

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 973 429**

51 Int. Cl.:

C08C 19/06 (2006.01)
C08C 19/40 (2006.01)
C08G 59/02 (2006.01)
C08G 59/14 (2006.01)
C08G 59/16 (2006.01)
C08G 59/34 (2006.01)
C08G 63/08 (2006.01)
C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2022** **E 22174781 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2023** **EP 4095164**

54 Título: **Agente adhesivo universal a base de polibutadienos con modificación organofuncional**

30 Prioridad:

27.05.2021 EP 21176162

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.06.2024

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

BLÜM, JANA;
FIEDEL, MICHAEL;
HALBHUBER, ANNETT;
REDEKER, STEFANIE;
SCHUBERT, FRANK y
OTTO, SARAH

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 973 429 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

Agente adhesivo universal a base de polibutadienos con modificación organofuncional

- 5 La presente invención se refiere a un agente adhesivo universal que contiene un compuesto a base de polibutadienos con modificación organofuncional.

10 Las modernas ciencias de materiales siempre ofrecen un número cada vez mayor de materiales compuestos e híbridos, así como nuevas masas de recubrimiento, a medida que transcurso de la innovación sigue acelerándose. De esto se deriva una gran demanda de agentes adherentes innovadores, cuya tarea es desarrollar por una parte una afinidad a estas nuevas superficies y, al mismo tiempo, también una excelente compatibilidad con la matriz de recubrimiento a aplicar para generar de este modo una buena unión adhesiva de los materiales.

15 Los materiales compuestos e híbridos, así como su superficie, fondo, sustrato, se emplean como sinónimos a este respecto.

20 La adherencia tiene lugar predominantemente mediante fuerzas de enlace entre moléculas de la película de barniz, o bien la masa de recubrimiento y el fondo. Si la adherencia no es suficiente, existen diversas posibilidades para procesar o influir sobre esta capa límite. Se puede modificar la superficie del sustrato/fondo mediante pulido, flameado o tratamiento corona, introducir otra capa ("imprimador") entre sustrato y película de barniz o generar la adherencia en la película de barniz mediante adición de resinas adhesivas especiales o promotores de adhesión.

25 Los agentes adhesivos son componentes de la capa de barniz y deben presentar agrupaciones que puedan crear interacciones fuertes con el sustrato y proporcionen paralelamente una buena integración en la matriz de barniz sin influir negativamente sobre otras propiedades técnicas del barniz.

30 Los promotores de adhesión conocidos en el estado de la técnica se pueden clasificar en polímeros funcionalizados y compuestos orgánicos, así como agentes de acoplamiento en un sentido más amplio. Mientras que en el caso de los polímeros funcionalizados, además de polietileno/polipropileno funcionalizado, se deben citar cauchos de estireno-butadieno funcionalizados y resinas orgánicas, en el caso de los compuestos orgánicos funcionalizados se trata esencialmente de compuestos de amina y acrilatos. El grupo de agentes de acoplamiento consiste principalmente en silanos organomodificados, zirconatos y titanatos.

35 A este respecto se utilizan como sinónimos agentes adherentes, agentes adhesivos y promotores de adhesión.

El documento EP3184568A1 describe una formulación de pegamento que contiene uretano-polibutadienos terminados en acrilato, que se pueden producir a partir de la reacción de monoadductos a partir de compuestos olefínicos reactivos, diisocianatos y polibutadienos terminados en hidroxilo.

40 El documento WO 2014/001300 divulga polibutadienos con grupos epoxi terminales, que se emplean como aglutinantes en masas adhesivas para aplicaciones en automóviles.

45 Por el estado de la técnica son conocidos también agentes adhesivos a partir de polibutadienos no modificados. Estos muestran ya una buena capacidad de adhesión, pero tienen el inconveniente de que su compatibilidad no se puede ajustar, o bien solo de manera limitada.

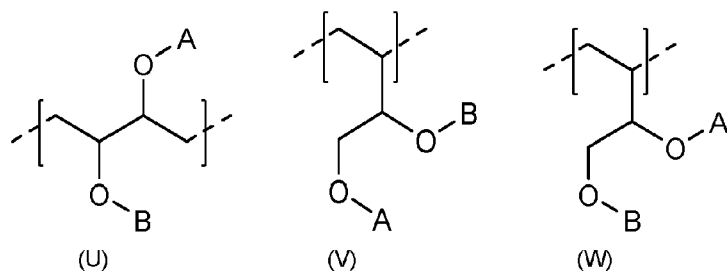
El documento CN104231996A divulga una composición de pegamento a base de un copolímero de poliéter-polibutadieno-(met)acrilato.

50 Por lo tanto, es deseable poner a disposición un agente adhesivo que posibilite una amplia posibilidad de ajuste de la capacidad de adhesión y tolerabilidad, y que supere al menos un inconveniente del estado de la técnica.

55 Por lo tanto, era tarea de la presente invención poner a disposición un agente adhesivo que mostrara una buena adherencia sobre superficies, pero que portara, por así decirlo, una modificación con cuya ayuda fuera posible ajustar la compatibilidad correspondientemente a los fondos.

En este caso, tolerabilidad y compatibilidad se entienden como sinónimo.

60 Por lo tanto, para la solución de esta tarea se propone un agente adhesivo universal que contiene un compuesto a base de polibutadieno con al menos una unidad de repetición seleccionada a partir del grupo constituido por los restos dienlazantes



en donde

5 A

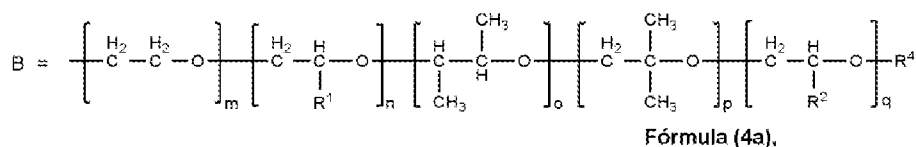
en cada caso independientemente entre sí es un resto orgánico monoenlazante o un resto hidrógeno,

10 preferentemente se selecciona en cada caso, independientemente entre sí, a partir del grupo que consiste en restos hidrocarburo monoenlazantes con 1 a 6 átomos de carbono,

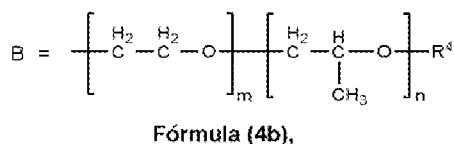
de forma particularmente preferida se selecciona en cada caso, independientemente entre sí, a partir del grupo que consiste en restos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

15 B

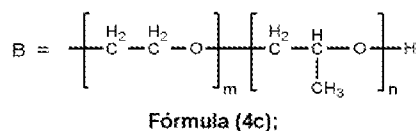
en cada caso se selecciona independientemente entre sí a partir del grupo que consiste en restos de la Fórmula (4a)



20 preferentemente se selecciona en cada caso, independientemente entre sí, a partir del grupo que consiste en restos de la Fórmula (4b),



25 en cada caso se selecciona independientemente entre sí a partir del grupo que consiste en restos de la Fórmula (4c)



30 R¹

se selecciona en cada caso, independientemente entre sí, del grupo que consiste en restos hidrocarburo monoenlazantes con 1 a 16 átomos de carbono,

35 preferentemente en cada caso, independientemente entre sí, es un resto alquilo con 1 a 16 átomos de carbono o un resto fenilo,

40 de forma particularmente preferida en cada caso, independientemente entre sí, es un resto metilo, un resto etilo o un resto fenilo;

R²

es un resto de la fórmula $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}^3$;

R^3

se selecciona en cada caso, independientemente entre sí, del grupo que consiste en restos hidrocarburo monoenlazantes con 3 a 18 átomos de carbono,

preferentemente en cada caso, independientemente entre sí, es un resto alilo, un resto butilo, un resto alquilo con 8 a 15 átomos de carbono o un resto fenilo que puede estar sustituido con restos monoenlazantes seleccionados a partir de restos hidrocarburo con 1 a 4 átomos de carbono;

de forma particularmente preferida es un resto terc-butilfenilo o un resto o-cresilo;

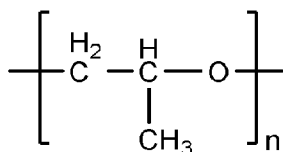
R^4

en cada caso, independientemente entre sí, es un resto orgánico monoenlazante con 1 a 18 átomos de carbono o hidrógeno, preferentemente hidrógeno; y

y

m, n, o, p y q son, en cada caso independientemente entre sí, de 0 a 300, preferentemente de 0 a 200, de forma particularmente preferida de 0 a 100, con la condición de que la suma de m, n, o, p y q sea superior a 1, preferentemente superior a 5, de forma particularmente preferida superior a 10;

el resto B presenta al menos una unidad de repetición según



;

y está incluida concomitantemente cualquier permutación de unidades de repetición en el resto B

Agente adhesivo es también conocido bajo la denominación promotor de adhesión, aditivo adhesivo y/o resina adhesiva.

Los objetos según la invención se describen a continuación a modo de ejemplo, sin que la invención se limite a estos ejemplos de realización. Si en adelante se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, estos no solo comprenderán los intervalos o grupos de compuestos correspondientes que se mencionan explícitamente, sino también todos los subintervalos y subgrupos de compuestos que se obtienen eliminando valores (intervalos) individuales o compuestos. Si en el marco de la presente descripción se citan documentos, su contenido pertenecerá completamente al contenido de la divulgación de la presente invención.

Si en adelante se indican valores medios, se trata de medias numéricas, a menos que se indique lo contrario. Si en adelante se indican valores de medición, parámetros o propiedades del material determinados mediante medición, a menos que se indique lo contrario, se trata de valores de medición, parámetros o propiedades del material medidos a 25 °C y preferentemente a una presión de 101.325 Pa (presión normal).

Si los intervalos numéricos se dan en adelante en la forma "X a Y", en la que X e Y representan los límites del intervalo numérico, esto equivale a indicar "de al menos X a Y inclusive", a menos que se indique lo contrario. Los datos de intervalos incluyen los límites del intervalo X e Y, a menos que se indique lo contrario.

Siempre que las moléculas o fragmentos moleculares tengan uno o más estereocentros o puedan diferenciarse en isómeros debido a simetrías o puedan diferenciarse en isómeros debido otros efectos, tales como, por ejemplo, rotación restringida, todos los isómeros posibles están incluidos en la presente invención.

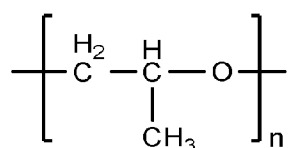
Todas las fórmulas describen compuestos o restos que están constituidos por unidades de repetición, como por ejemplo fragmentos, bloques o unidades monoméricas que se repiten, y pueden presentar una distribución de peso molecular. La frecuencia de las unidades de repetición se indica mediante índices. Los índices utilizados en las

fórmulas deben considerarse valores medios estadísticos (medias numéricas). Los números de índice utilizados y los intervalos de valores de los índices indicados se entienden como valores medios de la posible distribución estadística de las estructuras realmente existentes y/o de sus mezclas. Los diferentes fragmentos, o bien unidades de repetición, de los compuestos descritos en las fórmulas pueden estar distribuidos estadísticamente. Las distribuciones estadísticas están constituidas en bloques con cualquier número de bloques y cualquier secuencia o están sujetas a una distribución aleatoria; también se pueden constituir de forma alterna o también pueden formar un gradiente a lo largo de la cadena, si este existe, en particular también pueden formar todas las formas mixtas, en las que grupos de diferentes distribuciones pueden, dado el caso, sucederse. Las siguientes fórmulas incluyen todas las permutaciones de unidades de repetición. Por lo tanto, si en el marco de la presente invención se describen compuestos, como por ejemplo polibutadienos (A), polibutadienos epoxifuncionales (C), polibutadienos hidroxifuncionales (E), polibutadienos modificados con poliéter (G) o polibutadienos modificados con poliéter (K) que contienen restos poliéter protegidos terminalmente, que pueden presentar varias veces diferentes unidades, estas pueden presentarse desordenadas, por ejemplo distribuidas estadísticamente, u ordenadas en estos compuestos. Los datos sobre el número, o bien la frecuencia relativa de unidades en dichos compuestos debe entenderse como un valor medio (media numérica), promediado con respecto a todos los compuestos correspondientes. Las formas de realización especiales pueden dar lugar a que las distribuciones estadísticas estén limitadas por la forma de realización. Para todas las áreas no afectadas por la restricción, la distribución estadística no cambia.

Sorprendentemente, se determinó que el agente adhesivo presenta un compuesto que no está basado en silicona ventajosamente y además ofrece la posibilidad de ajustar la capacidad de adhesión y la tolerabilidad. Por una parte, se pudo utilizar la diversidad de polibutadieno; por otra parte, mediante combinaciones de determinados poliéteres topológicamente diferentes y su densidad de funcionalidad en el cuerpo base de polibutadieno, se pudo mejorar la tolerabilidad.

Los inventores pudieron determinar además que el agente adhesivo según la invención se adhiere convenientemente sobre diferentes sustratos y además presenta una tolerabilidad mejor que la de un agente adhesivo conocido por el estado de la técnica.

Sorprendentemente, también se determinó que por lo menos un resto B presenta al menos una unidad de repetición según



para obtener tanto un efecto adhesivo satisfactorio como una compatibilidad satisfactoria del agente adhesivo según la invención.

Preferentemente, el agente adhesivo según la invención contiene un compuesto con m, n, o, p y q, en cada caso independientemente entre sí, de 0 a 100, preferentemente de 0 a 70, de forma particularmente preferida de 0 a 50, con la condición de que la suma de m, n, o, p y q sea superior a 1, preferentemente superior a 5, de forma particularmente preferida superior a 10.

El compuesto para el agente adhesivo según la invención presenta preferentemente un peso molecular promedio en número M_n de la parte de polibutadieno de 200 g/mol a 20000 g/mol, preferentemente de 500 g/mol a 10000 g/mol, de forma particularmente preferida de 700 g/mol a 5000 g/mol.

La parte de polibutadieno del compuesto presenta preferentemente 0 % a 80 %, preferiblemente 0 % a 30 %, de forma particularmente preferida 0 % a 10 %, de forma muy particularmente preferida 0 % a 5 % de los dobles enlaces contenidos como dobles enlaces 1,2-vinilo, y 20 % a 100 %, preferentemente 70 % a 100 %, de forma particularmente preferida 90 % a 100 %, de forma muy particularmente preferida 95 % a 100 % de los dobles enlaces como dobles enlaces 1,4.

El agente adhesivo según la invención presenta preferentemente un compuesto a base de polibutadienos lineales.

El compuesto no presenta preferentemente polibutadienos laterales (dispuestos en forma de peine).

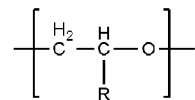
Preferentemente, el compuesto presenta exclusivamente unidades de repetición en posición lateral (dispuestas en forma de peine) (U), (V) y/o (W).

El peso molecular medio del resto B asciende preferentemente de 100 g/mol a 10.000 g/mol, preferentemente de 200 g/mol a 7.500 g/mol, de forma particularmente preferida de 400 g/mol a 5.000 g/mol.

En este caso, los restos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden ser en este caso, independientemente entre sí, lineales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, sustituidos o no sustituidos.

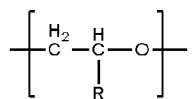
La notación general

5

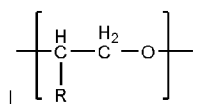


con $R = R^1$ o R^2 en la Fórmula (4a), o bien $R = \text{CH}_3$ en las Fórmulas (4b) y (4c), representa en este caso tanto una unidad de la fórmula

10

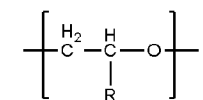


como también una unidad de la fórmula



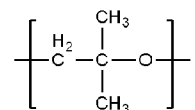
15

pero preferentemente una unidad de la fórmula



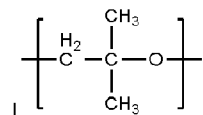
20

. La notación general



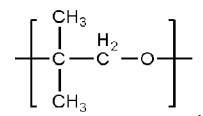
25

en la Fórmula (4a) representa en este caso tanto una unidad de la fórmula

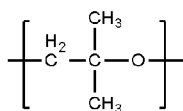


como también una unidad de la fórmula

30



pero preferentemente una unidad de la fórmula



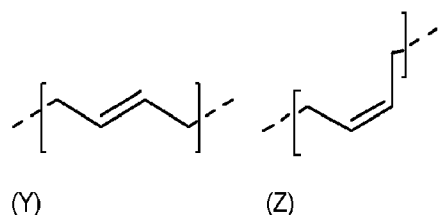
Además es preferente que el resto R^4 , en cada caso independientemente entre sí, se seleccione a partir del grupo que consiste en restos hidrocarburo monovalentes con 1 a 18 átomos de carbono, restos acilo, $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^5$, restos uretano - $\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{R}^6$, restos carbonato $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{R}^7$ e hidrógeno; de modo más preferente, R^4 se selecciona en cada caso independientemente entre sí a partir del grupo que consiste en restos alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, restos alquilenos con 1 a 18 átomos de carbono, restos acilo - $\text{C}(=\text{O})\text{R}^5$, restos uretano $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-\text{R}^6$, restos carbonato $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{R}^7$ e hidrógeno; de modo particularmente preferente R^4 es hidrógeno.

R^5 es, en cada caso independientemente entre sí, un resto alquilo o alquénico con 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 10 átomos de carbono, de modo particularmente preferente un resto metilo.

R^6 es, en cada caso independientemente entre sí, un resto alquilo o arilo con 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente con 6 a 18 átomos de C.

R^7 es, en cada caso independientemente entre sí, un resto alquilo o alquénico con 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente con 1 a 2 átomos de carbono.

Preferentemente, el compuesto presenta también unidades de repetición (Y) y (Z) según



En este caso, es preferente que la suma de todas las unidades de repetición (U), (V) und (W) dividida entre la suma de todas las unidades de repetición (U), (V), (W), (X), (Y) y (Z) del al menos un polibutadieno modificado con poliéter (G), o bien (K), ascienda de >0 % a 70 %, preferentemente de 1 % a 50 %, más preferentemente de 2 % a 40 %, aún más preferentemente de 3 % a 30 %, de modo especialmente preferente de 4 % a 20 %.

Esto significa que >0 % a 70 %, preferentemente 1 % a 50 %, más preferentemente 2 % a 40 %, aún más preferentemente de 3 % a 30 %, de modo particularmente preferente de 4 % a 20 % de la totalidad de unidades de repetición (U), (V), (W), (X), (Y) y (Z) estén modificadas con poliéter.

El peso molecular promedio en número M_n , el peso molecular promedio en peso M_w y la polidispersidad de la parte de polibutadieno del polibutadieno modificado con poliéter (G), o bien (K), son arbitrarios. En este caso, se entiende por parte de polibutadieno la parte del polibutadieno modificado con poliéter (G), o bien (K), que procede del polibutadieno (A) empleado según el procedimiento.

Es preferente que el peso molecular promedio en número M_n de la parte de polibutadieno del polibutadieno modificado con poliéter (G), o bien (K), ascienda de 200 g/mol a 20000 g/mol, preferentemente de 500 g/mol a 10000 g/mol, de forma particularmente preferida de 700 g/mol a 5000 g/mol.

Alternativamente, es preferente que el peso molecular promedio en número M_n de la parte de polibutadieno del polibutadieno modificado con poliéter (G), o bien (K), ascienda de 2100 g/mol a 20.000 g/mol, preferentemente de 2.200 g/mol a 10000 g/mol, de forma particularmente preferida de 2.300 g/mol a 5.000 g/mol.

El peso molecular promedio en número M_n de la parte de polibutadieno se define en este caso como el peso molecular promedio en número M_n del polibutadieno base (A).

Además es preferente que el polibutadieno modificado con poliéter (G), o bien (K), presente en promedio en número 5 a 360, de modo particularmente preferente 10 a 180, de modo muy particularmente preferente 15 a 90 unidades de repetición, seleccionándose las unidades de repetición a partir del grupo que consiste en (U), (V), (W), (X), (Y) y (Z).

Además es preferente que el polibutadieno modificado con poliéter (G), o bien (K), presente en promedio en número 35 a 360, de modo particularmente preferente 40 a 180, de modo muy particularmente preferente 45 a 90 unidades

de repetición, seleccionándose las unidades de repetición a partir del grupo que consiste en (U), (V), (W), (X), (Y) y (Z).

Además es preferente que los polibutadienos modificados con poliéter (G), o bien (K), estén caracterizados por que 0 % a 80 %, preferiblemente 0 % a 30 %, de forma particularmente preferida 0 % a 10 %, de forma muy particularmente preferida 0 % a 5 % de los dobles enlaces contenidos sean dobles enlaces 1,2-vinilo, y 20 % a 100 %, preferentemente 70 % a 100 %, de forma particularmente preferida 90 % a 100 %, de forma muy particularmente preferida 95 % a 100 % de los dobles enlaces sean dobles enlaces 1,4.

En el sentido de la invención, son preferentes compuestos de la Fórmula (5) con un contenido de 0 % a 80 % de dobles enlaces 1,2-vinilo (índice a) y 20 % a 100 % dobles enlaces 1,4 (suma de índices b y c), preferentemente con 0 % a 30 % de dobles enlaces 1,2-vinilo y 70 % a 100 % de dobles enlaces 1,4, de modo particularmente preferente con 0 % a 10 % de dobles enlaces 1,2-vinilo y 90 % a 100 % de dobles enlaces 1,4, y de modo muy particularmente preferente 0 % a 5 % de dobles enlaces 1,2-vinilo y 95 % a 100 % de dobles enlaces 1,4, referido al número total de unidades de repetición que contienen dobles enlaces (suma a + b + c). La relación de dobles enlaces 1,4-trans (índice b) y dobles enlaces 1,4-cis (índice c) es arbitraria.

Son particularmente preferentes compuestos de la Fórmula (5) con un contenido de >95 % de unidades de repetición con índice d referido a la suma de unidades de repetición d + e + f. La relación de unidades de repetición e y f entre sí es arbitraria.

Son muy particularmente preferentes aquellos polibutadienos modificados con poliéter (G), o bien (K), que se derivan de los polibutadienos descritos anteriormente Polyvest® 110 y Polyvest® 130 de Evonik Industries AG / Evonik Operations GmbH, así como Lithene ultra AL y Lithene ActiV 50 de Synthomer PLC.

El peso molecular y la polidispersidad de los restos B son arbitrarias. Sin embargo, se prefiere que el peso molecular medio de los restos B sea de 100 g/mol a 20.000 g/mol, preferentemente de 200 g/mol a 15.000 g/mol, de forma particularmente preferida de 400 g/mol a 10.000 g/mol. El peso molecular medio del resto B se puede calcular a partir del peso de los monómeros utilizados con respecto al número de grupos OH del polibutadieno hidroxifuncional (E) utilizado. Si se emplean, por ejemplo, 40 g de óxido de etileno y la cantidad del polibutadieno hidroxifuncional (E) utilizada presenta 0,05 moles de grupos OH, el peso molecular medio del resto B es de 800 g/mol.

Los polibutadienos modificados con poliéter (G), o bien (K), son líquidos, pastosos o sólidos según composición y peso molecular.

El peso molecular promedio en número M_n de los polibutadienos modificados con poliéter (G), o bien (K), asciende preferentemente de 1.000 g/mol a 6.000 g/mol, preferentemente de 1.500 g/mol a 5.000 g/mol, de forma particularmente preferida de 2.000 g/mol a 4.000 g/mol.

Su polidispersidad es variable en un amplio intervalo. La polidispersidad del al menos un polibutadieno modificado con poliéter (G), o bien (K), se sitúa según el método GPC frente a un patrón de PPG preferentemente en M_w/M_n de 1,5 a 10, más preferentemente entre 2 y 9, de modo particularmente preferente entre 3 y 8.

Los accesos al compuesto a base de polibutadieno con al menos una unidad de repetición seleccionada a partir del grupo que consiste en los restos dienlazantes (U), (V) y/o (W), como se describe anteriormente, se puede extraer de la solicitud de patente europea no publicada hasta la fecha EP 19212066.5, o bien PCT/EP2020/083013.

La solicitud de patente europea no publicada hasta la fecha EP 19212066.5, o bien PCT/EP2020/083013, se ocupa de la producción de compuestos a base de polibutadienos, que son apropiados como agentes adhesivos. En estas se describe un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

a) reacción de menos un polibutadieno (A) con al menos un reactivo de epoxidación (B) para dar al menos un polibutadieno epoxifuncional (C);

b) reacción del al menos un polibutadieno epoxifuncional (C) con al menos un compuesto hidroxifuncional (D) para dar al menos un polibutadieno hidroxifuncional (E);

c) reacción del al menos un polibutadieno hidroxifuncional (E) con al menos un compuesto epoxifuncional (F) para dar al menos un polibutadieno modificado con poliéter (G).

Sorprendentemente, en estas se divulgó que los polibutadienos con proporción elevada de unidades 1,4 y contenido reducido de unidades 1,2 vinílicas tras la epoxidación con peróxido de hidrógeno se puede transformar fácilmente en polibutadienos OH-funcionales en posición lateral bajo apertura de anillo catalizada por ácido con compuestos OH-funcionales, y a continuación se pueden alcoxilar con óxidos de alquileo.

Es preferente que el procedimiento comprenda además una de las siguientes etapas opcionales:

d) reacción del al menos un polibutadieno modificado con poliéter (G) con al menos un reactivo de protección terminal (H) para dar al menos un polibutadieno modificado con poliéter (K) que contiene restos poliéter protegidos terminalmente;

5

e) aclaramiento de color del al menos un polibutadieno modificado con poliéter (G), o bien (K).

Preferentemente, el procedimiento se caracteriza además por que

en la etapa a)	se epoxidan > 0 % a 70 %, preferentemente de 1 % a 50 %, de forma más preferida de 2 % a 40 %, de forma aún más preferida de 3 % a 30 % y de forma particularmente preferida de 4 % a 20 % de los dobles enlaces del al menos un polibutadieno (A) utilizando ácido per fórmico, que se genera <i>in situ</i> a partir de ácido fórmico y H_2O_2 ;
en la etapa b)	a los grupos epóxido del al menos un polibutadieno epoxifuncional (C) con apertura de anillo se añaden uno o varios alcoholes de cadena corta con 1 a 6 átomos de carbono, en particular isobutanol, utilizándose preferentemente uno o varios catalizadores ácidos, en particular ácido trifluorometanosulfónico;
en la etapa c)	a los grupos OH en posición lateral resultantes del al menos un polibutadieno hidroxifuncional (E) se añaden uno o más compuestos epoxifuncionales (F) seleccionados a partir de óxidos de alquileo y dado el caso otros monómeros epoxifuncionales en una reacción de alcoxilación, utilizándose adicionalmente, de forma preferida, un catalizador de cianuro bimetálico de Zn/Co o catalizadores básicos tales como aminas, guanidinas, amidinas, hidróxidos alcalinos o alcóxidos alcalinos;
en la etapa d)	se efectúa opcionalmente la reacción del al menos un polibutadieno modificado con poliéter (G) con al menos un reactivo de protección terminal (H), seleccionado a partir del grupo de ácidos carboxílicos, anhídridos de ácido carboxílico, hidrocarburos halogenados, isocianatos y carbonatos, para dar al menos un polibutadieno modificado con poliéter (K) que contiene restos poliéter protegidos terminalmente;
en la etapa e)	se efectúa opcionalmente el aclaramiento de color del al menos un polibutadieno modificado con poliéter (G), o bien (K), con carbón activo y/o peróxido de hidrógeno.

10

Mediante el procedimiento divulgado se posibilita por primera vez modificar polibutadienos lineales mediante una alcoxilación directa sencilla en los grupos OH en posición terminal con restos poliéter dispuestos en forma de peine. La longitud de la cadena y la secuencia de monómeros en el resto poliéter pueden variar dentro de amplios intervalos. El número medio de restos poliéter unidos al polibutadieno puede ajustarse de forma específica mediante el grado de epoxidación y la funcionalización con hidroxilo y abre una gran diversidad estructural para los polibutadienos hidroxifuncionales (E).

15

De modo preferente, los polibutadienos obtenibles con restos poliéter dispuestos en forma de peine están esencialmente exentos de grupos epóxido restantes. El producto del procedimiento según la invención no contiene esencialmente ninguna fracción de poliéteres libres. Preferentemente, esencialmente todos los poliéteres están unidos químicamente al polibutadieno mediante un enlace de éter. Por lo tanto, los productos del procedimiento según la invención se diferencian esencialmente de los compuestos conocidos hasta la fecha por el estado de la técnica por su mayor pureza.

20

25

Para evitar una repetición de configuraciones preferentes del procedimiento de producción de la solicitud de patente europea no publicada hasta la fecha EP 19212066.5, o bien PCT/EP2020/083013, en el presente documento se hace referencia solo a los encabezados de las etapas de procedimiento individuales:

30

• Respecto a la configuración preferente de la etapa a) del procedimiento según la invención

• Respecto a la configuración preferente de la etapa b) del procedimiento según la invención

• Respecto a la configuración preferente de la etapa c) del procedimiento según la invención

35

• Catálisis DMC

• Catálisis básica

40

• Productos como iniciador

- **Etapla opcional d)**

- **Etapla opcional e)**

- **Reactores**

La descripción divulgada correspondientemente se toma como referencia expresamente en el presente documento.

Como ya se ha descrito anteriormente, la tolerabilidad del agente adhesivo según la invención se puede ajustar mediante variación y combinación de determinados poliéteres topológicamente diferentes y su densidad de funcionalidad en el cuerpo base de polibutadieno. Por este motivo, en este caso se describe detalladamente la etapa c).

En la etapa c) del procedimiento según la invención se hace reaccionar el al menos un polibutadieno hidroxifuncional (E) con al menos un compuesto epoxifuncional (F) para dar al menos un polibutadieno modificado con poliéter (G).

El al menos un polibutadieno hidroxifuncional (E) de la etapa b) sirve en la etapa c) como compuesto de partida para la reacción con el al menos un compuesto epoxifuncional (F). Con la apertura del anillo y preferentemente en presencia de un catalizador adecuado, el al menos un compuesto epoxifuncional (F) (en lo sucesivo también denominado simplemente "monómero" o "monómero epoxídico" o "epóxido") se añade a los grupos OH del al menos un polibutadieno hidroxifuncional (E) en una reacción de poliadición. Esto da lugar a la formación de los polibutadienos según la invención con cadenas de poliéter dispuestas en forma de peine (en posición lateral), es decir, a la formación del al menos un polibutadieno modificado con poliéter (G). Preferentemente, el polibutadieno modificado con poliéter (G) es un polibutadieno lineal que está modificado en disposición en forma de peine (en posición lateral) con restos poliéter. Por lo tanto, se prefiere que el polibutadieno modificado con poliéter (G) presente una cadena principal de polibutadieno lineal y restos poliéter en posición lateral.

La reacción en la etapa c) es preferentemente una reacción de alcoxilación, es decir, una poliadición de óxidos de alquileo a al menos un polibutadieno hidroxifuncional (E). Sin embargo, la reacción en la etapa c) también se puede llevar a cabo con compuestos de glicidilo como alternativa o adicionalmente a los óxidos de alquileo.

Por lo tanto, es preferente que el al menos un compuesto epoxifuncional utilizado en la etapa c) se seleccione a partir del grupo de óxidos de alquileo, preferentemente a partir del grupo de óxidos de alquileo con 2 a 18 átomos de carbono, más preferentemente a partir del grupo de óxidos de alquileo con 2 a 8 átomos de carbono, de modo particularmente preferente a partir del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-butileno, óxido de cis-2-butileno, óxido de trans-2-butileno, óxido de isobutileno y óxido de estireno, y/o que el al menos un compuesto epoxifuncional utilizado en la etapa c) se seleccione a partir del grupo de compuestos de glicidilo, preferentemente a partir del grupo de compuestos de glicidilo monofuncionales, de modo particularmente preferente a partir del grupo constituido por fenilglicidiléter, o-cresilglicidiléter, terc-butilfenilglicidiléter, alilglicidiléter, butilglicidiléter, 2-etilhexilglicidiléter, glicidiléter de alcohol graso C12/C14 y glicidiléter de alcohol graso C13/C15.

Alternativa o adicionalmente a los óxidos de alquileo o compuestos de glicidilo citados, también se pueden utilizar anhídridos cíclicos, lactonas, dilactidas o carbonatos cíclicos como monómeros o comonómeros con los óxidos de alquileo o compuestos de glicidilo ya citados.

Generalmente, se pueden utilizar todos los anhídridos cíclicos conocidos por el especialista, puros o en cualquier mezcla. Como anhídridos de ácido dicarboxílico cíclicos saturados, insaturados o aromáticos, se pueden utilizar preferentemente anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido oct(en)il y dodec(en)ilsuccínico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido itacónico, anhídrido glutárico, anhídrido adípico, anhídrido citracónico, anhídrido trimelítico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido hexahidro-, tetrahydro-, dihydro-, metilhexahidro- y metiltetrahydroftálico. De modo particularmente preferente se emplean anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido ftálico y anhídrido de ácido hexahidroftálico, en especial anhídrido de ácido maleico y anhídrido de ácido ftálico.

Generalmente, se pueden utilizar todas las lactonas conocidas por el especialista, puras o en cualquier mezcla. Preferentemente, se pueden emplear valerolactonas, caprolactonas y butirolactonas, que no están sustituidas o están provistas de restos orgánicos en su totalidad, preferentemente grupos metilo. Preferentemente se pueden utilizar ε-caprolactona o δ-valerolactona, en especial ε-caprolactona.

Como carbonatos cíclicos se pueden utilizar generalmente todos los carbonatos cíclicos conocidos por el especialista, accesibles a través de la inserción de CO₂ en epóxidos, puros o en cualquier mezcla. Preferentemente se utilizan carbonato de propileno y carbonato de etileno.

Los monómeros se pueden añadir opcionalmente individualmente en forma pura, alternativamente uno tras otro en cualquier orden de dosificación, pero también en forma de mezcla al mismo tiempo. Por lo tanto, la secuencia de las

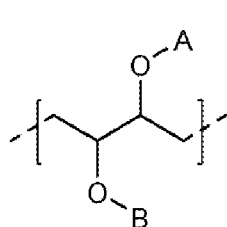
unidades monoméricas en la cadena de poliéter resultante está sujeta a una distribución en bloques o una distribución estadística o una distribución gradual en el producto final.

Mediante el procedimiento según la invención se crean cadenas de poliéter en posición lateral sobre polibutadieno, que se caracterizan por que pueden producirse de forma selectiva y reproducible en cuanto a estructura y peso molecular.

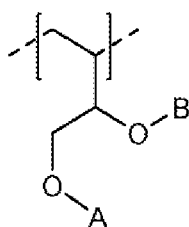
La secuencia de unidades monoméricas puede formarse de forma variable dentro de amplios límites mediante el orden de adición.

Los pesos moleculares de los restos poliéter en posición lateral pueden variarse según el procedimiento según la invención dentro de amplios límites y pueden controlarse de forma específica y reproducible mediante la relación molar de los monómeros añadidos con respecto a los grupos OH del al menos un polibutadieno hidroxifuncional (E) de la etapa b).

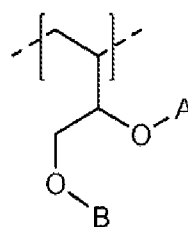
Los polibutadienos modificados con poliéter (G) producidos según la invención se caracterizan preferentemente por que contienen restos B unidos al esqueleto de polibutadieno a través de un grupo éter según las Fórmulas (3a), (3b) y (3c).



Fórmula (3a)



Fórmula (3b)



Fórmula (3c)

Tal como se indicó anteriormente en la etapa b), el resto A en las fórmulas (3a), (3b) y (3c) proviene del compuesto A-OH, es decir, el compuesto hidroxifuncional (D) utilizado en la etapa b). Como también se explicó anteriormente, en la etapa b) se deben distinguir dos casos, a saber, $A \neq H$ o $A = H$. En el primer caso, es decir, para $A \neq H$, el resto A en las Fórmulas (3a), (3b) y (3c) es idéntico al resto A en las Fórmulas (2a), (2b) y (2c). En el segundo caso, es decir, para $A = H$, el resto A en las Fórmulas (3a), (3b) y (3c) es en cada caso independientemente H o un resto B. Por ejemplo, si se utiliza un alcohol alifático monofuncional con 1 a 6 carbonos átomos de carbono como compuesto hidroxifuncional (D), A es un resto alquilo con 1 a 6 átomos de carbono. Por ejemplo, si se utiliza un ácido carboxílico como compuesto hidroxifuncional (D), entonces A es un resto acilo. Sin embargo, si se utiliza agua como compuesto hidroxifuncional (D), A en las Fórmulas (3a), (3b) y (3c) es un resto B en caso de reacción con uno o más compuestos epoxifuncionales (F), y en el caso de que A no reaccione sigue siendo hidrógeno. Cada grupo hidroxilo en posición lateral que reacciona da como resultado exactamente un resto -O-B en posición lateral. El resto B está formado a su vez por uno o varios monómeros, preferentemente varios monómeros, del al menos un compuesto epoxifuncional (F) utilizado.

En el sentido de la invención se pueden emplear en principio todos los catalizadores de alcoxilación conocidos por el especialista, por ejemplo catalizadores básicos como hidróxidos alcalinos, alcoholatos de metal alcalino, aminas, guanidinas, amidinas, compuestos de fósforo como trifenilfosfina, además de catalizadores ácidos y ácidos de Lewis como complejos de SnCl_4 , SnCl_2 , SnF_2 , BF_3 y BF_3 , así como catalizadores de cianuro bimetálico (DMC).

Antes de la alimentación del epóxido, es decir, antes de la adición del al menos un compuesto epoxifuncional (F) utilizado, el reactor parcialmente lleno con el iniciador y el catalizador se inertiza, por ejemplo con nitrógeno. Esto se consigue, por ejemplo, evacuando y alimentado nitrógeno varias veces alternativamente. Es ventajoso evacuar el reactor después de la inyección final de nitrógeno por debajo de 200 mbar. Por lo tanto, la adición de la primera cantidad de monómero epoxídico tiene lugar preferentemente en el reactor evacuado. La dosificación de los monómeros se realiza con agitación y, dado el caso, enfriamiento, para eliminar el calor de reacción liberado y mantener la temperatura de reacción preseleccionada. Como iniciador sirve al menos un polibutadieno hidroxifuncional (E), o como iniciador también se puede utilizar un polibutadieno modificado con poliéter (G) ya producido según el procedimiento según la invención, tal como se describe a continuación.

Un segundo objeto de la invención es el empleo del adhesivo para la producción de una composición adhesiva. La composición adhesiva no presenta preferentemente otros aditivos o disolventes. Estos son conocidos por el especialista y se pueden utilizar.

El tercer objeto de la invención es el empleo del agente adhesivo según la invención o de la composición adhesiva para la producción de materiales de recubrimiento, como por ejemplo dispersiones, productos molturados, pinturas,

barnices o tintas de impresión, cartuchos de tinta, resinas de molturación, concentrados pigmentarios, preparaciones de pintura, preparaciones pigmentarias, preparaciones de carga o composiciones de recubrimiento, composiciones de sellado y pegamento.

5 Preferentemente se utiliza 0,1 a 50 % en peso, preferentemente 0,1-10 % en peso, de modo particularmente preferente 0,5-5 % en peso de agente adhesivo, referido a la composición total correspondientemente a las respectivas aplicaciones, por ejemplo materiales de recubrimiento, composiciones de sellado o pegamento.

10 El cuarto objeto de la invención es un procedimiento que comprende la aplicación de una composición formadora de película curable, que contiene el agente adhesivo o la composición adhesiva según la invención.

15 Preferentemente el sustrato es metal, hormigón, madera y/o un material compuesto tal como, por ejemplo, material compuesto de fibra de vidrio y/o fibra de carbono, acero (de diferente aleación y/o postratamiento), aluminio, sustratos minerales tales como vidrio, plásticos dimensionalmente estables y/o durómeros.

Los agentes adhesivos o las composiciones adhesivas según la invención se pueden utilizar preferentemente en sistemas de recubrimiento 1K o sistemas de recubrimiento 2K, en sistemas de cochura de melamina, sistemas de temperatura ambiente o elevada, sistemas UV.

20 Por el término "sustratos metálicos" se entiende los siguientes materiales, pero no de forma concluyente: acero laminado en caliente y en frío con y sin postratamiento. Los aceros no tratados posteriormente se desengrasan antes del uso mediante limpiadores especiales, por ejemplo de la empresa GARDOBOND®.

25 Como primera capa se puede aplicar una disolución química, por ejemplo de la empresa GARDOBOND® tipo 26. Estos pueden tanto pulverizarse (S) como sumergirse (T). El postratamiento puede realizarse normalmente con una capa de conversión inorgánica basada en fosfado, pasivación alcalina o cromado. Esto se puede realizar mediante galvanización al fuego o electrolítica. Por ejemplo, se puede utilizar una solución acuosa de fosfato de zinc. Esto forma una capa de fosfato de zinc terciario o fosfato de hierro y zinc.

30 Sin embargo, también se puede llevar a cabo una fosfatación. Por ejemplo, se utiliza una solución acuosa con fosfatos alcalinos primarios. Estas chapas se pueden adquirir, por ejemplo, en la empresa Q-LAB® como tipo R-I.

35 Después se utiliza otra solución de enjuague químico para la pasivación para asegurar una capa protectora cerrada sobre el metal. Habitualmente se utiliza por una parte agua VE, o bien diversas disoluciones de enjuague, por ejemplo Gardolene® D60, D86 o D6800.

40 El aluminio se lamina casi siempre en frío correspondientemente a la calidad AlMg 1 G 18, por ejemplo de la empresa GARDOBOND® tipo AA 5005A, o bien la calidad AlMg0,4Si1,2 (especificación para automóvil) de la empresa GARDOBOND® tipo AA6016. A este respecto, la superficie se trata con una solución de cromatismo acuosa que contiene ácido crómico. Estas chapas se encuentran disponibles, entre otras, en la empresa Q-LAB® como tipo AL. Sin embargo, el acero galvanizado también se puede tratar adicionalmente con este procedimiento.

45 El término "vidrio" se refiere a vidrios de silicato inorgánicos, por ejemplo vidrio de borosilicato o vidrio sodocálcico, que se utilizan, por ejemplo, como botellas para bebidas. Generalmente se suministran con etiquetas o, más recientemente, se imprimen directamente.

50 Por el término "plásticos dimensionalmente estables" se entiende los siguientes polímeros, pero no de forma concluyente: acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), poliamidas (PA), polimetilmetacrilato (PMMA), policarbonato (PC), poli(tereftalato de etileno) (PET), polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), polieteretercetona PEEK), poli(cloruro de vinilo) (PVC), polipropileno (PP), polietileno (PE), mezclas de caucho sintético a base de etileno-propileno-dieno (EPDM).

55 En los sistemas de recubrimiento 1K, el polímero formador de película preferentemente no contiene grupos funcionales, ya que la formación de película se produce mediante secado físico, o dobles enlaces si el secado se produce mediante una mezcla de curado oxidativo y secado físico.

60 El polímero formador de película, que se seca por vía puramente física, se selecciona preferentemente a partir del grupo de polímeros de acrilato, por ejemplo de la empresa EVONIK® con la denominación comercial Degalan. Si se prefiere un polímero que se cure adicionalmente de forma oxidativa, normalmente se selecciona a partir del grupo de aglutinantes alquídicos. Químicamente pertenecen a los poliésteres y se crean mediante la condensación de alcoholes y ácidos polipróticos con la adición de ácidos grasos para modificar las propiedades. Estos se diferencian según el nivel de contenido de aceite, que controla el comportamiento de secado. Si el contenido de aceite es inferior a 40 %, se denomina alquido de aceite corto y se seca al aire. Si el contenido de aceite se encuentra entre 40 y 60 %, se denomina resina alquídica de aceite medio, que se seca al horno. Si el contenido de aceite es superior 60 %, se obtiene un alquido que no se seca.

En la formulación según la invención se utiliza preferentemente una resina alquídica de aceite corto, que se seca al aire, por ejemplo de la empresa WORLEEKyd®. La polimerización se realiza bajo la influencia del oxígeno a través de los dobles enlaces de los ésteres de ácidos grasos insaturados. Cabe destacar aquí el ácido α -linolénico poliinsaturado. Generalmente se utilizan secantes para acelerar el curado. Se trata preferentemente de octoatos. Por ejemplo, octoato de cobalto o calcio. En la formulación según la invención se utiliza un Octa-Soligen® Cobalt 6 y un Octa-Soligen® Calcium 10 en combinación con un secante novedoso Borch® OXY-Coat de la empresa BORCHERS®. No obstante, también son concebibles octoatos de cobalto con las denominaciones comerciales Octa-Soligen® Cobalt 10 u Octa-Soligen® Cobalt 12. Además, también octoatos de manganeso bajo la denominación comercial Octa-Soligen® Manganeso 10, o bien también octoatos de zirconio bajo la denominación comercial Octa-Soligen® Zirkonium 18 de la empresa BORCHERS®. Octoato de manganeso (AKDRY Mn Octoate 6%) y de zirconio están disponibles también en la empresa AMERICAN ELEMENTS®. Los octoatos de calcio están disponibles también en la empresa PATCHEM® LTD bajo la denominación comercial Calcium Octoate 10%. Además se pueden utilizar secantes a base de bario, cerio, litio o estroncio. Hoy en día también se encuentran disponibles agentes secantes modernos a base de jabones metálicos de diversos ácidos carboxílicos, a base de ácido 2-etilhexanoico, por ejemplo de la empresa BORCHERS® bajo la denominación comercial Octa-Soligen® 203.

Si el secado se produce demasiado rápido, se añaden los denominados agentes de prevención de piel, a base de, por ejemplo, cetoximas, fenoles sustituidos o aldoximas. Estos forman complejos reversibles con los secantes. Las oximas están disponibles, por ejemplo, en la empresa BODO MÖLLER® CHEMIE bajo la denominación comercial Dura® MEKO o Duroxim P, o bien en la empresa FISHER SCIENTIFIC® bajo la denominación comercial Alfa Aesar® 2 Butanonoxim.

Sin embargo, siempre es necesaria la dilución con un disolvente orgánico adecuado para garantizar una buena procesabilidad. Preferentemente se utiliza xileno en la formulación según la invención. También es posible el uso de hidrocarburos alifáticos.

En los sistemas de recubrimiento 2K el polímero formador de película contiene preferentemente grupos funcionales que reaccionan con un endurecedor que contiene isocianato, un endurecedor que contiene amina o con un catalizador.

El polímero formador de película se selecciona preferentemente a partir del grupo de polímeros de acrilato hidroxifuncional, polímeros de poliéster, polímeros de poliuretano y/o polímeros de poliéter, polioxipropilenaminas, polímeros de acrilato aminofuncionales o polímeros de poliéster y policarbamatos que reaccionan con un endurecedor que contiene isocianato

Normalmente, dichos polímeros poseen grupos hidroxilo reactivos. De forma particularmente preferida se utilizan polímeros con varios grupos hidroxifuncionales. Los acrilatos hidroxifuncionales están disponibles, entre otras, en la empresa Allnex® bajo las denominaciones comerciales MACRYNAL® o SETALUX®. Ejemplos de poliésteres hidroxifuncionales están disponibles comercialmente, entre otras, bajo las denominaciones comerciales DESMOPHEN® o SETAL®. Los poliéteres hidroxifuncionales utilizables y disponibles comercialmente están disponibles, entre otras, bajo las denominaciones comerciales TERATHANE® o POLYMEG®.

El revestimiento 2K sometido a prueba según la invención presenta preferentemente un endurecedor seleccionado a partir del grupo de los isocianatos alifáticos o cicloalifáticos.

Ejemplos de endurecedores que contienen isocianato son isocianatos monoméricos, isocianatos poliméricos y prepolímeros de isocianato. Se prefieren los poliisocianatos a los isocianatos monoméricos debido a su menor toxicidad. Ejemplos de poliisocianatos son isocianuratos, uretdionas y biurets a base de diisocianato de difenilmetano (MDI), diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de hexametileno (HDI) y diisocianato de isoforona (IPDI). Ejemplos de productos disponibles comercialmente están, entre otras, bajo las denominaciones comerciales DESMODUR® de Covestro o VESTANAT de Evonik Industries. Productos muy conocidos son DESMODUR® N3200, DESMODUR® N3300, DESMODUR® N3600 DESMODUR® N75, DESMODUR® XP2580, DESMODUR® Z4470, DESMODUR® XP2565 y DESMODUR® VL de Covestro. Otros ejemplos son VESTANAT® HAT 2500 LV, VESTANAT® HB 2640 LV o VESTANAT® T 1890E de Industrias Evonik. Ejemplos de prepolímeros de isocianato son DESMODUR® E XP 2863, DESMODUR® XP 2599 o DESMODUR® XP 2406 de Covestro. Se pueden utilizar otros prepolímeros de isocianato conocidos por los expertos en la técnica.

Es posible utilizar catalizadores para el curado. Se pueden utilizar los siguientes catalizadores, seleccionados a partir de compuestos orgánicos de Sn(IV), Sn(II), Zn, Bi o aminas terciarias. Preferentemente se utilizan catalizadores seleccionados a partir del grupo de catalizadores de organoestaño, titanatos o circonatos, compuestos organometálicos de aluminio, hierro, calcio, magnesio, zinc o bismuto, ácidos de Lewis o ácidos/bases orgánicos, amidinas, guanidinas o aminas lineales o cíclicas, o una mezcla de los mismos.

Como catalizadores de curado se utilizan preferentemente compuestos orgánicos de estaño, tales como, por ejemplo, diacetilacetato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño o dilaurato de dioctilestaño, diacetilacetato de dioctilestaño, dicetanoato de dioctilestaño, dioctilestannoxano, óxido de dioctilestaño, preferentemente diacetilacetato de dioctilestaño, dilaurato de dioctilestaño, dicetanoato de dioctilestaño,

diocetilestannoxano, dicarboxilato de dioctilestaño, óxido de dioctilestaño, de forma particularmente preferida dicarboxilato de dioctilestaño y dilaurato de dioctilestaño. Además, también se pueden utilizar sales de zinc tales como octoato de zinc, acetilacetato de zinc y 2-etilhexanoato de zinc, o compuestos de tetraalquilamonio tales como hidróxido de N,N,N-trimetil-N-2-hidroxipropilamonio, 2-etilhexanoato de N,N,N-trimetil-N-2-hidroxipropilamonio o 2-etilhexanoato de colina. Se prefiere el uso de octoato de zinc (2-etilhexanoato de zinc) y compuestos de tetraalquilamonio, siendo particularmente preferido el octoato de zinc. Además son preferentes catalizadores de bismuto, por ejemplo TIB Kat (TIB Mannheim) o catalizadores Borch[®], titanatos, por ejemplo isopropilato de titanio (IV), compuestos de hierro (III), acetilacetato de hierro (III), compuestos de aluminio, como triisopropilato de aluminio, tri-sec-butilato de aluminio y otros alcoholatos, así como acetilacetato de aluminio, compuestos de calcio, como etilendiaminotetraacetato de calcio y disodio y diacetilacetato de calcio, o también aminas, por ejemplo trietilamina, tributilamina, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno, N,N-bis-(N,N-dimetil-2-aminoetil)-metilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N-dimetilfenilamina, N-etilmorfolina, etc. También se prefieren como catalizadores ácidos de Brönsted orgánicos o inorgánicos tales como ácido acético, ácido trifluoroacético, ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico o cloruro de benzoílo, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, sus mono- y/o diésteres, tales como, por ejemplo, fosfato de butilo, fosfato de (iso-)propilo, fosfato de dibutilo, etc. Se prefieren además compuestos orgánicos y organosilícicos que portan grupos guanidina. Naturalmente también se pueden utilizar combinaciones de varios catalizadores. Además, también se pueden utilizar bases fotolatentes como catalizadores, tales como las que se describen en el documento WO 2005/100482.

El catalizador de curado se utiliza preferentemente en cantidades del 0,01 al 5,0% en peso, preferentemente del 0,05 al 4,0% en peso y de forma particularmente preferida del 0,1 al 3% en peso, con respecto a la masa total de la composición curable utilizada.

También puede resultar útil el uso de disolventes. Los disolventes pueden servir, por ejemplo, para reducir la viscosidad del aglutinante no reticulado o favorecer la absorción sobre la superficie. Como disolventes se pueden utilizar en principio todos los disolventes y mezclas de disolventes. La elección de un disolvente adecuado puede realizarse, a este respecto, a partir del grupo de los alcanos, alquenos, alquinos, benceno y aromáticos con sustituyentes alifáticos y aromáticos, ésteres de ácidos carboxílicos, éteres lineales y cíclicos y a altas presiones también dióxido de carbono, hidrocarburos alifáticos o aromáticos halogenados, cetonas o aldehídos, lactonas (γ -butirolactona), lactamas (por ejemplo, N-metil-2-pirrolidona), nitrilos, nitrocompuestos, carboxamidas terciarias (dimetilformamida), derivados de urea tales como tetrametilurea o dimetilpropilenurea (DMPU), sulfóxidos tales como dimetilsulfóxido (DMSO), sulfonas tales como sulfolano, ésteres de ácido carbónico tales como carbonato de dimetilo o carbonato de etileno. También se pueden mencionar disolventes próticos tales como agua, metanol, etanol, n- e isopropanol y otros alcoholes, aminas primarias y secundarias, ácidos carboxílicos y sus ésteres, así como anhídridos, amidas primarias y secundarias tales como formamida. Se prefieren disolventes aceptados en el sector de las aplicaciones de revestimiento, tales como, éteres, por ejemplo t-butil metil éter, ésteres, tales como, por ejemplo, acetato de etilo o acetato de n-butilo, acetato de terc-butilo o carbonato de dietilo, y alcoholes, tales como, por ejemplo, etanol y los distintos regioisómeros de propanol y butanol. Además, los disolventes preferidos son disolventes aromáticos y/o alifáticos tales como disolventes de benceno, tolueno o cortes de nafta.

Si es necesario, también se pueden añadir una o más sustancias, seleccionadas a partir del grupo que comprende co-reticulantes, materiales ignífugos, desaireadores, endurecedores, antimicrobianos y conservantes, colorantes, tintes y pigmentos, anticongelantes, fungicidas, auxiliares de pulverización, agentes humectantes, fragancias, fotoprotectores, captadores de radicales, absorbentes UV y estabilizantes, en particular estabilizantes contra cargas térmicas y/o químicas y/o cargas provocadas por la luz ultravioleta y visible.

Los estabilizantes UV son preferentemente productos conocidos a base de sistemas fenólicos impedidos o benzotriazoles. Como fotoestabilizantes se pueden utilizar, por ejemplo, las denominadas aminas HALS. Como estabilizadores se pueden utilizar, por ejemplo, los productos conocidos por el especialista o combinaciones de productos, por ejemplo, de estabilizadores Tinuvin[®] (BASF), como por ejemplo estabilizadores Tinuvin[®] (BASF), a modo de ejemplo Tinuvin[®] 1130, Tinuvin[®] 292 o Tinuvin[®] 400, preferentemente Tinuvin[®] 1130 en combinación con Tinuvin[®] 292. La cantidad de uso depende del grado de estabilización requerido.

Para la coloración en el caso de recubrimientos son apropiados pigmentos a base de dióxido de titanio y otros pigmentos blancos, pigmentos de color inorgánicos, como por ejemplo óxidos de hierro, pigmentos de cromo, pigmentos ultramarinos, pigmentos de color orgánicos, como pigmentos azoicos, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de perileno, pigmentos de quinacridona, además de hollines. Para mejorar la protección contra la corrosión se utilizan los típicos pigmentos protectores contra la corrosión, tales como, por ejemplo fosfato de zinc.

Las cargas son preferentemente creta precipitada o molturada, carbonatos inorgánicos en general, silicatos precipitados o molturados, ácidos silícicos precipitados o pirógenos, polvo de vidrio, bolas huecas de vidrio (las denominadas burbujas), óxidos metálicos, como por ejemplo TiO₂, Al₂O₃, sulfatos de bario naturales o precipitados, harinas de cuarzo, arena, trihidratos de aluminio, talco, mica, harinas de cristobalita, fibras de refuerzo, como fibras de vidrio o fibras de carbono, wolastonita de fibras largas o cortas, corcho, hollín o grafito. Se pueden utilizar ventajosamente cargas hidrófobas porque estos productos presentan menos entrada de agua y mejoran la estabilidad de almacenamiento de las formulaciones.

También es concebible utilizar el agente adhesivo y la composición adhesiva según la invención en formulaciones que se endurecen en UV. A este respecto, el curado tiene lugar mediante polimerización radicalaria.

5 Los polímeros formadores de película se seleccionan preferentemente a partir del grupo de los acrilatos y metacrilatos. En la mayor parte de los casos se utiliza una mezcla, por ejemplo, a partir de un acrilato de poliéter de la empresa BASF con la denominación comercial Laromer LR 8945® y un acrilato de poliéster de la empresa BASF® con la denominación comercial Laromer LR8799 o Laromer LR8800.

10 Los posibles disolventes reactivos son diacrilato de hexadiol o triacrilato de trimetilolpropano.

Los siguientes ejemplos sirven al especialista únicamente para la explicación de esta invención y no representan ningún tipo de limitación del objeto reivindicado o del procedimiento reivindicado.

15 I. Ejemplos de producción

Procedimientos generales

20 Cromatografía de permeación en gel (GPC):

Las mediciones por GPC para la determinación de la polidispersidad (M_w/M_n), del peso molecular promedio en peso (M_w) y del peso molecular promedio en número (M_n) se realizaron bajo las siguientes condiciones de medición: combinación de columnas SDV 1000/10000 A (longitud 65 cm), temperatura 30 °C, THF como fase móvil, tasa de flujo 1 ml/min, concentración de muestra 10 g/l, detector RI, evaluación frente a patrón de polipropilenglicol.

25 Determinación del contenido de grupos epóxido en polibutadieno (contenido de epóxido, grado de epoxidación):

30 La determinación del contenido de grupos epóxido se efectuó con ayuda de espectroscopía ^{13}C -NMR. Se utilizó un espectrómetro de RMN Bruker Avance 400. Las muestras se disolvieron en deuterocloroformo. El contenido de epóxido se define como la proporción de unidades de butadieno epoxidado en % molar con respecto al total de todas las unidades de repetición presentes en la muestra. Esto corresponde al número de grupos epóxido del polibutadieno epoxidado dividido por el número de dobles enlaces del polibutadieno utilizado.

35 Determinación del índice de acidez:

La determinación del índice de acidez se realizó mediante un procedimiento de valoración basado en la norma DIN EN ISO 2114.

40 Preparación del agente adhesivo según la invención.

Basándose en la solicitud de patente europea aún no publicada EP 19212066.5 o, respectivamente, PCT/EP2020/083013 1.1, se llevaron a cabo las etapas a) - c). A modo de ejemplo se describe respectivamente el primer ejemplo con respecto al peso del componente. Los pesos y parámetros utilizados para los productos intermedios y finales se pueden encontrar en las tablas respectivas.

Etapa a) Producción de polibutadienos epoxidados

50 Para la producción de un polibutadieno epoxidado se utilizó un polibutadieno de la marca Polyvest® 110 (empresa Evonik) con la estructura $x=1\%$, $y=24\%$ und $z=75\%$.

A modo de ejemplo para el ejemplo A1:

55 En un matraz de vidrio de cuatro bocas de 5 L bajo una atmósfera de nitrógeno se dispusieron 1500 g de Polyvest® 110 y 81,0 g de ácido fórmico conc. en 1500 g de cloroformo a temperatura ambiente. A continuación se añadieron gota a gota lentamente 300 g de disolución de H_2O_2 al 30 % (30 % en peso de H_2O_2 , referido al peso total de la disolución acuosa) y después se calentó la disolución durante 5,5 horas a 50 °C. Una vez concluida la reacción se enfrió a temperatura ambiente, se separó la fase orgánica y esta se lavó aun cuatro veces con H_2O dest. Se eliminaron por destilación el exceso de cloroformo y el agua restante. Se obtuvieron 1440 g de producto, que se mezcló con 1000 ppm de Irganox® 1135 y se almacenó bajo nitrógeno.

La evaluación por medio de ^{13}C -NMR proporcionó un grado de epoxidación de aproximadamente 8,5 % de dobles enlaces. $M_w=4597$ g/mol ; $M_n=1999$ g/mol ; $M_w/M_n = 2,3$

65 Para los demás Ejemplos A2 - A4: el peso, las condiciones de reacción y las evaluaciones se pueden extraer de la Tabla 1. Para facilitar la lectura, se ha mantenido la denominación de los Ejemplos A1 - A4 para la Tabla 2.

Tabla 1: Polibutadieno epoxidado

	Polibutadieno [g]	Ácido fórmico conc. [g]	CHCl ₃ [g]	Disol. H ₂ O ₂ al 30 % [g]	η [h]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _w /M _n	Grado de epoxidación [%]	Rendimiento [g]
A1	1500	81,0	1500	300	5,5	1999	4597	2,3	8,5	1440
A2	1500	81,0	1500	300	7	2001	4620	2,4	8,5	1425
A3	800	43,2	800	160	9,5	1992	4582	2,3	8,3	767
A4	800	43,2	800	160	10	2011	4625	2,3	8,4	756

Etapas b) Producción de polibutadienos hidroxifuncionales

- 5 Para producir un polibutadieno hidroxilado se utilizó el polibutadieno epoxidado A1 de la etapa a). En este caso, el grado de hidroxilación es el número de grupos OH del polibutadieno hidroxifuncional dividido entre el número de dobles enlaces del polibutadieno utilizado en la etapa a). Para la producción, se dispusieron 1400 g del polibutadieno epoxidado en 1400 g de isobutanol en un matraz de cuatro bocas de 5 L en una atmósfera de nitrógeno y se mezclaron con 80 ppm de ácido trifluorometanosulfónico (con respecto a la masa de polibutadieno epoxidado) bajo agitación. A
- 10 continuación se calentó a 70°C y se agitó la mezcla durante 6 horas a esta temperatura. Durante la reacción, la mezcla de reacción se aclara. Una vez concluida la reacción se enfrió a temperatura ambiente y se neutralizó la disolución mediante adición de 21,4 g de disol. sat. de NaHCO₃. Se calentó a 115°C y se eliminaron al vacío el exceso de agua y el exceso de alcohol por destilación. El alcohol recuperado por destilación y, dado el caso, secado, se puede volver a utilizar en síntesis posteriores. El secado del isobutanol absoluto se puede producir, por ejemplo, mediante
- 15 destilación o añadiendo agentes secantes tales como, por ejemplo, tamices moleculares. Se obtuvieron 1455 g de un producto parduzco, que se mezcló con 1000 ppm de Irganox® 1135 y se almacenó bajo nitrógeno.

La evaluación por medio de ¹³C-NMR proporcionó una conversión completa de todos los grupos epóxido, de lo que resulta un grado de hidroxilación de aproximadamente 8,5 %.

20 $M_w=6228 \text{ g/mol}$; $M_n=2196 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 2,8$

La etapa se llevó a cabo de forma análoga para los otros ejemplos, véase la Tabla 2.

Tabla 2: polibutadieno hidroxifuncional

	Poibutadieno epoxidado de la tabla 1 [g]	Iso-Butanol [g]	Solución de NaHCO ₃ sat. [g]	t [h]	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	M _w /M _n	Grado de hidroxilación [%]	Rendimiento [g]
A1	1400	1400	21,4	6	2196	6228	2,8	8,5	1455
A2	1400	1400	21,4	4,5	2203	6080	2,8	8,5	1467
A3	720	720	11,0	5	2325	7551	3,2	8,3	752
A4	700	700	10,7	6	2313	7898	3,4	8,4	726

Etapas c) Producción de un agente adhesivo según la invención por medio de alcoxilación de polibutadieno hidroxifuncional

5 En un autoclave de 3 litros se dispusieron en atmósfera de nitrógeno 334,0 g del polibutadieno A1 hidroxifuncional de la etapa b) y 19,2 g de solución de metóxido de sodio al 30 % (30 % en peso de metóxido de sodio en metanol con respecto a la masa total de la solución) y se agitaron durante 1 h a 50 °C. A continuación se calentó a 115 °C con agitación y se evacuó el reactor a una presión interna de 30 mbar con el fin de eliminar el exceso de metanol y otros ingredientes volátiles presentes por destilación. Se dosificó una mezcla de 462 g de óxido de etileno (EO) y 351 g de óxido de propileno (PO) de forma continua y con enfriamiento en un periodo de 9 h a 115 °C y como máximo 3,5 bar de presión interna del reactor (absoluta). A la posreacción de 30 minutos a 115 °C siguió la desgasificación. Las fracciones volátiles tales como óxido de etileno residual y óxido de propileno se eliminaron por destilación al vacío. El producto se enfrió a 95 °C, se neutralizó con H_3PO_4 al 30 % a un índice de ácido de 0,1 mg de KOH/g y se mezcló con 1000 ppm de Irganox® 1135. Se eliminó el agua en una destilación en vacío y se separaron por filtración las sales precipitadas. Se aislaron 1076 g de polibutadieno alcoxlado transparente, de viscosidad media y color naranja, y se almacenaron en atmósfera de nitrógeno.

15 $M_w=13.481 \text{ g/mol}$; $M_n=3209 \text{ g/mol}$; $M_w/M_n = 4,2$

20 Análogamente se realizaron otros agentes adhesivos según la invención y el ejemplo comparativo según la Tabla 3 con los pesos y las condiciones de reacción indicados. Las modificaciones de la alcoxilación se pueden ver en la columna "Perfil de dosificación".

Tabla 3. Agente adhesivo según la invención y ejemplo comparativo

Agente adhesivo	Poliisobutadieno hidroxifuncional [g]	Perfil de dosificación	η [cP]	Cat. [g]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	M_w/M_n	IA [mg de KOH/g]	Rendimiento [g]	Estado de agregación
HA1	532 de A1	586 g de PO	8	30,3	3233	13.650	4,5	0,1	1062	líquido
HA2	555 de A2	232 g de EO / 306 g de PO	6,5	31,6	3209	13.481	4,2	0,1	1013	líquido
HA3	627 de A3	520 g de PO / 920 g de EO	10	35,8	4373	18.940	4,3	0,1	7269	líquido
HA4	303 de A4	835 g de PO	9	17,3	2999	20.638	6,88	0,1	1052	líquido
VGA2	596 de A2	498 g de EO	3,5	33,9	3025	10.180	3,4	0,1	1030	sólido

II. Ejemplos de aplicación

Condiciones generales

- 5 Si en el marco de la presente invención se proporcionan datos de %, a menos que se indique lo contrario, son % en peso. Para las composiciones, a menos que se indique lo contrario, los datos de % se refieren a la composición total. Si en adelante se indican valores medios, son medias numéricas a menos que se indique lo contrario. Si en adelante se indican valores de medición, estos valores de medición se determinaron a una presión de 101325 Pa, una temperatura de 23 °C y una humedad relativa del aire de aproximadamente 40 %, a menos que se indique lo contrario.

Dispositivos

Speedmixer, empresa Hauschild Engineering modelo FAC 150.1 FVZ

15 Estufa de secado, empresa Binder, tipo de dispositivo FDL 115 E2

Dispermat, empresa Getzmann tipo de dispositivo CV2-SIP

Comprobador de corte reticular, norma DIN EN ISO 2409, juego de plantillas de corte reticular CCP

20 Cuchillo cortador, empresa HEYCO modelo 01664000000

Cinta adhesiva, empresa TESA 4651

25 Balanza de laboratorio, Sartorius MSE 6202 S 100 DO

Rasqueta en espiral, empresa BYK Gardner, 100 µm

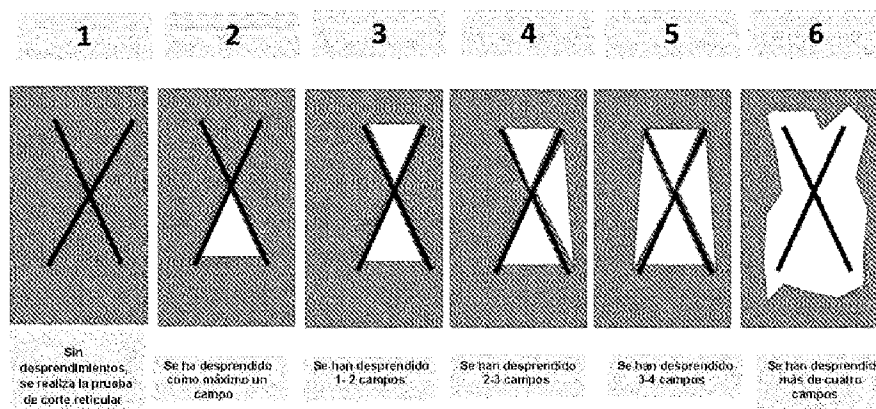
Procedimientos

Prueba de adherencia

35 Para comprobar de forma óptima la capacidad de adhesión de los agentes adhesivos, se ha demostrado que es útil llevar a cabo en primer lugar un examen preliminar con la prueba de corte de Andreas. Si una muestra se califica con un 1 (ningún desprendimiento), se somete a la prueba de corte reticular según la norma DIN EN ISO 2409. Por lo tanto, se puede minimizar el tiempo y el esfuerzo. A veces es suficiente utilizar solo el valor de la prueba de corte de Andreas.

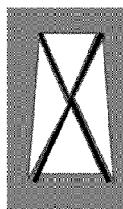
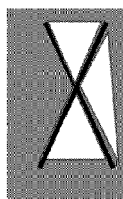
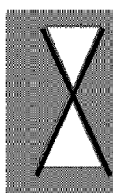
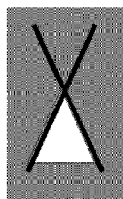
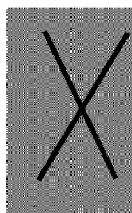
a) Pruebas preliminares con la prueba de corte de Andreas

40 Con un cuchillo cortador se cortan a lo largo de una regla dos hendiduras a 90° entre sí y de 3 a 4 cm de longitud cada una en el recubrimiento hasta el fondo. En el caso de sustratos plásticos se debe tener cuidado de no cortar el sustrato, si es posible. A continuación se cubre la zona rayada con cinta adhesiva TESA 4651, se presiona firmemente y después se retira. Se evalúa de la forma siguiente:



b) La prueba de corte reticular se lleva a cabo según la norma DIN EN ISO 2409.

El examen de compatibilidad se determina evaluando visualmente la película de barniz por medio de la escala (Tabla 4). Tabla 4: Escala de valoración visual de la película de barniz:



	Apariencia/características
1	Transparente
2	Ligeramente turbia
3	Ligeramente turbia y/o con motas
4	Turbia, con motas y poros
5	Muy turbia y/o cráteres, motas, poros, problemas de humedecimiento

Materiales**Tabla 5: Materias primas para las formulaciones de barniz**

Denominación comercial	Descripción química	Propósito de uso	Compañía
Macrynal® SM 510/60 LG	Poliacrilato hidroxifuncional	Polímero formador de película	Empresa Allnes
Setal® 1603	Poliéster que contiene grupos hidroxilo	Polímero formador de película	Empresa Allnex
Desmodur® N 3200	Poliisocianato	Endurecedor	Empresa Covestro
Desmodur® N 3600	Poliisocianato	Endurecedor	Empresa Covestro
Acetato de butilo	Acetato de butilo	Disolvente	Empresa Sigma-Aldrich
Acetato de butildiglicol	Acetato de butildiglicol	Disolvente	
Solvesso 100	Hidrocarburo aromático en el intervalo de destilación 166°C-181°C	Disolvente	Brenntag
Hydrosol A 170	Hidrocarburo aromático	Disolvente	DHC Solvent Chemie GmbH
Xileno	Mezcla isomérica de hidrocarburos aromáticos	Disolvente	Empresa Sigma-Aldrich
Acetato de metoxipropilo	Ésteres de ácido carboxílico	Disolvente	Empresa Sigma-Aldrich
TIB KAT® 318	Dicarbonato de dioctilestaño	Catalizador	TIB Chemicals AG
TIB KAT® 218	Dilaurato de dibutilestaño	Catalizador	TIB Chemicals AG
TEGO® Flow 300	Polímero que contiene acrilato	Aditivo nivelador	Empresa Evonik
TEGO® Airex 990	Antiespumante/desaireador	Antiespumante/desaireador	Empresa Evonik

5 Producción de las formulaciones de barniz

Para las pruebas técnicas de aplicación se produjeron en primer lugar las formulaciones de barniz E1 y E2 correspondientemente a los componentes y datos cuantitativos de la Tabla 6.

10 Formulación de barniz E1:

Los componentes (P1+P5 a P7, P10+P11 y P13+P14), sin el endurecedor (P4), se extrapolaron a 2 kg con las cantidades indicadas en la Tabla 6. En primer lugar, se pesó P1 en una lata de chapa con una capacidad volumétrica de 2,5 L. Las posiciones P5 a P7 y P10 a P13 se añadieron sucesivamente bajo agitación. La mezcla se preparó utilizando el dispositivo Dispermat de la empresa Getzmann, tipo de dispositivo CV2-SIP, un disco dispersante con un diámetro de 8 cm y una velocidad de rotación de 500 rpm y se agitó durante otros 20 minutos después de añadir la última posición. Se tuvo cuidado para garantizar que no se observaran estrías.

20 Formulación de barniz E2:

Para la formulación de barniz E2, todos los componentes (P2+P6, P8+P9 y P12+P14) excepto el endurecedor (P3) se extrapolaron a 2 kg con las cantidades indicadas en la Tabla 3 y se pesaron en una lata de chapa de capacidad volumétrica de 2,5 L. La mezcla se agitó utilizando un dispositivo Dispermat de la empresa Getzmann, tipo de dispositivo CV2-SIP con un disco dispersante con un diámetro de 8 cm y una velocidad de rotación de 500 rpm. En primer lugar se dispuso el aglutinante (P2), todos los demás componentes (P6 + P8 + P9 + P12 +P14) se añadieron bajo agitación. Después de añadir la última posición, se continuó con la agitación durante otros 20 minutos.

1) Preparación de las formulaciones de barniz para las pruebas de aplicación

Los agentes adhesivos según la invención HA1 - HA4, ejemplos comparativos VGA2 y PV 110 (Polyvest® 110) se añadieron respectivamente en 5 % en peso, referido al respectivo contenido en cuerpo sólido (E1 = 57,5 % en peso; E2 = 56,3 % en peso). Como referencia cero sirvió la formulación de barniz E1 o E2 sin adición de agente adhesivo.

- 5 Para la incorporación del agente adhesivo según la invención HA1 - HA4, ejemplos comparativos VGA2 y PV 110 se pesaron respectivamente 20 g de las formulaciones de barniz E1 y E2 (en los sistemas 2K incluyendo endurecedor) en una lata a rosca de PP de 50 ml (Dürrmann GmbH & Co KG, 85664 Hohenlinden) y se mezclaron por medio del Speedmixers durante 2000 revoluciones por minuto (empresa Hauschild Engineering, tipo DAC 150 FVZ). Las formulaciones de barniz preparadas se aplicaron después a diversos sustratos usando una rasqueta en espiral de 100
- 10 μm de forma que se lograra un espesor de capa seca de aproximadamente 40 μm en un estado seco. Se aplicó E1 respectivamente sobre vidrio, acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) Metzler y panel Q de aluminio A36. Se aplicó E2 sobre paneles Q de acero A36. Los sustratos aplicados se secaron o, respectivamente, se curaron a temperatura ambiente (23°C) durante la noche y a continuación a 60°C durante 2 días.

15 **Tabla 6: Composición de, en cada caso, 100 g de las formulaciones de barniz**

Posición P	Materias primas [g]	E1	E2
1	Macrynal® SM 510/60 LG	60,1	
2	Setal® 1603		55,7
3	Desmodur® N 3600		30,6
4	Desmodur® N 3200	21,3	
5	Acetato de metoxipropilo	4,6	
6	Acetato de butilo	5,5	11,1
7	Solvesso 100	3,4	
8	Hydrosol A 170		1,1
9	Acetato de butildiglicol		1,1
10	Xileno	4,2	
11	TIB KAT® 318	0,3	
12	TIB KAT® 218		0,3
13	TEGO® Flow 300	0,5	
14	TEGO® Airex 990	0,1	0,1

Los resultados se pueden encontrar en las tablas siguientes.

20 **Tabla 7: Formulación de barniz E1 sobre vidrio**

Ejemplos	Modificación química	Adherencia	Compatibilidad
		corte de Andreas / corte reticular	
	EO/PO (masa)		
E1		6	1
PV 110		6	4
VGA2	498g / 0	6	1
HA2	332 g / 306 g	2	1
HA3	520 g / 920 g	2	1

- 25 La formulación de barniz E1 como referencia cero no mostraba adherencia sobre vidrio, como era de esperar, así como ambos ejemplos comparativos PV 110 y VGA2. Además, la película de barniz en PV 110 era turbia y presentaba motas y/o poros.

- 30 Las formulaciones de barniz con los agentes adhesivos HA2 y HA3 según la invención mostraban una buena adherencia sobre vidrio con muy buena tolerabilidad. Ya que la prueba de corte de Andreas-Cut presentaba "solo" un 2, se prescindió de la prueba de corte reticular. Sorprendentemente, se pudo determinar que el efecto adherente se pudo mejorar claramente mediante la alcoxilación con adicionalmente al menos una unidad PO.

Tabla 8: Formulación de barniz E1 sobre ABS

Productos	Modificación química	Adherencia	Compatibilidad
		corte de Andreas / corte reticular	
	EO/PO (masa)		
E1		6	1
PV 110		6	4
VGA2	498g / 0	6	1
HA2	332 g / 306 g	4	1
HA3	520 g / 920 g	4	1

En ABS no resultó un cuadro de valoración similar al de vidrio.

5

Tabla 9: Formulación de barniz E1 sobre panel Q de aluminio A36

Productos	Modificación química	Adherencia	Compatibilidad
		corte de Andreas / corte reticular	
	EO/PO (masa)		
E2		6	1
PV 110		5	4
HA1	0 / 586 g	5	2
HA2	332 g / 306 g	3	1

Sobre sustrato de aluminio, también las formulaciones de barniz con los agentes adhesivos según la invención eran claramente mejores que las del ejemplo comparativo en al menos una propiedad, particularmente en la compatibilidad.

10

Tabla 10: Formulación de barniz E2 sobre panel Q S36 de acero

Productos	Modificación química	Adherencia	Compatibilidad
		corte de Andreas / corte reticular	
	EO/PO (masa)		
E3		5	1
PV 110		5	5
HA1	0 / 586 g	3	3
HA4	0 / 835 g	1 / GT3	4

Las formulaciones de barniz E2 con los agentes adhesivos según la invención mostraban claramente una mejora en la adherencia y la compatibilidad.

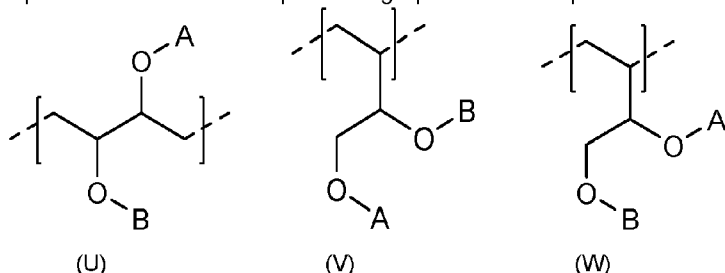
15

Los ejemplos mostraron de manera completamente inesperada el empleo universal de los agentes adhesivos según la invención.

20

REIVINDICACIONES

1. Agente adhesivo universal que contiene un compuesto a base de polibutadieno con al menos una unidad de repetición seleccionada a partir del grupo constituido por los restos dienlazantes



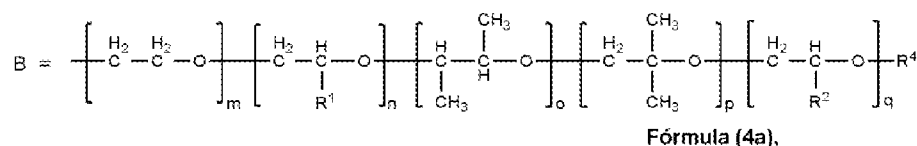
5

en donde

A es en cada caso, independientemente entre sí, un resto orgánico monoenlazante o un resto hidrógeno, preferentemente se selecciona en cada caso, independientemente entre sí, a partir del grupo que consiste en restos hidrocarburo monoenlazantes con 1 a 6 átomos de carbono,

10 de forma particularmente preferida se selecciona en cada caso, independientemente entre sí, a partir del grupo que consiste en restos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono,

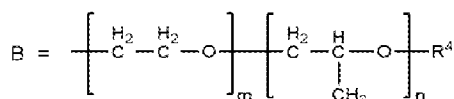
B se selecciona en cada caso, independientemente entre sí, a partir del grupo que consiste en restos de la Fórmula (4a),



Fórmula (4a),

15

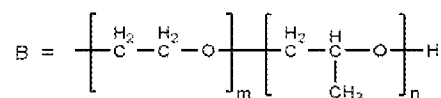
preferentemente se selecciona en cada caso, independientemente entre sí, a partir del grupo que consiste en restos de la Fórmula (4b),



Fórmula (4b),

20

en cada caso se selecciona independientemente entre sí a partir del grupo que consiste en restos de la Fórmula (4c)



Fórmula (4c);

25 R¹ se selecciona en cada caso, independientemente entre sí, del grupo que consiste en restos hidrocarburo monoenlazantes con 1 a 16 átomos de carbono,

preferentemente en cada caso, independientemente entre sí, es un resto alquilo con 1 a 16 átomos de carbono o un resto fenilo,

de forma particularmente preferida en cada caso, independientemente entre sí, es un resto metilo, un resto etilo o un resto fenilo;

30

R² es un resto de la fórmula -CH₂-O-R³;

R³ se selecciona en cada caso, independientemente entre sí, del grupo que consiste en restos hidrocarburo monoenlazantes con 3 a 18 átomos de carbono,

preferentemente en cada caso, independientemente entre sí, es un resto alilo, un resto butilo, un resto alquilo con 8 a 15 átomos de carbono o un resto fenilo que puede estar sustituido con restos monoenlazantes seleccionados a partir de restos hidrocarburo con 1 a 4 átomos de carbono;

35

de forma particularmente preferida es un resto terc-butilfenilo o un resto o-cresilo;

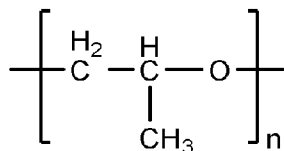
R⁴ en cada caso, independientemente entre sí, es un resto orgánico monoenlazante con 1 a 18 átomos de carbono o hidrógeno, preferentemente hidrógeno;

40

y

m, n, o, p y q son, en cada caso independientemente entre sí, de 0 a 300, preferentemente de 0 a 200, de forma particularmente preferida de 0 a 100, con la condición de que la suma de m, n, o, p y q sea superior a 1, preferentemente superior a 5, de forma particularmente preferida superior a 10; el resto B presenta al menos una unidad de repetición según

5



;

y está incluida concomitantemente cualquier permutación de unidades de repetición en el resto B.

- 10 2. Agente adhesivo según la reivindicación 1, **caracterizado por que** m, n, o, p y q son, en cada caso independientemente entre sí, de 0 a 100, preferentemente de 0 a 70, de forma particularmente preferida de 0 a 50, con la condición de que la suma de m, n, o, p y q sea superior a 1, preferentemente superior a 5, de forma particularmente preferida superior a 10.
- 15 3. Agente adhesivo según una de las reivindicaciones citadas anteriormente, **caracterizado por que** el peso molecular promedio en número M_n de la parte de polibutadieno, determinado según el método indicado en la descripción, asciende de 200 g/mol a 20000 g/mol, preferentemente de 500 g/mol a 10000 g/mol, de forma particularmente preferida de 700 g/mol a 5000 g/mol.
- 20 4. Agente adhesivo según una de las reivindicaciones citadas anteriormente, **caracterizado por que** la parte de polibutadieno del compuesto presenta preferentemente 0 % a 80 %, preferiblemente 0 % a 30 %, de forma particularmente preferida 0 % a 10 %, de forma muy particularmente preferida 0 % a 5 % de los dobles enlaces contenidos como dobles enlaces 1,2-vinilo, y 20 % a 100 %, preferentemente 70 % a 100 %, de forma particularmente preferida 90 % a 100 %, de forma muy particularmente preferida 95 % a 100 % de los dobles enlaces como dobles enlaces 1,4.
- 25 5. Agente adhesivo según una de las reivindicaciones citadas anteriormente, **caracterizado por que** el peso molecular del resto B, determinado según el método indicado en la descripción, asciende de 100 g/mol a 10000 g/mol, preferentemente de 200 g/mol a 7500 g/mol, de modo particularmente preferente de 400 g/mol a 5000 g/mol.
- 30 6. Agente adhesivo según una de las reivindicaciones citadas anteriormente, **caracterizado por que** el compuesto se produjo a base de polibutadienos lineales.
- 35 7. Agente adhesivo según una de las reivindicaciones citadas anteriormente, **caracterizado por que** el compuesto no presenta polibutadienos en posición terminal (dispuestos en forma de peine).
8. Agente adhesivo según una de las reivindicaciones citadas anteriormente, **caracterizado por que** el compuesto presenta exclusivamente unidades de repetición en posición lateral (dispuestas en forma de peine) (U), (V) y/o (W).
- 40 9. Empleo del agente adhesivo según una de las reivindicaciones citadas anteriormente para la producción de una composición adhesiva.
- 45 10. Empleo del agente adhesivo según una de las reivindicaciones citadas anteriormente o de la composición adhesiva según la reivindicación 9 para la producción de materiales de recubrimiento, como por ejemplo dispersiones, productos molturados, pinturas, barnices o tintas de impresión, cartuchos de tinta, resinas de molturación, concentrados pigmentarios, preparaciones de pintura, preparaciones pigmentarias, preparaciones de carga o composiciones de recubrimiento, composiciones de sellado y pegamento.
- 50 11. Procedimiento que comprende la aplicación de una composición formadora de película curable que contiene un agente adhesivo según una de las reivindicaciones citadas anteriormente o una composición adhesiva según la reivindicación 9 sobre un sustrato.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, siendo el sustrato metal, hormigón, madera, vidrio, plástico y/o un material compuesto, como por ejemplo fibra de vidrio y/o material compuesto de fibra de carbono.