. Además, hasta dos de los radicales $R^\#$, $R^{\#\#}$ y $R^{\#\#\#}$ pueden ser también átomos de hidrógeno. El grupo necesario para la reacción de acoplamiento está representado por $X^\#$.

5 El segmento funcional, como mínimo, según la presente invención, de estructura $(R^\#R^{\#\#}R^{\#\#\#}C)-X^\#$, es capaz de formar enlaces de puente de hidrógeno con al menos un segmento funcional contenido en una parte reactiva de un segundo componente opcional que tiene la estructura general $(R^-R^=R^{\equiv}C)-Y^-$. R^- , $R^=$ y R^{\equiv} pueden ser, independientemente entre sí, radicales saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, que también pueden ir unidos entre ellos y ser de igual o distinto tipo. Los radicales R^- , $R^=$ y R^{\equiv} pueden llevar independientemente entre sí cualquier número
10 de heteroátomos. Los radicales R^- , $R^=$ y R^{\equiv} pueden ser de bajo peso molecular o de naturaleza polimérica. Además, hasta dos de los radicales R^- , $R^=$ y R^{\equiv} pueden ser también átomos de hidrógeno. El grupo necesario para la reacción de acoplamiento está representado por Y^- . En formas de ejecución especial de la presente invención uno o más de los radicales R^- , $R^=$ y R^{\equiv} pueden ser del mismo tipo que $R^\#$, $R^{\#\#}$ o $R^{\#\#\#}$. La presente invención también contempla la posibilidad de que los grupos $X^\#$ y Y^- sean iguales. En este caso especial el acoplamiento tiene lugar mediante un
15 reactivo de acoplamiento que forma parte de otro componente.

Según la presente invención pueden usarse muchos otros segmentos funcionales de cualquier tipo capaces de reaccionar al menos con uno de los segmentos funcionales definidos en el párrafo anterior.

20 Entre los grupos $X^\#$ e Y^- puede tener lugar una reacción de acoplamiento por creación directa de puentes de hidrógeno, que produce una especie $(R^\#R^{\#\#}R^{\#\#\#}C)-X^\#-Y^--(CR^-R^=R^{\equiv})$. En casos especiales el acoplamiento de los grupos $X^\#$ e Y^- requiere un reactivo de acoplamiento $X^{\#a}-Y^{-a}$ o $X^{\#a}-R^{a'}-Y^{-a}$. También pueden acoplarse dos grupos $X^\#$ mediante un reactivo de acoplamiento $Y^-R^{b'}-Y^-$. $R^{a'}$ y $R^{b'}$ pueden ser radicales saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, y contener cualquier número de heteroátomos. Los radicales $R^{a'}$ y $R^{b'}$ pueden ser de bajo peso molecular
25 o de naturaleza polimérica.

Los segmentos funcionales acoplables pueden ser monodentados o, preferiblemente, multidentados. Denticidad significa la posibilidad de un segmento de formar un determinado número de enlaces por puente de hidrógeno.

30 Los enlaces por puente de hidrógeno entre segmentos funcionales monodentados o, preferiblemente, multidentados son conocidos como elementos constructivos en varios ejemplos. En la naturaleza los enlaces por puente de hidrógeno entre segmentos funcionales complementarios sirven para formar ácido desoxirribonucleico (ADN) y ácido ribonucleico (ARN). Una combinación especial de sitios donante/aceptor permite solamente los acoplamientos según el principio llave-cerradura. Si por ejemplo los segmentos funcionales α (tipo "llave") y β (tipo "cerradura") son complementarios y por tanto capaces de formar enlaces por puente de hidrógeno, la unión entre α y β es posible, pero
35 no entre α y α ni entre β y β . En la elección de segmentos funcionales para formar ADN la naturaleza se limita a los pares de bases adenina/timina (o uracilo en vez de timina en el ARN), como segmentos bidentados, y citosina/guanina, como segmentos tridentados.

40 Según la presente invención se pueden emplear parte reactivas con segmentos funcionales a base de adenina, timina, uracilo, citosina, guanina, sus derivados, así como otros compuestos capaces de formar enlaces de hidrógeno según el principio llave-cerradura, por ejemplo 2-ureido-4-pirimidona y sus derivados, 2,6-diacetilaminopiridina y sus derivados, diacetilpirimidina y sus derivados, así como ureidoacilpirimidina y sus derivados. Esta enumeración no pretende ser completa. El especialista conoce muchos otros sistemas que se pueden emplear según la presente
45 invención. Si se elige esta clase de funcionalización, al menos una parte de al menos un componente lleva, según la presente invención, como mínimo dos segmentos funcionales del tipo "llave" y al menos una parte de al menos otro componente lleva como mínimo dos segmentos funcionales del tipo "cerradura". La figura 1 muestra dos ejemplos de acoplamiento de partes reactivas mediante la formación de enlaces de puente de hidrógeno, usando dos segmentos funcionales complementarios. La figura 1a muestra el acoplamiento directo de dos partes reactivas y la figura 1b el
50 acoplamiento directo de dos partes reactivas mediante el uso de un reactivo de acoplamiento.

Según la presente invención el acoplamiento de segmentos funcionales también puede ser por *enlaces coordinados*. Como ejemplos de enlaces coordinados cabe mencionar los enlaces ligando-átomo central en los complejos, es decir la formación de un enlace coordinado con átomos metálicos que pueden estar como elementos en forma de sales
55 metálicas y/o de complejos metálicos, así como todos los demás enlaces donante-aceptor [véase por ejemplo D. Philp, J. F. Stoddard, Angew. Chem., 1996, 108, 1242; M. Rehahn, Acta Polym., 1998, 49, 201; B. G. G. Lohmeijer, U. S. Schubert, J. Polym. Sci. A Polym. Chem., 2003, 41, 1413 y la respectiva literatura ahí citada].

Si se elige este principio de acoplamiento en el sentido de la presente invención, al menos un tipo de segmentos
60 funcionales según la presente invención, contenido en al menos una parte reactiva de al menos un primer componente, tiene la estructura general $(R^\S R^{\S\S} R^{\S\S\S} C)-X^\S$. R^\S , $R^{\S\S}$ y $R^{\S\S\S}$, pueden ser, independientemente entre sí, radicales saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, que también pueden estar unidos entre ellos y ser de igual o distinto tipo. Los radicales R^\S , $R^{\S\S}$ y $R^{\S\S\S}$ pueden llevar independientemente entre sí cualquier número de heteroátomos.
65 Los radicales R^\S , $R^{\S\S}$ y $R^{\S\S\S}$ pueden ser de bajo peso molecular o de naturaleza polimérica. Además, hasta dos de los radicales R^\S , $R^{\S\S}$ y $R^{\S\S\S}$ pueden ser también átomos de hidrógeno. El grupo necesario para la reacción de acoplamiento está representado por X^\S .

ES 2 341 117 T3

Los segmentos funcionales que lleva al menos una parte de al menos un componente están constituidos de manera que contienen grupos capaces de formar enlaces coordinados con metales M que se pueden encontrar como elementos en sales metálicas o en complejos metálicos. Los complejos metálicos también pueden ser polinucleados. Pueden emplearse segmentos monodentados o multidentados. El principio de acoplamiento está representado esquemáticamente en la figura 2. Al menos dos segmentos funcionales de tipo “llave” se acoplan mediante coordinación de M, que adopta la función de “cerradura”. Al formarse el enlace coordinado la estructura de M puede variar a M', bien por distintos estados de oxidación o bien por otra estructura y/o composición de ligandos. Al usar átomos metálicos es especialmente ventajoso según la presente invención tomar medidas concretas para dispersar M en el componente que lo contiene, así como en la mezcla de componentes producida durante el proceso de la presente invención, lo cual ocurre preferiblemente mediante la elección de contraiones especialmente adecuados, si se trata de sales, o de ligandos complejantes particularmente apropiados, si se trata de complejos metálicos. Los contraiones y ligandos complejantes adecuados adoptan por tanto la función de agentes compatibilizantes y dispersantes.

Se prefiere especialmente un acoplamiento mediante el uso de segmentos quelantes. Ejemplos de ligandos que pueden usarse como segmentos funcionales son: bipyridina y terpiridina y sus derivados, acetilacetato y sus derivados, ácido etilendiaminotetraacético y sus derivados, ácido nitrilotri-acético y sus derivados, ácido hidroxietilendiaminotri-acético y sus derivados, ácido dietilentriaminopentaacético y sus derivados, así como ácidos carboxílicos. Esta enumeración no pretende ser completa. El especialista conoce muchos otros sistemas que se pueden emplear según la presente invención. Estos segmentos funcionales no reaccionan entre sí. Por tanto todas las partes que contienen estos segmentos funcionales se pueden emplear en un componente. El acoplamiento de los segmentos funcionales se produce en cuanto se mezclan con átomos metálicos M contenidos en al menos una parte reactiva de al menos otro componente. En la presente invención los átomos de metal M también están catalogados como segmentos funcionales.

Como átomos metálicos, según la presente invención, son adecuados todos aquellos elementos químicos que sirven como aceptores en enlaces coordinados. Cabe mencionar los metales alcalinotérreos, preferiblemente Ca y/o Mg; metales de transición, preferiblemente Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ru, Rh, Pd, W, Re, Os, Ir y/o Pt, así como Al y lantánidos. Como ejemplos de agentes compatibilizantes y dispersantes de estos átomos metálicos utilizables según la presente invención cabe mencionar los alcoholatos alifáticos o aromáticos, saturados o insaturados, cuyas moléculas pueden llevar cualquier número de heteroátomos y ser de bajo peso molecular o de naturaleza polimérica. También son apropiados los hidrocarburos insaturados cíclicos o de cadena abierta que pueden contener cualquier número de heteroátomos y ser de bajo peso molecular o de naturaleza polimérica. Según la presente invención, otros agentes compatibilizantes y dispersantes de M son compuestos quelantes de tipo orgánico, de bajo peso molecular.

En general M puede ser un grupo aceptor (“llave”) capaz de formar un enlace coordinado en combinación con un grupo donante tipo “cerradura”. En este caso el grupo aceptor puede estar unido a un prepolímero o también se puede utilizar como reactivo de acoplamiento. Este caso general está representado esquemáticamente en la figura 3. La presente invención también contempla el uso de prepolímeros dotados de grupos aceptores, en combinación con reactivos de acoplamiento provistos de grupos donantes.

Según la presente invención puede usarse cualquier combinación de diversos tipos de reacciones de acoplamiento.

Como ya se detalló al definir la estructura de las partes reactivas conforme a la presente invención, los dos segmentos funcionales, como mínimo, de al menos un prepolímero pueden encontrarse por ejemplo en los extremos de la cadena, en sitios centrales de la cadena, en los puntos de cambio de bloque, en puntos de ramificación y/o de injerto - según tipo y estructura de la parte reactiva - y/o pueden estar incorporados estadísticamente mediante la elección y utilización de comonómeros especiales en la polimerización de los prepolímeros. En un compuesto de bajo peso molecular del tipo B5 los segmentos funcionales se hallan como mínimo en dos posiciones cualesquiera de esta parte reactiva.

Comonómeros que pueden usarse de modo especialmente ventajoso, según la presente invención, para formar prepolímeros funcionalizados son - sin pretender que esta enumeración sea completa - metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo, alilglicidiléter, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, metacrilamida, acrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-metilolacrilamida, alcohol vinílico, 2-hidroxietilviniléter, 3-hidroxipropilviniléter, 4-hidroxibutilviniléter, anhídrido maleico, anhídrido itacónico.

La relación molar de, al menos, dos tipos diferentes de segmentos funcionales se puede regular, según la presente invención, mediante la relación de uso de, al menos, dos partes reactivas que contengan como mínimo dichos dos segmentos funcionales distintos y/o mediante el número de, al menos, dos segmentos funcionales distintos incorporados en cada una de las partes reactivas. Según la presente invención se pueden usar al menos dos tipos distintos de segmentos funcionales. Estos dos tipos, como mínimo, de segmentos funcionales capaces de acoplarse entre sí conforme a la presente invención se emplean en relación molar 1:100 hasta 100:1, preferiblemente 1:10 hasta 10:1, sobre todo 1:5 bis 5:1. Por lo tanto el uso estequiométrico también forma parte de la presente invención. Si se usan más de dos tipos de segmentos funcionales capaces de acoplarse entre sí, cada uno de ellos se puede emplear 100 veces en exceso hasta 100 veces en defecto, preferiblemente 10 veces en exceso hasta 10 veces en defecto, sobre todo 5 veces en exceso hasta 5 veces en defecto respecto a cualquier otro tipo de segmento funcional.

ES 2 341 117 T3

Según una forma de ejecución preferida de la presente invención la elección del tipo de segmentos funcionales y del tipo y cantidad de catalizadores e iniciadores opcionalmente utilizables, y también de la temperatura de proceso, produce una reactividad determinada de la mezcla de componentes, que va acompañada de un aumento de viscosidad a medida que transcurre la reacción. En el momento de efectuar el recubrimiento la viscosidad de la mezcla de componentes debe ser suficientemente baja para que aún sea aplicable. Para una combinación establecida de tipo de segmentos funcionales, tipo y cantidad de catalizadores e iniciadores de uso opcional y temperatura de proceso determina el tiempo de permanencia del sistema de componentes, es decir, el tiempo en que un elemento volumétrico de la mezcla de componentes aún puede aplicarse, desde el inicio de la mezcla hasta el momento de llevar a cabo el recubrimiento en la planta de proceso. El tiempo de permanencia puede variarse mediante el aporte de masa, el caudal y la velocidad de recubrimiento. Una combinación del tipo de segmentos funcionales y del tipo y cantidad de catalizadores e iniciadores opcionalmente utilizables es conforme a la presente invención cuando, al menos a una temperatura de proceso según la presente invención, aguanta un tiempo de permanencia de un día, preferiblemente de una hora, con mayor preferencia de diez minutos, y todavía es aplicable.

15 *Proceso de recubrimiento sin disolventes*

La transformación de la masa autoadhesiva de la presente invención, preferiblemente sin disolventes, comprende según la presente invención el almacenamiento separado de los componentes individuales de partida, su transporte y su mezcla, la aplicación de la mezcla de los componentes de partida, el postratamiento de la masa autoadhesiva aplicada, la laminación opcional de otros soportes - también opcionalmente de soportes recubiertos, láminas y papeles separadores, así como el devanado del producto autoadhesivo elaborado.

Las masas autoadhesivas según la presente invención se preparan sin disolvente en un proceso reactivo de varios componentes, preferentemente en un proceso reactivo de dos componentes. Cuando uno de los componentes empleados consta de más de una parte, este componente se homogeniza en un dispersor comercial evacuable, antes de mezclarlo con al menos otro componente. Haciendo vacío se obtienen mezclas sin burbujas. Los componentes homogenizados se disponen a continuación para el proceso de mezcla y recubrimiento. La mezcla de al menos los dos componentes se lleva a cabo en un tiempo inferior a un día, preferiblemente inferior a una hora, sobre todo inferior a diez minutos, antes de aplicarla con un equipo mezclador y dosificador de varios componentes, preferiblemente con un equipo mezclador y dosificador de dos componentes provisto de un sistema de mezcla dinámico. En "Adhäsion - Kleben & Dichten" [Adhesión - Pegar y sellar], 2002, número 10, página 29 y sigtes., por ejemplo, se encuentra un resumen de equipos dosificadores utilizables. La presente invención no se limita sin embargo a los equipos allí relacionados.

Los componentes se pueden conducir al equipo dosificador y mezclador desde bidones u otros recipientes, pero también mediante un proceso continuo. Para este caso es adecuada la conexión directa del sistema dosificador y mezclador a una extrusora de concentración, siempre que aún haya que extraer disolvente de algún componente.

La temperatura del proceso se rige por los grupos reactivos escogidos según la presente invención y otras partes opcionalmente utilizables que influyen en la reacción entre las partes reactivas, y por los datos resultantes de tiempo de permanencia entre el inicio de la mezcla y su aplicación. La presente invención contempla el funcionamiento del equipo a unas temperaturas de proceso comprendidas entre -20°C y $+100^{\circ}\text{C}$, preferiblemente entre 0°C y $+60^{\circ}\text{C}$, sobre todo entre $+20^{\circ}\text{C}$ y $+35^{\circ}\text{C}$. La temperatura se puede mantener a un nivel constante durante todo el proceso, hasta el recubrimiento, o bien adquirir diferentes niveles en distintos segmentos del mismo. Así, por ejemplo, en el proceso de la presente invención la temperatura de los recipientes de almacenamiento de los componentes empleados está básicamente desacoplada de la temperatura de los elementos de transporte y de las tuberías, del mezclador y de la unidad de recubrimiento.

Según la presente invención el recubrimiento puede aplicarse por el método de rasqueta, boquilla-rasqueta, boquilla-rodillo, boquilla extrusora, boquilla de colada y cortina. La presente invención también incluye otros sistemas de aplicación como calandrado, impresión, serigrafía, rodillo anilox, inyección y proyección. Para alimentar el grupo de recubrimiento de la presente invención, entre éste y el equipo dosificador y mezclador puede intercalarse opcionalmente un dispositivo transportador y/o mezclador, p.ej. una extrusora de husillo único o doble. La extrusora de uso facultativo puede calentarse por separado. La extrusora de doble husillo sirve para aquellos casos de la presente invención en que se deben incorporar otros ingredientes a la mezcla de componentes, en concreto partes sólidas como, por ejemplo, cargas.

Tras el recubrimiento y antes del devanado la masa autoadhesiva puede conducirse opcionalmente a través de un canal, donde el material recubierto es sometido facultativamente a energía térmica, p.ej. mediante calefacción eléctrica o por radiación IR y/o a radiación actínica, p.ej. radiación UV y/o electrónica.

Productos autoadhesivos según la presente invención

El sistema de masa autoadhesiva según la presente invención permite elaborar diversos productos autoadhesivos, como en concreto cintas y láminas autoadhesivas, mediante el proceso de transformación y recubrimiento de la presente invención. En la figura 4 se representan formas de productos autoadhesivos según la presente invención, tomando como ejemplo las cintas autoadhesivas. Cada una de las capas de las formas de los productos autoadhesivos según la presente invención puede estar facultativamente espumada.

ES 2 341 117 T3

En el caso más sencillo una cinta autoadhesiva según la presente invención consta de una capa única de la masa autoadhesiva (estructura 1). La estructura 1 puede ir cubierta opcionalmente con lámina o papel separador por una o ambas caras. El espesor de capa de la masa autoadhesiva es de $1\ \mu\text{m}$ a $2000\ \mu\text{m}$, preferiblemente de $5\ \mu\text{m}$ a $1000\ \mu\text{m}$.

La masa autoadhesiva también puede ir sobre un soporte, en concreto sobre una lámina o sobre un papel (estructura 2). La cara del soporte adyacente a la masa autoadhesiva puede estar pretratada según el estado técnico, a fin, por ejemplo, de mejorar el anclaje de la masa autoadhesiva. La cara puede ir provista también de una capa funcional que, por ejemplo, puede servir como barrera. El dorso del soporte puede estar pretratado según el estado técnico, para lograr, por ejemplo, un efecto de separación. Además el dorso del soporte puede estar impreso. La masa autoadhesiva puede ir opcionalmente cubierta con lámina o papel separador. La masa autoadhesiva tiene un espesor comprendido entre $1\ \mu\text{m}$ y $2000\ \mu\text{m}$, preferiblemente entre $5\ \mu\text{m}$ y $1000\ \mu\text{m}$.

La estructura 3 es una tira autoadhesiva de doble cara que lleva una lámina, un papel o una espuma soporte como capa central. Para la capa superior e inferior de la estructura 3 se usan masas autoadhesivas de igual o distinto tipo y/o de igual o distinto espesor de capa. El soporte puede estar pretratado según el estado técnico en una o ambas caras, a fin de mejorar, por ejemplo, el anclaje de la masa autoadhesiva. Además una o ambas caras pueden ir provistas de una capa funcional que, por ejemplo, puede servir como barrera. Las capas de masa autoadhesiva pueden estar opcionalmente cubiertas con papeles separadores o láminas separadoras. Las capas de masa autoadhesiva tienen, independientemente entre sí, espesores comprendidos entre $1\ \mu\text{m}$ y $2000\ \mu\text{m}$, preferiblemente entre $5\ \mu\text{m}$ y $1000\ \mu\text{m}$.

La estructura 4 es una variante de la presente invención de la cinta autoadhesiva de doble cara. Una masa autoadhesiva según la presente invención lleva sobre una cara otra masa autoadhesiva que puede ser de cualquier naturaleza y por lo tanto no tiene por qué ser conforme a la presente invención. La estructura de la cinta autoadhesiva puede estar cubierta con una o dos láminas separadoras o papeles separadores. Las capas de masa autoadhesiva tienen, independientemente entre sí, espesores comprendidos entre $1\ \mu\text{m}$ y $2000\ \mu\text{m}$, preferiblemente entre $5\ \mu\text{m}$ y $1000\ \mu\text{m}$.

Como en la estructura 4 la estructura 5 también corresponde a una cinta autoadhesiva de doble cara que lleva una masa autoadhesiva según la presente invención y otra cualquiera. Sin embargo en la estructura 5 ambas capas de masa autoadhesiva van separadas por un soporte, una lámina separadora, un papel separador o una espuma separadora. El soporte puede estar pretratado según el estado técnico en una o ambas caras, a fin de mejorar, por ejemplo, el anclaje de la masa autoadhesiva. Además una o ambas caras pueden ir provistas de una capa funcional que, por ejemplo, puede servir de barrera. Las capas de masa autoadhesiva pueden estar cubiertas opcionalmente con papeles separadores o láminas separadoras. Las capas de masa autoadhesiva tienen, independientemente entre sí, espesores comprendidos entre $1\ \mu\text{m}$ y $2000\ \mu\text{m}$, preferiblemente entre $5\ \mu\text{m}$ y $1000\ \mu\text{m}$.

La cinta autoadhesiva de la presente invención según la estructura 6 lleva una capa de material de la presente invención como capa central, que puede ir provista por ambas caras con cualquier masa autoadhesiva de igual o distinto tipo. Una o ambas caras de la capa central pueden ir provistas de una capa funcional que, por ejemplo, puede servir de barrera. En las capas externas de masa autoadhesiva no es necesario usar ninguna masa autoadhesiva de la presente invención. Las capas externas de masa autoadhesiva pueden estar cubiertas opcionalmente con papeles separadores o láminas separadoras. Las capas externas de masa autoadhesiva tienen independientemente entre sí espesores comprendidos entre $1\ \mu\text{m}$ y $2000\ \mu\text{m}$, preferiblemente entre $5\ \mu\text{m}$ y $1000\ \mu\text{m}$. El espesor de la capa central está comprendido entre $1\ \mu\text{m}$ y $2000\ \mu\text{m}$, preferiblemente entre $5\ \mu\text{m}$ y $1000\ \mu\text{m}$.

La presente invención se explica seguidamente con mayor detalle mediante un ejemplo.

Métodos de ensayo

Cromatografía de gel (ensayo A)

El peso molecular medio M_w y la polidispersión D se determinaron por cromatografía de gel. Como eluyente se usó THF con 0,1% en volumen de ácido trifluoroacético. La medición se efectuó a 23°C . Como precolumna se usó PSS-SDV, $10\ \mu$, $10^3\ \text{\AA}$, DI 8,0 mm x 50 mm. Para la separación se usó la combinación de columnas PSS-SDV, $10\ \mu$, lineal, con DI 8,0 mm x 300 mm. La concentración de la muestra fue de $1\ \text{g/l}$, el caudal de $0,5\ \text{ml}$ por minuto. Se midió contra patrones de poliestireno.

Determinación de la viscosidad de fusión (ensayo B)

Como viscosidad de fusión se toma la viscosidad compleja de corte cero a $+60^\circ\text{C}$ obtenida a partir de mediciones visco-elásticas lineales y por extrapolación a velocidad de corte cero. Para la determinación se empleó un aparato RDA2 de la firma Rheometrics, con geometría placa-placa y cizallamiento oscilatorio. El diámetro de placa era de 25 mm y la deformación del 1%. Se midió variando la frecuencia/temperatura, con un preajuste de temperatura a incrementos de 5 K en un intervalo de -60°C hasta $+200^\circ\text{C}$, y una prueba de frecuencia desde $0,1\ \text{rad/s}$ hasta $100\ \text{rad/s}$ para cada temperatura.

ES 2 341 117 T3

Determinación del módulo "plateau" (ensayo C)

5 El módulo "plateau" se determinó por el mismo principio de medición que la viscosidad de fusión (ensayo B) pero aplicado a muestras reticuladas. Como módulo "plateau" se usa el valor del módulo de almacenamiento a 1 rad/s y 25°C.

Determinación de la temperatura de transición vítrea dinámica (ensayo D)

10 La temperatura de transición vítrea dinámica se midió por el mismo método que la viscosidad de fusión (ensayo B). Como temperatura de transición vítrea dinámica se registra la temperatura a la cual el módulo de pérdida presenta un máximo de la curva de temperatura a 1 rad/s.

Determinación del contenido de gel (ensayo E)

15 Las muestras de masa autoadhesiva exentas de disolvente se introducen en bolsitas de napa de polietileno (napa Tyvek) que se cierran por soldadura. Las partes solubles se extraen con tolueno durante tres días, renovando cada día el disolvente. El valor de gel se calcula como porcentaje en peso de polímero no extraído, a partir de la diferencia de peso de la muestra antes y después de la extracción.

20 Fuerza de adherencia (ensayo F)

25 El ensayo de despegado (fuerza de adherencia) se realizó conforme a la norma PSTC-1. Sobre una lámina de PET de 25 mm de espesor se aplica una capa de masa autoadhesiva de 50 mm de espesor. Sobre una placa de acero lijada se pega una tira de 2 cm de esta muestra, apretando cinco veces con un rodillo de 5 kg en doble pasada. Se fija la placa y el extremo libre de la tira autoadhesiva se arranca con una máquina de ensayos de tracción bajo un ángulo de despegado de 180° y a una velocidad de 300 mm/min.

Tiempos de resistencia al cizallamiento

30 El ensayo se realizó conforme a la norma PSTC-7. Sobre una lámina de PET de 25 mm de espesor se aplica una capa de masa autoadhesiva de 50 mm de espesor. Una tira de 1,3 cm de anchura de esta muestra se pega sobre una plaquita de acero pulida a lo largo de 2 cm, apretando dos veces con un rodillo de 2 kg en doble pasada. Las plaquitas se equilibran durante 30 minutos en las condiciones del ensayo (de temperatura y humedad del aire), pero sin carga. Después se cuelga el peso de prueba, con lo cual se crea un esfuerzo de cizallamiento paralelo a la superficie del pegado, y se mide el tiempo que tarda en fallar la unión. Si se llega a un tiempo de resistencia de 10.000 minutos, el ensayo se interrumpe antes de que falle la adherencia.

Ejemplo

40

TABLA 2

45

Vazo 67 [®]	DuPont
Vestanat IPDI [®]	Hüls
Coscat 83 [®]	C.H. Erbslöh

50

Todos los monómeros y disolventes empleados son de calidad técnica.

55 Preparación de un regulador para la polimerización radicalaria controlada

Se preparó tritocarbonato de dibencilo según una receta que se halla en Synth. Commun., 1988, 18, 1531, partiendo de bromuro de bencilo, disulfuro de carbono e hidróxido sódico.

60

Ejemplo: como *componente A* se eligió un copolímero estadístico del tipo A2 formado por acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-butilo y metacrilato de 2-etilhexilo. El *componente B* constaba de isoforondiisocianato (Vestanat IPDI[®]), de un sistema del tipo B5, y de un catalizador (Coscat 83[®]) promotor de una reacción térmica de los grupos hidroxilo con los grupos isocianato.

65

Preparación e caracterización del componente A: en un reactor corriente de acero de 2l para polimerizaciones radicalarias se introdujeron bajo atmósfera de nitrógeno 285 g de acrilato de 2-etilhexilo, 285 g de acrilato de n-butilo, 30 g de metacrilato de 2-etilhexilo, 400 g de acetona y 15,3 g de tritocarbonato de dibencilo. El reactor se calentó a

ES 2 341 117 T3

58°C de temperatura interior y la mezcla de monómeros se inició con 0,1 g de Vazo 67[®] (DuPont). A las 4 horas y 40 minutos se reinició con 0,1 g de Vazo 67[®]. En este instante la temperatura fue de 67°C. Después de 24,5 horas se enfrió el reactor y se descargó la solución del polímero. El producto se liberó de disolvente en estufa de vacío. Por GPC (ensayo A) se halló un $M_w = 18.000$ g/mol para una polidispersión de 1,23. Las mediciones reológicas (ensayo B) dieron a 60°C una viscosidad de corte cero del producto fundido $\eta = 9$ Pa·s. La temperatura de transición vítrea dinámica (ensayo D) del componente A dio un resultado de -45°C.

Mezcla de los componentes y recubrimiento: se mezclaron a 25°C 50 g del componente A y 2,44 g del componente B, formado por 2,28 g de Vestanat IPDI[®] y 0,16 g de Coscat 83[®]. Se obtuvo una mezcla homogénea cizallada a aprox. 5 1/s durante 2 minutos y a continuación se aplicó esta mezcla sobre papel separador siliconado, usando una rasqueta. El gramaje de masa aplicada fue de 50 g/m². A las 3 horas se tomaron muestras (cintas autoadhesivas de doble cara) y se sometieron a los ensayos C, D y E. Una parte del material se transfirió por laminación a una hoja de PET de 25 mm de espesor. Muestras de este material (cintas autoadhesivas de una sola cara) se sometieron a los ensayos F y G.

15 *Propiedades del producto*

Con un contenido de gel (ensayo E) del 82%, las muestras dieron una fuerza de adherencia (ensayo F) sobre acero de 0,4 N/cm. Los tiempos de resistencia al cizallamiento (ensayo G) fueron > 10.000 minutos para una carga de 1 kg a 23°C. En el ensayo C se obtuvo un módulo “plateau” de 105 Pa. La temperatura de transición vítrea dinámica (ensayo D) dio -30°C para 1 rad/s.

El ejemplo demuestra que el método de la presente invención permite elaborar masas autoadhesivas y cintas autoadhesivas producidas a partir de aquellas, empleando una combinación según la presente invención de componentes conforme a la misma. Escogiendo adecuadamente el número y la composición de los componentes a emplear pueden conseguirse unas masas autoadhesivas resistentes al cizallamiento, que además tienen una viscosidad de fusión convenientemente baja para el proceso de recubrimiento.

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para preparar una masa autoadhesiva formada por acoplamiento de al menos una parte reactiva, incluida en al menos un componente, con al menos otra parte reactiva, incluida en al menos otro componente, de modo que
- dicha parte reactiva que contiene respectivamente, como mínimo, cada uno de dichos componentes tiene al menos dos grupos funcionales;
 - 10 - al menos una parte reactiva de al menos uno de los componentes empleados es un copolímero de acrilato funcionalizado con un peso medio de su distribución de masas molares comprendido entre 5.000 g/mol y 200.000 g/mol, preferiblemente entre 10.000 g/mol y 100.000 g/mol, el cual está formado a partir de al menos un tipo de monómero no funcionalizado y al menos un tipo de monómero funcionalizado, en el cual los dos grupos funcionales mínimos están introducidos mediante el tipo de monómero funcionalizado incorporado al polímero; y
 - 15 - los componentes para preparar la masa autoadhesiva se procesan sin disolventes.
- 20 2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la masa autoadhesiva se forma por acoplamiento de al menos una parte reactiva de al menos un componente con al menos otra parte reactiva de al menos otro componente, de modo que el acoplamiento de al menos dos partes reactivas comienza al mezclar los dos componentes, como mínimo, que contienen estas partes reactivas.
- 25 3. Método según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la masa autoadhesiva se forma por acoplamiento de al menos una parte reactiva de al menos un componente con al menos otra parte reactiva de al menos otro componente, de modo que el acoplamiento de las partes reactivas se inicia por radiación actínica después de aplicar la mezcla de componentes.
- 30 4. Método según una o varias de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la temperatura de proceso está comprendida entre -20°C y +100°C.
5. Método según la reivindicación 4, **caracterizado** porque la temperatura de proceso está comprendida entre 0°C y +60°C.
- 35 6. Método según la reivindicación 5 **caracterizado** porque la temperatura de proceso está comprendida entre 20°C y +35°C.
- 40 7. Método según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la masa autoadhesiva está formada por dos componentes.
8. Método según una o varias de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque todos los componentes empleados tienen en estado fundido a +60°C una viscosidad de corte cero inferior a 10 kPa·s, preferiblemente inferior a 1 kPa·s, con mayor preferencia inferior a 0,1 kPa·s.
- 45 9. Método según una o varias de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque al menos un componente en estado fundido tiene a +60°C una viscosidad de corte cero superior a 1 kPa·s.
10. Método según una o varias de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque al menos un componente contiene como mínimo un tipo de ingrediente reactivo en una proporción de al menos 20%, que está más del 80% difuncionalizado, y el tipo de funcionalidad se escoge de manera que en la mezcla reaccione espontáneamente o pueda hacerse reaccionar con al menos un tipo de funcionalidad contenido en al menos un tipo de ingrediente reactivo de al menos otro componente.
- 50 11. Método según la reivindicación 10, **caracterizado** porque al menos una parte reactiva de al menos un componente lleva como mínimo tres grupos funcionales.
- 55 12. Método según la reivindicación 10 u 11, **caracterizado** porque el tipo de funcionalidad de al menos una primera clase de los ingredientes reactivos empleados en al menos dos componentes mezclados entre sí está constituida de modo que con al menos otro tipo de funcionalidad de al menos una segunda parte de ingredientes reactivos se desarrolle espontáneamente o mediante aditivos activadores, como catalizadores, agentes de acoplamiento o iniciadores, y/o por acción de la temperatura y/o de radiación actínica, una reacción química que produzca un acoplamiento covalente entre al menos un primer tipo y al menos un segundo tipo de ingrediente reactivo.
- 60 13. Método según la reivindicación 10 u 11, **caracterizado** porque el tipo de funcionalidad de al menos una primera clase de los ingredientes reactivos empleados en al menos dos componentes mezclados entre sí está constituida de modo que con al menos otro tipo de funcionalidad de al menos una segunda parte de ingredientes reactivos se forme de manera espontánea o mediante aditivos activadores, como catalizadores, agentes de acoplamiento o iniciadores, y/o
- 65

por acción de la temperatura y/o de radiación actínica, uno o más enlaces por puente de hidrógeno, preferiblemente multidentados, sobre todo según el principio llave/cerradura, que produzcan un acoplamiento entre al menos un primer tipo y al menos un segundo tipo de ingrediente reactivo.

5 14. Método según la reivindicación 10 u 11, **caracterizado** porque el tipo de funcionalidad de al menos una primera clase de los ingredientes reactivos empleados en al menos dos componentes mezclados entre sí está constituida de modo que con al menos otro tipo de funcionalidad de al menos una segunda parte de ingredientes reactivos se forme de manera espontánea o mediante aditivos activadores, como catalizadores, agentes de acoplamiento o iniciadores, y/o por acción de la temperatura y/o de radiación actínica, uno o más enlaces coordinados, sobre todo según el principio llave/cerradura, que generen un acoplamiento entre al menos un primer tipo y al menos un segundo tipo de ingrediente reactivo.

15 15. Método según la reivindicación 14, **caracterizado** porque el tipo de funcionalidad de al menos una primera clase de los ingredientes reactivos usados en al menos un componente está constituida de modo que se forme un enlace coordinado con al menos un átomo, ion o complejo metálico - como al menos otra parte reactiva de otro componente - en forma de complejo, en concreto de tipo quelato, que genere un acoplamiento no covalente de las partes reactivas.

20 16. Método según una o varias de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque al menos un componente contiene, como al menos un tipo de parte reactiva, un polímero lineal, ramificado, injertado o en forma de estrella que está formado a partir de al menos un tipo de monómero no funcionalizado y está funcionalizado, como mínimo, en dos puntos de la macromolécula.

25 17. Método según una o varias de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque al menos un componente contiene, como al menos un tipo de parte reactiva, un copolímero lineal, ramificado, injertado o en forma de estrella que está formado a partir de al menos un tipo de monómero no funcionalizado y al menos un tipo de monómero funcionalizado, y que está funcionalizado, como mínimo, en dos puntos de la macromolécula, estando como mínimo las dos funcionalidades incorporadas preferiblemente a través de la polimerización estadística de los comonómeros funcionalizados.

30 18. Método según una o varias de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque al menos un componente contiene, como al menos un tipo de parte reactiva, un copolímero en bloque lineal, ramificado, injertado o en forma de estrella que está formado a partir de al menos dos bloques poliméricos distintos, constituidos respectivamente a partir de al menos un tipo de monómero no funcionalizado, y que está funcionalizado, como mínimo, en dos puntos de la macromolécula.

35 19. Método según una o varias de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque al menos un componente contiene, como al menos un tipo de parte reactiva, un copolímero en bloque lineal, ramificado, injertado o en forma de estrella que está formado a partir de al menos dos bloques poliméricos distintos, de modo que un primer bloque polimérico está formado como copolímero en bloque preparado a partir de al menos un tipo de monómero no funcionalizado y de al menos un tipo de monómero funcionalizado, y va funcionalizado como mínimo en dos puntos de la macromolécula, estando como mínimo las dos funcionalidades incorporadas preferiblemente en al menos un copolímero en bloque a través de la polimerización estadística de los comonómeros funcionalizados.

45 20. Método según la reivindicación 16, **caracterizado** porque se puede usar uno o más de los siguientes sistemas: poliéteres como p.ej. polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrahidrofurano, polidienos como p.ej. polibutadieno o poli-isopreno, polidienos hidrogenados como p.ej. polietilenbutileno o polietilenpropileno, poliésteres como p.ej. poli-etilentereftalato, poli(butandiol-adipato) o poli(hexandiol-adipato), policarbonato, policaprolactona, polímeros de monómeros vinílicos aromáticos como p.ej. poliestireno o poli- α -metilestireno, polialquilviniléter, poli(acetato de vinilo), polímeros de ésteres α,β -insaturados como p.ej. poli(acrilato de isooctilo), poli(acrilato de n-butilo) o polimetacrilato de metilo, o copolímeros de acrilatos y/o metacrilatos no funcionalizados.

21. Método según la reivindicación 17, **caracterizado** porque pueden usarse copolímeros basados en una mezcla de compuestos vinílicos y/o ésteres α,β -insaturados, de modo que

- 55 (a) la estructura de los monómeros no funcionalizados empleados para la copolimerización de los copolímeros viene dada por $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)(\text{COOR}^2)$, donde $\text{R}^1 = \text{H}$ o CH_3 y $\text{R}^2 = \text{H}$ o un radical de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, de 1 hasta 30, sobre todo 4 hasta 18 átomos de carbono;
- 60 (b) la estructura de los monómeros funcionalizados empleados para la copolimerización de los copolímeros viene dada por $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)(\text{COOR}^2)$, donde $\text{R}^1 = \text{H}$ o CH_3 y $\text{R}^2 = \text{H}$ o un radical de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, de 1 hasta 30, sobre todo 4 hasta 18 átomos de carbono, que lleva al menos un tipo de funcionalización; y
- 65 (c) el contenido de monómeros funcionalizados respecto a la cantidad total de monómeros que forman el copolímero es de hasta un 20%, preferiblemente hasta un 10%, sobre todo hasta un 5%.

ES 2 341 117 T3

22. Método según la reivindicación 18, **caracterizado** porque en los bloques poliméricos se puede emplear uno o más de los siguientes sistemas: poliéteres como p.ej. polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrahidrofurano, polidienos como p.ej. polibutadieno o poliisopreno, polidienos hidrogenados como p.ej. polietilenbutileno o polietilenpropileno, poli-ésteres como p.ej. polietilentereftalato, poli(butandiol-adipato) o poli(hexandiol-adipato), policarbonato, policaprolactona, polímeros de monómeros vinílicos aromáticos como p.ej. poliestireno o poli- α -metilestireno, polialquilvinil-éter, poli(acetato de vinilo), polímeros de ésteres α,β -insaturados como p.ej. poli(acrilato de isooctilo), poli-(acrilato de n-butilo) o polimetacrilato de metilo, o copolímeros de acrilatos y/o metacrilatos no funcionalizados.

23. Método según la reivindicación 19, **caracterizado** porque al menos un bloque polimérico está basado en una mezcla de compuestos vinílicos y/o ésteres α,β -insaturados, de modo que

- (a) la estructura de los monómeros no funcionalizados empleados para la copolimerización de los copolímeros viene dada por $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)(\text{COOR}^2)$, donde $\text{R}^1 = \text{H}$ o CH_3 y $\text{R}^2 = \text{H}$ o un radical de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, de 1 hasta 30, sobre todo 4 hasta 18 átomos de carbono;
- (b) la estructura de los monómeros funcionalizados empleados para la copolimerización de los copolímeros viene dada por $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)(\text{COOR}^2)$, donde $\text{R}^1 = \text{H}$ o CH_3 y $\text{R}^2 = \text{H}$ o un radical de hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico, saturado o insaturado, de 1 hasta 30, sobre todo 4 hasta 18 átomos de carbono, que lleva al menos un tipo de funcionalización; y
- (c) el contenido de monómeros funcionalizados respecto a la cantidad total de monómeros que forman el copolímero es de hasta un 20%, preferiblemente hasta un 10%, sobre todo hasta un 5%.

24. Método según una o varias de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque, además de al menos un primer componente que lleva como mínimo una parte reactiva, se usa al menos un segundo componente que contiene como mínimo otro tipo de parte reactiva con más del 80%, preferiblemente más del 90%, de difuncionalización o mayor funcionalización, y el tipo de funcionalización está constituido para que, una vez mezclados los dos componentes, reaccione espontáneamente o se haga reaccionar con al menos un tipo de funcionalización de al menos una parte reactiva contenida en al menos un primer componente.

25. Método según la reivindicación 24, **caracterizado** porque al menos un segundo componente lleva, como al menos un tipo de parte reactiva, un polímero lineal, ramificado, injertado o en forma de estrella que está formado a partir de al menos un tipo de monómero no funcionalizado y está funcionalizado como mínimo en dos puntos de la macromolécula.

26. Método según la reivindicación 24, **caracterizado** porque al menos un segundo componente lleva, como al menos un tipo de parte reactiva, un copolímero lineal, ramificado, injertado o en forma de estrella que está formado a partir de al menos un tipo de monómero no funcionalizado y de al menos un tipo de monómero funcionalizado, y que está funcionalizado, como mínimo, en dos puntos de la macromolécula, estando como mínimo las dos funcionalidades incorporadas preferiblemente a través de la polimerización estadística de los comonómeros funcionalizados.

27. Método según la reivindicación 24, **caracterizado** porque al menos un segundo componente lleva, como al menos un tipo de parte reactiva, un copolímero en bloque lineal, ramificado, injertado o en forma de estrella, constituido a partir de al menos dos bloques poliméricos distintos formados respectivamente por al menos un tipo de monómero no funcionalizado, que va funcionalizado como mínimo en dos puntos de la macromolécula.

28. Método según la reivindicación 24, **caracterizado** porque al menos un segundo componente lleva, como al menos un tipo de parte reactiva, un copolímero en bloque lineal, ramificado, injertado o en forma de estrella, constituido a partir de al menos dos bloques poliméricos distintos, de manera que un primer bloque polimérico está formado como copolímero en bloque preparado a partir de al menos un tipo de monómero no funcionalizado y de al menos un tipo de monómero funcionalizado, y está funcionalizado como mínimo en dos puntos de la macromolécula, estando como mínimo las dos funcionalidades incorporadas preferiblemente en al menos un copolímero en bloque a través de la polimerización estadística de los comonómeros funcionalizados.

29. Método según una o varias de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque al menos una parte reactiva de al menos un componente es una sustancia de bajo peso molecular funcionalizada cuya masa molar es inferior a 5.000 g/mol, preferiblemente inferior a 2.500 g/mol, sobre todo inferior a 1.000 g/mol, cuyo grado de funcionalización es como mínimo de dos, cuyo número de moléculas con este tipo de funcionalización es mayor del 80%, preferiblemente mayor del 90%, y cuyo tipo de funcionalización está constituido para que, una vez mezclados los dos componentes, reaccione espontáneamente o se pueda hacer reaccionar con al menos un tipo de funcionalización de al menos una parte reactiva contenida en al menos otro componente.

30. Masa autoadhesiva que puede obtenerse mediante el método según una o varias de las reivindicaciones precedentes.

ES 2 341 117 T3

31. Masa autoadhesiva según la reivindicación 30, **caracterizada** porque al menos contiene un polímero no funcionalizado o monofuncionalizado de estructura lineal, ramificada, injertada o en forma de estrella, de tal manera que el, como mínimo, polímero no funcionalizado o monofuncionalizado es un homopolímero, un copolímero o un copolímero en bloque que contiene cualquier número de bloques homopoliméricos y/o copoliméricos y tiene una masa molar M_w menor de 1.000.000 g/mol, preferiblemente menor de 100.000 g/mol, y una temperatura de reblandecimiento menor de +200°C, preferiblemente menor de +200°C, sobre todo menor de +20°C.

32. Masa autoadhesiva según la reivindicación 30 o 31, **caracterizada** porque al menos uno de sus componentes contiene opcionalmente resinas adhesivas, plastificantes, aditivos reológicos, catalizadores, estabilizadores, compatibilizadores, agentes de acoplamiento, antioxidantes, antioxidantes adicionales, fotoprotectores, ignífugos, pigmentos, colorantes, cargas y/o agentes hinchantes.

33. Masa autoadhesiva según una o más de las reivindicaciones 30 a 32, **caracterizada** porque tras la reacción completa contiene como mínimo una fase cuya temperatura de reblandecimiento está comprendida entre -125°C y +50°C, preferiblemente entre -75°C y +25°C.

34. Masa autoadhesiva según una o más de las reivindicaciones 30 a 33, **caracterizada** porque tras la reacción completa tiene un módulo "plateau" G_N^0 a 1 rad/s que está comprendido entre 1 kPa y 1.000 kPa, preferiblemente entre 25 kPa y 400 kPa, sobre todo entre 50 kPa y 200 kPa.

35. Masa autoadhesiva según una o más de las reivindicaciones 30 a 34, **caracterizada** porque se puede aplicar sin disolventes.

36. Productos autoadhesivos que llevan una masa autoadhesiva según una de las reivindicaciones 30 a 34.

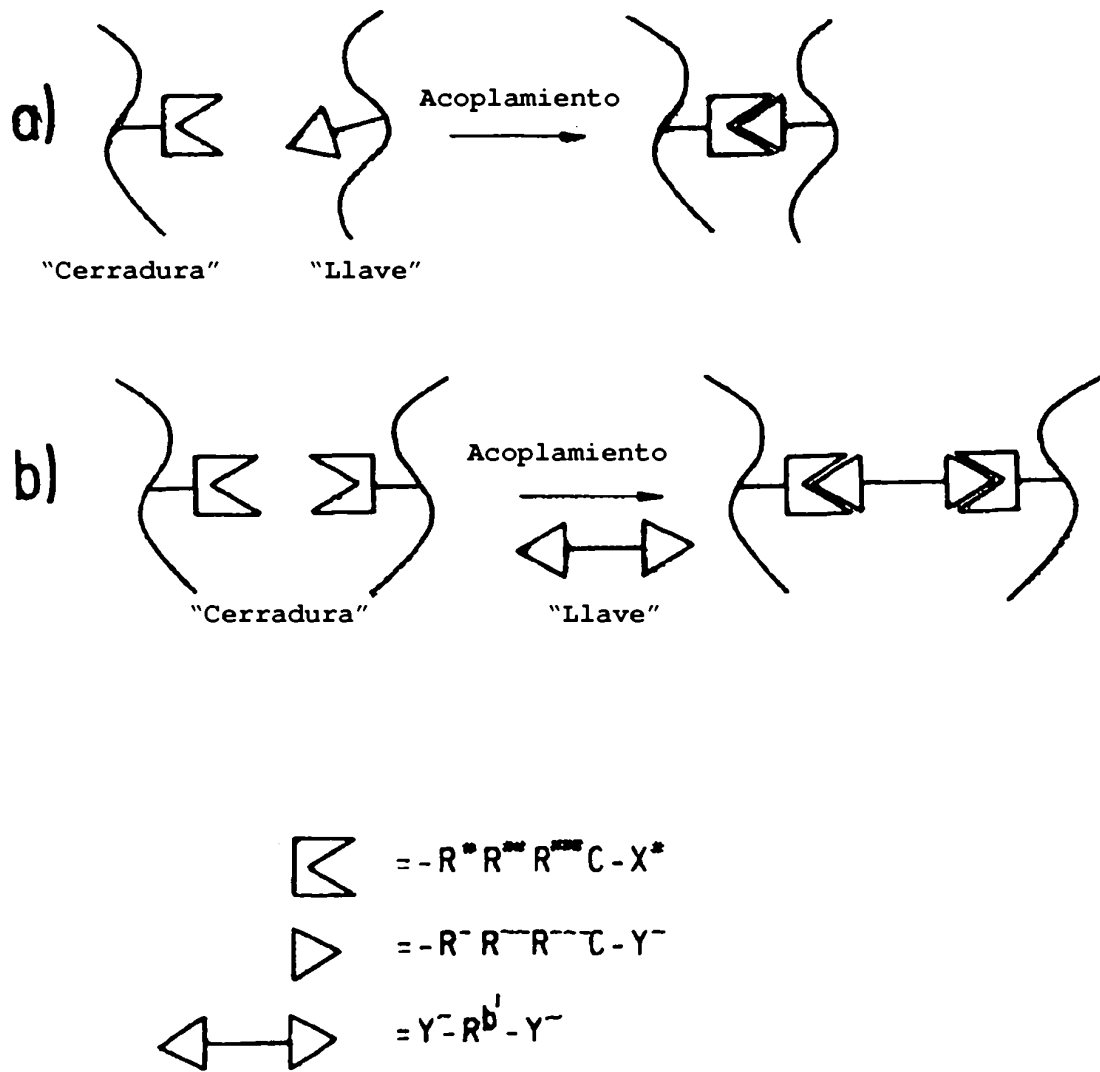


Fig.1

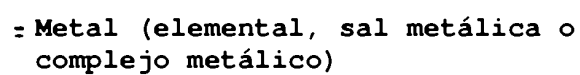
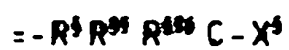
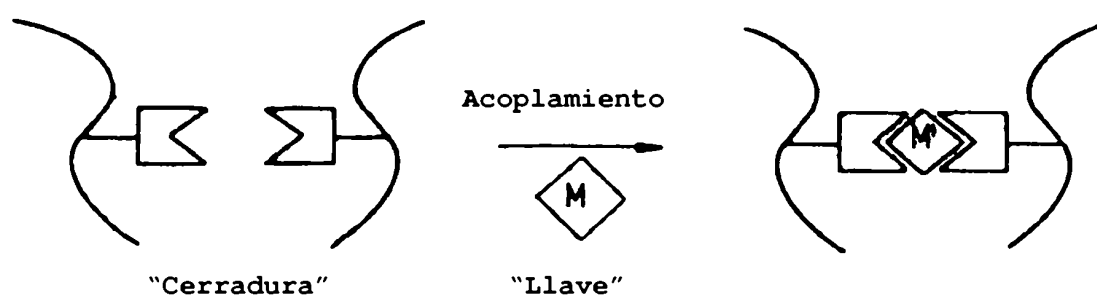


Fig.2

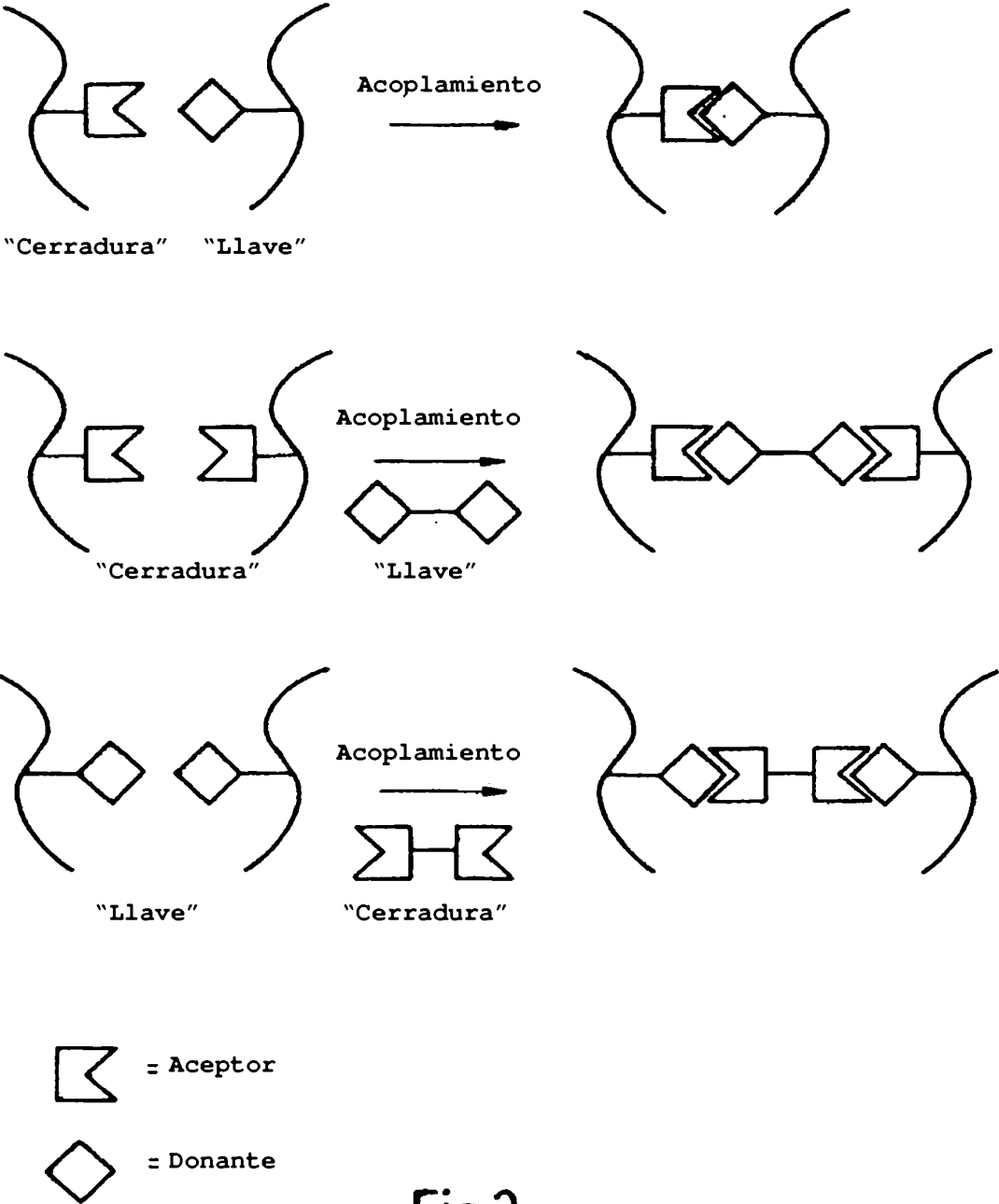


Fig.3

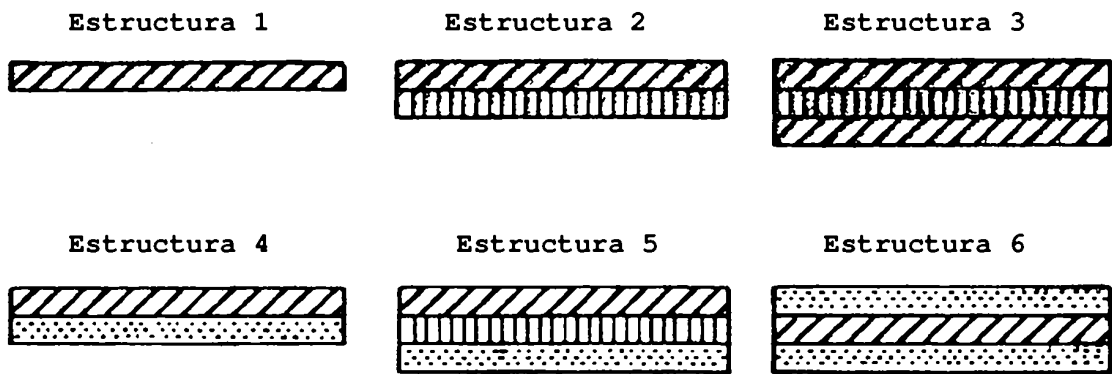


Fig.4