

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 925 351**

51 Int. Cl.:

C09J 133/08 (2006.01)
C09J 133/06 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01)
C08G 71/04 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)
B32B 7/12 (2006.01)
C07D 317/34 (2006.01)
B32B 7/00 (2009.01)
B32B 27/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.06.2016 PCT/EP2016/062938**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2016 WO16202652**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2016 E 16732476 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2022 EP 3310866**

54 Título: **Copolímeros de acrilatos de carbonato de exo-vinileno cíclico**

30 Prioridad:

18.06.2015 EP 15172703

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.10.2022

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Str. 38
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**LICHT, ULRIKE;
SCHUMACHER, KARL-HEINZ;
KLOPSCH, RAINER y
GHISLIERI, DIEGO**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

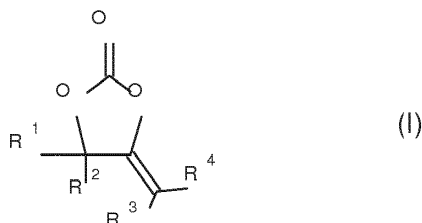
ES 2 925 351 T3

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

Copolímeros de acrilatos de carbonato de exo-vinileno cíclico

La invención se refiere a copolímeros de (a) monómeros M1 de la fórmula



5 en la que R¹ es un radical orgánico que tiene un grupo (met)acrílico,

R², R³ y R⁴, independientemente uno del otro, son un átomo de H o un grupo alquilo C1 a C10; y (b) monómeros M2 etilénicamente insaturados, copolimerizables por radicales libres, que son diferentes de los monómeros M1. También se describen los adhesivos de dos componentes que contienen los copolímeros y un endurecedor multifuncional. Los copolímeros y los adhesivos de dos componentes pueden usarse como adhesivos de laminación.

10 Los sistemas de dos componentes en los que los componentes de isocianato reaccionan con los componentes de poliol para formar un polímero de alto peso molecular se usan a menudo como adhesivos de revestimiento (también conocidos como adhesivos de laminación) para envases flexibles para alimentos. Estos sistemas se aplican como sistemas reactivos al cien por cien sin disolventes ni agua o como adhesivo disuelto en un disolvente orgánico. Los adhesivos se aplican mediante un sistema de aplicación adecuado a una lámina de plástico o de aluminio o también a un papel y, a continuación, si es necesario, tras la evaporación del disolvente, se lamina una segunda lámina bajo presión y, posiblemente, a mayor temperatura. En este procedimiento, se pueden producir laminados compuestos por dos o más películas o capas de papel. Los isocianatos reactivos contenidos en los adhesivos de laminación convencionales suponen un riesgo toxicológico. Por un lado, esto se refiere al procesamiento de estos adhesivos en la producción de laminados, ya que los isocianatos suelen tener una alta toxicidad y potencial alergénico. Por otro lado, existe el riesgo de que el isocianato aromático que no ha reaccionado completamente en el laminado de envases flexibles migre a través de la película interior al alimento envasado y se hidrolice allí a través de los componentes de agua del alimento para formar aminas aromáticas cancerígenas.

25 El documento WO 2011/157671 desvela un compuesto de carbonato cíclico con un doble enlace directamente en el sistema de anillos, que también se denomina carbonato de exo-vinileno. No se describen compuestos de carbonato de exo-vinileno cíclico que tengan un grupo acrilato polimerizable.

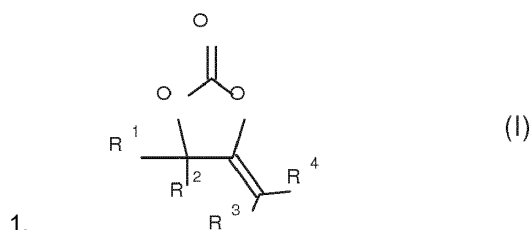
30 Del documento US 2003/100687 se conocen las 4-(met)acriloalquil-1,3-dioxolan-2-onas que se polimerizan con comonómeros etilénicamente insaturados para formar copolímeros que tienen grupos de 1,3-dioxolan-2-ona unidos a través de unidades alquilcarbonílicas. Los polímeros se someten a reacción con compuestos amínicos en la que se obtienen polímeros de injerto que tienen grupos uretano e hidroxilo. Los polímeros de injerto se usan en agentes de revestimiento. Del documento WO 2013/144299 se conocen los compuestos con un grupo carbonato cíclico y con un doble enlace polimerizable. El doble enlace polimerizable está unido aquí a través de un espaciador al grupo exo-vinileno del carbonato de exo-vinileno del documento WO 2011/157671. Los compuestos de carbonato cíclico del documento WO 2013/144299 se polimerizan y encuentran una gran variedad de usos como polímeros o copolímeros. Sin embargo, para las aplicaciones en adhesivos de dos componentes, las reactividades aún no son del todo adecuadas.

El objetivo de la invención consistía en poner a disposición una alternativa adecuada, un adhesivo de laminación sin isocianato para los envases flexibles. Este adhesivo debe ser capaz de crear una fuerza de adhesión suficientemente alta en el laminado de envases en poco tiempo.

40 Esto se consiguió copolimerizando ciertos acrilatos que contienen carbonato de exo-vinileno con comonómeros que contienen dobles enlaces olefinicos y mezclando estos copolímeros con un componente de agente de curado polifuncional. El adhesivo de laminación de acuerdo con la invención puede aplicarse como una solución en un disolvente orgánico o como un sistema cien por cien libre de disolventes y agua.

El objetivo de la invención son los copolímeros formados por copolimerización de radicales libres a partir de

(a) al menos un monómero M1 de fórmula



en el que R¹ es un radical orgánico que tiene un grupo (met)acrílico, R², R³ y R⁴ son independientemente un átomo de H o un grupo alquilo C1 a C10; y

(b) al menos un monómero M2, por ejemplo 1, 2, 3 o más, etilénicamente insaturado, copolimerizable por radicales, distinto de los monómeros M1.

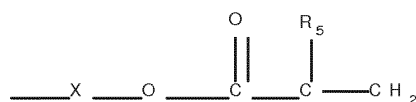
Los monómeros M1 se usan preferentemente en una cantidad de al menos el 1% en peso, en particular de al menos el 5% en peso o de al menos el 10% en peso, por ejemplo, del 5 al 50% en peso, particularmente preferentemente del 15 al 35% en peso, en base a la cantidad total de todos los monómeros. Los monómeros M2 se usan preferentemente en una cantidad del 1 al 99 % en peso los monómeros usados en la formulación son preferentemente del 50 al 95% en peso o del 65 al 85% en peso, en base a la cantidad total de todos los monómeros.

En la fórmula (I), R¹ representa un residuo orgánico que tiene un grupo (met)acrílico. R², R³ y R⁴ representan independientemente un átomo de H o un grupo alquilo C1 a C10. Los compuestos de fórmula I también se denominan en lo sucesivo (met)acrilatos de ExoVC. Preferentemente, R¹ representa un radical orgánico con un máximo de 24 átomos de carbono en total, en particular un máximo de 18 átomos de carbono y particularmente preferentemente un máximo de 14 átomos de carbono. R¹ puede contener otros heteroátomos además de oxígeno, como nitrógeno o azufre.

En una realización particular, R¹ consiste exclusivamente en carbono, hidrógeno y oxígeno y, por lo tanto, no contiene otros heteroátomos aparte de los átomos de oxígeno. Los átomos de oxígeno se encuentran en el grupo acrílico o metacrílico, o grupo (met)acrílico para abreviar, y posiblemente en otros grupos funcionales como los grupos éter, los grupos hidroxilo o los grupos carbonilo. En particular, R¹ contiene oxígeno en el grupo (met)acrílico y, además, sólo en los grupos éter que puedan estar presentes.

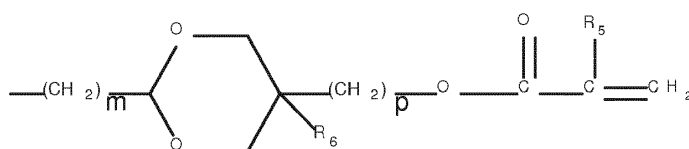
Particularmente preferente, R¹ es uno de los siguientes grupos de fórmula (II), (III) o (IV).

En la fórmula (II)



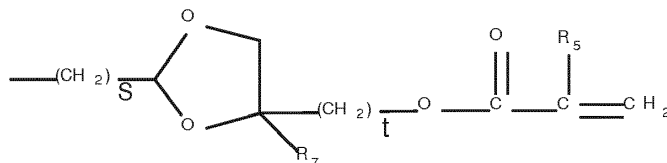
X representa un enlace o un grupo alquileo con 1 a 18 átomos de C y R⁵ representa un átomo de H o un grupo metilo. Preferentemente, X representa un grupo alquileo con 1 a 18 átomos de C. El grupo alquileo puede ser un grupo alquileo lineal o ramificado. Es especialmente preferente un grupo alquileo con 1 a 10 átomos de C. En particular, es un grupo alquileo lineal C1 a C10. En una realización particular, es un grupo alquileo lineal C2 a C8. En particular, es un grupo alquileo lineal C2 a C6, por ejemplo, un grupo etileno, n-propileno o n-butileno; muy preferentemente, X es un grupo n-propileno.

En la fórmula (III)



m y p representan independientemente 0 o un número entero de 1 a 10, R⁵ tiene el significado anterior y R⁶ representa un átomo de H o un grupo alquilo C1 a C10. Preferentemente, m representa un número entero de 1 a 10, en particular un número entero de 1 a 6, muy preferentemente m representa 1. Preferentemente, p es 0 o un número entero de 1 a 6, en particular p es un número entero de 1 a 6, muy preferentemente p es 1. En una realización particular, m y p representan independientemente un número entero de 1 a 6. En una realización muy especial, tanto m como p representan 1. R⁶ representa preferentemente un átomo de H o un grupo alquilo C1 a C6. En una realización particular, R⁶ representa un grupo alquilo C1 a C6, por ejemplo, un grupo metilo o un grupo etilo, en particular un grupo etilo.

En la fórmula (IV)



s y t representan independientemente 0 o un número entero de 1 a 10, R⁵ tiene el significado anterior y R⁷ representa un átomo de H o un grupo alquilo C1 a C10. Preferentemente, s y t representan independientemente un número entero de 1 a 10, especialmente un número entero de 1 a 6. En una realización particular, tanto s como t representan 1. R⁷ representa preferentemente un átomo de H o un grupo alquilo C1 a C6. En una realización particular, R⁷ representa un átomo de H.

En los compuestos de fórmula I, R² representa preferentemente un átomo de H o un grupo alquilo C1 a C6. En particular, R² representa un grupo alquilo de C1 a C6, especialmente preferente un grupo metilo.

En los compuestos de fórmula I, R³ y R⁴ representan independientemente un átomo de H o un grupo alquilo C1 a C10. El grupo alquilo es, en particular, un grupo alquilo C1 a C6, preferentemente un grupo alquilo C1 a C3 y, en una realización particular, un grupo metilo.

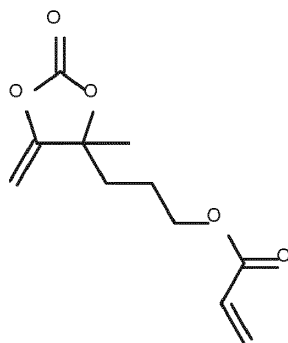
Preferentemente, al menos uno de los radicales R³ y R⁴ representa un átomo de H. De manera particularmente preferente, tanto R³ como R⁴ representan un átomo de H o uno de R³ y R⁴ representa un átomo de H y el otro un grupo alquilo, en particular un grupo metilo o etilo. Muy preferentemente, tanto R³ como R⁴ representan un átomo de H.

R⁵ representa preferentemente un átomo de H en todos los compuestos de fórmula I (o de las fórmulas II a IV), por lo que los compuestos de fórmula I son preferentemente compuestos acrílicos.

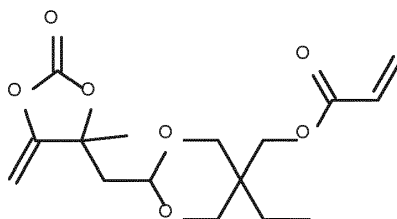
Los compuestos de fórmula I particularmente preferentes son aquellos en los que R¹ es un grupo de fórmula (II) o (III), en particular un grupo de fórmula (II).

Como ejemplos de compuestos de fórmula (1), se mencionan los siguientes compuestos preferentes:

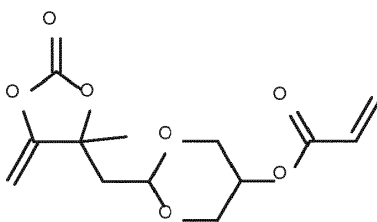
Un compuesto de la fórmula I a



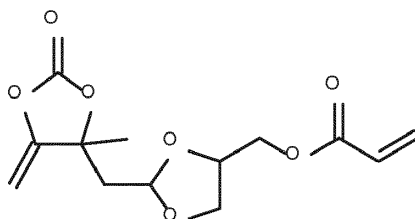
Un compuesto de la fórmula I b



Un compuesto de la fórmula I c



y un compuesto de la fórmula I d

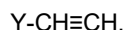


Preparación de compuestos de fórmula (I) con R¹ = fórmula (II):

- 5 Los compuestos de fórmula (I) con R¹ = fórmula (II) pueden prepararse, en particular, mediante un procedimiento en el que
- en una primera etapa, un compuesto que tiene un triple enlace terminal se hace reaccionar con una hidroxialcanona o un hidroxialcano, en el que el triple enlace se añade al grupo carbonilo de la hidroxialcanona o el hidroxialcano para formar un compuesto dihidroxi,
- 10
- en una segunda etapa, el grupo hidroxilo del compuesto dihidroxi obtenido, que no se ha originado a partir del grupo carbonilo, se protege con un grupo protector,
 - en una tercera etapa con dióxido de carbono se produce el cierre del anillo al grupo carbonato y
 - en una cuarta etapa, el grupo protector se sustituye por un grupo (met)acrílico.

A la etapa 1:

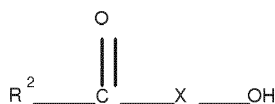
- 15 La reacción de la primera etapa es una conocida adición de triples enlaces a un grupo carbonilo. Los compuestos adecuados con un triple enlace terminal son, en particular, los compuestos de la fórmula V



- 20 en la que Y representa un átomo de H, un grupo hidrocarbonado con 1 a 10 átomos de C, por ejemplo, un grupo alquilo o arilo o un grupo protector con un máximo de 10 átomos de C. En la medida en que Y no es un grupo protector, los sustituyentes del átomo de C sustituido por Y determinan los posteriores radicales R³ y R⁴ de la fórmula I. Por tanto, a partir de la fórmula V, uno de los radicales R³ o R⁴ de la fórmula I es un átomo de H y el otro es Y. Por lo tanto, los significados preferentes de Y corresponden a los significados preferentes de R³ o R⁴.

- 25 Sin embargo, Y también puede representar un grupo protector. Los grupos protectores se separan de nuevo durante o después de la síntesis, de modo que en este caso los residuos posteriores R³ y R⁴ de la fórmula I representan ambos un átomo de H. Un grupo protector adecuado es, por ejemplo, el grupo trimetilsililo (TMS para abreviar)

Las hidroxialcanonas o hidroxialcanos preferentes son compuestos de fórmula VI



- 30 en los que R² es un átomo de H o un grupo alquilo C1 a C10. R² corresponde a R² en la fórmula I; en una realización preferente, R² es un grupo metilo. X corresponde a la X de la fórmula II. Los significados preferentes de R² y X ya se han discutido anteriormente.

- 35 Se conocen varios procedimientos para llevar a cabo la reacción de adición. Preferentemente, los compuestos de partida se hacen reaccionar en presencia de una base fuerte. Las bases fuertes preferentes son los alcoholatos metálicos. Se trata preferentemente de sales metálicas de alcoholes alifáticos, en particular de sales metálicas de alcoholes C1 a C8, preferentemente C2 a C6, como el etanol, el n-propanol, el iso-propanol, el n-butanol o el butanol terciario. Los cationes metálicos de los alcoholatos metálicos son preferentemente cationes alcalinos, por ejemplo,

los cationes de sodio o de potasio. Los alcoholatos metálicos preferentes son, por ejemplo, el butilato terciario de potasio, el butilato terciario de sodio, el isopropilato de potasio y el isopropilato de sodio.

5 La reacción se lleva a cabo preferentemente en presencia de un disolvente. Como disolventes se prefieren los inertes, que no contienen grupos reactivos que reaccionen con los compuestos de partida. Se prefieren especialmente los disolventes inertes, polares y apróticos. Se pueden mencionar como tales los compuestos de éteres cíclicos, en particular el THF. La reacción es generalmente exotérmica, por lo que se prefiere el enfriamiento durante la reacción. La temperatura de la mezcla de reacción es preferentemente de 50°C como máximo, en particular de 25°C como máximo; preferentemente está entre 0 y 25°C.

10 Para trabajar la mezcla de productos obtenida, se puede añadir agua, opcionalmente ácido y opcionalmente un disolvente orgánico no polar. En la medida en que el producto de valor de la primera etapa ya forma una fase orgánica independiente, se puede prescindir del disolvente orgánico. Se forman dos fases, de las cuales la fase orgánica es el producto de la primera etapa (productos de adición). La fase orgánica puede secarse para eliminar el agua. El disolvente puede separarse fácilmente por destilación. El producto puede obtenerse en forma pura por destilación al vacío. Alternativamente, la elaboración también puede llevarse a cabo de acuerdo con los
15 procedimientos habituales de cristalización o extracción, especialmente si el producto de la primera etapa tiene un punto de ebullición muy alto.

A la etapa 2:

20 En la segunda etapa, un grupo hidroxilo del compuesto dihidroxilo obtenido se protege con un grupo protector. El grupo hidroxilo, que se originó a partir del grupo carbonilo, reacciona con el CO₂ en la tercera etapa para formar el anillo de carbonato. El grupo hidroxilo del compuesto de partida que ya está presente antes de la primera etapa (grupo hidroxilo de partida para abreviar) que ya está presente antes de la primera etapa se protege para evitar reacciones secundarias.

25 Los grupos ésteres son particularmente adecuados como grupos protectores. Para ello, el grupo hidroxilo de partida se hace reaccionar con un ácido o un derivado del ácido. Preferentemente, la reacción es con un ácido carboxílico, por ejemplo, ácido fórmico o ácido acético, o en particular con un derivado del ácido carboxílico, por ejemplo, un anhídrido del ácido carboxílico, un éster del ácido carboxílico o un cloruro del ácido carboxílico.

30 El grupo hidroxilo de partida es mucho más reactivo que el grupo hidroxilo originado por el grupo carbonilo. Por lo tanto, durante la esterificación sólo se forma el éster del grupo hidroxilo de partida. La esterificación se detiene antes de que se observe la esterificación con el otro grupo hidroxilo. La reacción puede controlarse mediante cromatografía de gases.

35 La esterificación puede llevarse a cabo de acuerdo con los procedimientos habituales. Durante la reacción, la temperatura se incrementa preferentemente sólo de forma lenta, de modo que el progreso de la formación de ésteres pueda seguirse bien cromatográficamente y la reacción pueda detenerse a tiempo. La reacción puede tener lugar, por ejemplo, a temperaturas de 0 a 100°C, preferentemente entre 0 y 40°C. El éster obtenido puede purificarse por destilación. En los puntos de ebullición elevados, también se puede considerar el procesamiento y la purificación por cristalización o extracción.

A la etapa 3:

40 En una tercera etapa, tiene lugar el cierre del anillo con dióxido de carbono para formar el grupo carbonato cíclico. Para ello, el dióxido de carbono se pone preferentemente en contacto con el éster en estado gaseoso o supercrítico bajo presión. Por lo tanto, la reacción se realiza preferentemente en un autoclave. El dióxido de carbono también puede usarse en mezclas con gas inerte.

45 La reacción se lleva a cabo preferentemente en presencia de catalizadores. Preferentemente, se lleva a cabo en presencia de una base como catalizador o, más preferentemente, en presencia de un sistema catalizador formado por una base y una sal metálica. Las bases preferentes son los compuestos con al menos un grupo amino terciario, por ejemplo, con uno a tres grupos amino terciarios. Las bases de este tipo son conocidas. Suelen tener un peso molecular inferior a 500 g/mol, especialmente inferior a 300 g/mol. En particular, se trata de compuestos alifáticos o cicloalifáticos.

Las bases mencionadas son, por ejemplo

TMTACN (N,N',N"-trimetil-1,4,7-triazaciclonano),

50 PMDETA (Pentametildietilentriamina)

TMEDA (tetrametilendiamina)

DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) o

DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-en).

La sal metálica es preferentemente una sal con cationes de valencia uno a tres, en particular cationes de Cu, Ag o Au. El anión de las sales metálicas es preferentemente un carboxilato, en particular un carboxilato C1 a C6. Las sales metálicas preferentes son el acetato de plata o el acetato de cobre.

- 5 Los fosfanos también pueden ser considerados como catalizadores. En particular, se trata de fosfanos triarilos. Pueden usarse solos o también en combinación con una sal metálica.

La reacción se realiza preferentemente a una presión de 1 a 100 bares, en particular de 5 a 70 bares. La temperatura de la mezcla de reacción es preferentemente de 10 a 100°C, en particular de 10 a 80°C. La reacción puede controlarse, por ejemplo, mediante cromatografía de gases.

- 10 Tras el enfriamiento y la liberación de la presión, el producto obtenido (éster de ExoVC) se puede procesar. Puede añadirse un disolvente orgánico, preferentemente un disolvente orgánico inerte e hidrófobo como el diclorometano o el tolueno, y un ácido acuoso, por ejemplo, HCl acuoso, de forma que se formen dos fases. La fase orgánica contiene el producto deseado. El agua puede eliminarse de la fase orgánica mediante el secado. El disolvente puede eliminarse por destilación. El producto puede ser purificado por destilación. Una destilación suave y, por lo tanto, preferente es, por ejemplo, la destilación en un evaporador de película fina. Los evaporadores de película fina con sistema de limpieza son especialmente adecuados para este fin. Alternativamente, si el producto de la tercera etapa tiene un punto de ebullición alto, se puede considerar el procesamiento y la purificación por cristalización o extracción.

A la etapa 4:

- 20 En la cuarta etapa, el ExoVC protegido obtenido en la tercera etapa, por ejemplo, el éster de ExoVC, se hace reaccionar con un compuesto (met)acrílico para dar el (met)acrilato de ExoVC de fórmula I. El compuesto (met)acrílico usado es, en particular, un (met)acrilato de alquilo, por ejemplo, el (met)acrilato de metilo. El grupo protector, en la presente memoria el formiato, se somete a sustitución por el grupo (met)acrílico, en la que se libera el correspondiente formiato de alquilo.

- 25 Esta reacción puede llevarse a cabo por diversos procedimientos conocidos por el experto. Preferentemente, se lleva a cabo de forma enzimática. Las lipasas son enzimas adecuadas para este fin. Las lipasas catalizan la degradación de las grasas o la formación de grasas a partir de los ácidos grasos y del glicerol y, por lo tanto, también son adecuadas como catalizadores de esterificaciones o transesterificaciones o de las correspondientes reacciones de transesterificación en las que dos ésteres intercambian su residuo del alcohol usado de la reacción de esterificación. Una lipasa adecuada es, por ejemplo, la enzima Lipasa B de Candida Antartica. Las lipasas se usan preferentemente en forma inmovilizada. Las lipasas inmovilizadas son las que están unidas a un soporte. Los portadores adecuados son polímeros orgánicos naturales como la celulosa, polímeros orgánicos sintéticos como el poliestireno o sustancias inorgánicas como las arcillas o los silicatos.

- 35 La reacción catalizada enzimáticamente puede tener lugar, por ejemplo, a una temperatura de la mezcla de reacción de 0 a 100°C, preferentemente de 20 a 80°C, más preferentemente de 30 a 60°C. La reacción se realiza simplemente a la presión normal, un aumento o disminución de la presión no es necesario, pero tampoco es desventajoso.

- 40 La reacción es una reacción de equilibrio. Por lo tanto, el compuesto liberado durante la reacción se elimina preferentemente de la mezcla, ya sea por destilación, por ejemplo, el formiato de alquilo liberado, o también por absorción, por ejemplo, en un tamiz molecular. La eliminación del compuesto liberado puede realizarse de forma continua, por ejemplo, mediante un vacío permanente. También se puede interrumpir la reacción después de un tiempo determinado para eliminar la conexión liberada y reanudarla. Por último, la enzima puede separarse de la mezcla de reacción por filtración y la mezcla puede purificarse mediante la separación por destilación de los materiales de partida sin reaccionar o de los subproductos formados.

- 45 En general, la aplicación en las cuatro etapas se desarrolla sin problemas y de forma sencilla, por lo que también es adecuada para una escala industrial. El (met)acrilato de exoVC se obtiene con alto rendimiento y selectividad. En el ejemplo de producción 2.1 también se puede encontrar una representación esquemática de las cuatro etapas.

Preparación de compuestos de fórmula (I) con R^1 = fórmula (III)

- 50 Los compuestos de fórmula (I) con R^1 = fórmula (III) pueden prepararse en particular mediante procedimientos en los que

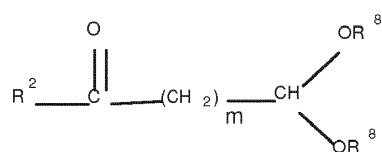
- en una primera etapa, un compuesto que tiene un triple enlace terminal se hace reaccionar con una alcanona o un alcano que contiene un grupo acetal, en el que el triple enlace se añade al grupo carbonilo de la alcanona o el alcano para formar un compuesto hidroxilo,
- en una segunda etapa con dióxido de carbono se produce el cierre del anillo al grupo carbonato,

- en una tercera etapa, el cierre del anillo al anillo de 1,3-dioxano se lleva a cabo por reacción del grupo acetal con un compuesto que tiene un total de al menos tres grupos hidroxilo, en el que dos de los grupos hidroxilo se encuentran en la posición 1,3, y
- en una cuarta etapa, el grupo (met)acrílico se introduce mediante una esterificación o transesterificación del grupo hidroxilo restante.

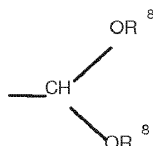
A la etapa 1

La reacción de la primera etapa es una conocida adición de triples enlaces a un grupo carbonilo. Los compuestos adecuados con un triple enlace terminal son, en particular, los compuestos de fórmula V que se han enumerado anteriormente. Las observaciones anteriores sobre la fórmula V y los compuestos preferentes de la fórmula se aplican aquí mutatis mutandis.

Las alcanonas o alcanos usados contienen un grupo acetal. Las alcanos o alcanos preferentes con un grupo acetal son los de fórmula VII



en los que R^2 es un átomo de H o un grupo alquilo C_1 a C_{10} , m es 0 o un número entero de 1 a 10. m corresponde a m en la fórmula III anterior y tiene los significados correspondientes y preferentes.



representa el grupo acetal, en el que R^8 significa un grupo hidrocarbonado, en particular un grupo alquilo C_1 a C_{10} , particularmente preferente un grupo metilo. R^2 corresponde a R^2 en la fórmula I y tiene los significados correspondientes y preferentes; en una realización preferente R^2 es un grupo metilo.

Para llevar a cabo la reacción de adición, se aplican análogamente las explicaciones anteriores para la etapa 1 en la preparación de compuestos de fórmula I con R^1 = fórmula II.

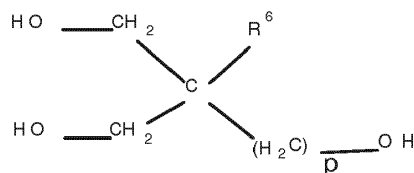
A la etapa 2

En la etapa 2, se produce el cierre del anillo. Aquí, las explicaciones anteriores para la etapa 3 se aplican de forma análoga a la preparación de los compuestos de fórmula I con R^1 = fórmula II. El producto de la segunda etapa es un compuesto con un grupo carbonato cíclico y un grupo acetal.

A la etapa 3

En la tercera etapa, se produce el cierre del anillo para el anillo de 1,3 dioxano. Para ello, el producto de la segunda etapa se hace reaccionar con un compuesto que tenga un total de al menos tres grupos hidroxilo, preferentemente exactamente tres grupos hidroxilo, en el que dos de los grupos hidroxilo se encuentran en la posición 1,3. Los dos grupos hidroxilo en la posición 1,3 forman el anillo de 1,3 dioxano por reacción con el grupo acetal. Esta reacción puede llevarse a cabo de acuerdo con los procedimientos habituales.

El compuesto con al menos tres grupos hidroxilo es preferentemente un compuesto de fórmula VIII



R^6 y p corresponden a R^6 y p en la fórmula III anterior y, por tanto, tienen los significados correspondientes y preferentes. En particular, el compuesto de fórmula VIII es el trimetilolpropano.

La reacción puede llevarse a cabo en presencia o ausencia de disolvente. Preferentemente se hace en presencia de disolvente. El disolvente se elige preferentemente de forma que todos los materiales de partida se disuelvan lo más completamente posible. Durante la reacción, se desprende el alcohol HO-R^8 , en concreto el metanol. Si se usa un

disolvente de alto punto de ebullición, como el tolueno, el metanol puede eliminarse fácilmente por destilación. Sin embargo, el alcohol HO-R⁸, especialmente el metanol, también puede permanecer en la mezcla de reacción; por lo tanto, también son adecuados los disolventes con un punto de ebullición más bajo o los disolventes polares, como el acetonitrilo.

- 5 Preferentemente, la reacción tiene lugar en presencia de catalizadores. Los catalizadores adecuados son, por ejemplo, ácidos orgánicos o inorgánicos. Algunos ejemplos son el ácido metanosulfónico y el ácido p-toluenosulfónico.

Si es necesario, el disolvente usado en la reacción puede ser eliminado antes de su procesamiento posterior. A su vez, la elaboración puede realizarse por separación de fases.

- 10 Para ello, se añade un disolvente adecuado que disuelva lo más completamente posible el producto deseado de la tercera etapa y que sea inmiscible con agua. Como disolventes se pueden utilizar, por ejemplo, tolueno o MTBE (éter metil terc-butílico). La fase orgánica obtenida puede lavarse con agua una o varias veces. La fase acuosa se desecha en cada caso. La fase orgánica puede purificarse por destilación o cristalización.

A la etapa 4

- 15 Finalmente, en la cuarta etapa, se obtiene el compuesto de fórmula I con R¹ = fórmula III mediante una transesterificación. Esta cuarta etapa corresponde a la cuarta etapa en la preparación de los compuestos de fórmula I con R¹ = fórmula II, sólo con la diferencia de que aquí el punto de partida no es un alcohol protegido sino uno no protegido. Por lo tanto, todas las afirmaciones anteriores a este respecto se aplican en consecuencia.

En el ejemplo de fabricación también se puede encontrar una representación esquemática de las cuatro etapas.

- 20 En un procedimiento alternativo, el orden de las etapas podría cambiarse y, por ejemplo, el orden de las etapas 2 y 3 podría invertirse para dar el orden 1-3-2-4 de las etapas precedentes. Entonces la transacetalización se llevaría a cabo primero con el compuesto de fórmula VIII. Preferentemente, el tercer grupo hidroxilo del compuesto VIII, que no debe participar en la transacetalización, está protegido por un grupo protector. Sólo entonces se produce el cierre del anillo con CO₂.

- 25 Sin embargo, se prefiere el orden numérico anterior de las etapas, desde la etapa 1, pasando por la etapa 2, luego la 3 hasta la 4.

Preparación de compuestos de fórmula (I) con R¹ = fórmula (IV) Los compuestos de fórmula (I) con R¹ = fórmula (IV) pueden prepararse en particular mediante procedimientos en los que

- 30 – en una primera etapa, un compuesto que tiene un triple enlace terminal se hace reaccionar con una alcanona o un alcano que contiene un grupo acetal, en el que el triple enlace se añade al grupo carbonilo de la alcanona o el alcano para formar un compuesto hidroxilo,
 – en una segunda etapa con dióxido de carbono se produce el cierre del anillo al grupo carbonato,
 – en una tercera etapa, el cierre del anillo al anillo de 1,3-dioxolano se lleva a cabo por reacción del grupo acetal con un compuesto que tiene un total de al menos tres grupos hidroxilo, en el que dos de los grupos hidroxilo se encuentran en la posición 1,2, y
 35 – en una cuarta etapa, el grupo (met)acrílico se introduce mediante una esterificación o transesterificación del grupo hidroxilo restante.

- 40 Estas cuatro etapas corresponden a las cuatro etapas de la preparación de los compuestos de la fórmula I con R¹ = fórmula III descritas anteriormente. Por lo tanto, las explicaciones anteriores para la preparación de los compuestos de la fórmula I con R¹ = fórmula III se aplican en consecuencia, a menos que se indique lo contrario a continuación. La diferencia esencial es, naturalmente, la elección del compuesto con al menos tres grupos hidroxilo en la tercera posición, dado que se produce un anillo de 1,3 dioxolano (de cinco anillos) en lugar de un anillo de 1,3 dioxano (de seis anillos). En consecuencia, dos de los grupos hidroxilo del compuesto están en la posición 1,2. Un compuesto
 45 preferente con tres de estos grupos hidroxilo es el glicerol.

Los monómeros adecuados M2 (comonómeros) son principalmente monoetilénicamente insaturados, pero también compuestos conjugados dietilénicamente insaturados. Los comonómeros M2 incluyen, por ejemplo:

- b1 ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ y dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados como el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido vinilacético, el ácido crotónico, el ácido fumárico, el ácido maleico y el ácido itacónico;
 50 b2 Amidas de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ y dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados como la acrilamida, la metacrilamida, la amida del ácido fumárico y la maleimida;
 b3 Anhídridos de ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados, como el anhídrido maleico;
 b4 Ésteres hidroxil-alquílicos C₂-C₄ de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ y dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturado, como acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 2-

- hidroxibutilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxibutilo, metacrilato de 4-hidroxibutilo;
- b5 ácidos sulfónicos monoetilénicamente insaturados y sus sales, por ejemplo, ácido vinílico sulfónico, ácido alílico sulfónico, ácido metalo sulfónico, ácido estireno sulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropano sulfónico, ácido 2-acrilamidoetanosulfónico, ácido 2-metacrilamidoetanosulfónico, ácido 2-acriloxietanosulfónico, ácido 2-metacriloxietanosulfónico, ácido 3-acriloxipropanosulfónico y ácido 2-metacriloxipropanosulfónico;
- b6 nitrilos monoetilénicamente insaturados con 3 a 5 átomos de C, como el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo;
- b7 heterociclos de N-vinilo como la N-vinilpirrolidona, la N-vinilcaprolactama, el N-vinilimidazol;
- b8 compuestos monoetilénicamente insaturados que tengan al menos un grupo de óxido de poli-alquileo C₂-C₄, por ejemplo, éteres vinílicos y alílicos de poli-alquilenglicoles C₂-C₄ o alquil C₁-C₁₀-poli-alquilenglicoles C₂-C₄, ésteres de ácidos monocarboxílicos y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados que tengan de 3 a 8 átomos de C con poli-alquilenglicoles C₂-C₄ o alquil C₁-C₁₀-poli-alquilenglicoles C₂-C₄;
- b9 hidrocarburos vinilaromáticos como el estireno, el α-metilestireno y los isómeros del viniltolueno;
- b10 ésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ insaturados con alcanos C₁-C₂₀, cicloalcanos C₅-C₈, fenil-alcanos C₁-C₄ o fenoxi-alcanos C₁-C₄, por ejemplo, ésteres de ácido acrílico con alcanos C₁-C₂₀ como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de terc-acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de decilo, acrilato de laurilo y acrilato de estearilo, ésteres de ácido acrílico con cicloalcanos C₅-C₁₀, como el acrilato de ciclohexilo, ésteres de ácido acrílico con fenil-alcanos C₁-C₄, como el acrilato de bencilo, el acrilato de 2-feniletilo y el acrilato de 1-feniletilo, ésteres del ácido acrílico con fenoxi-alcanos C₁-C₄ como el acrilato de 2-fenoxietilo, ésteres del ácido metacrílico con alcanos C₁-C₂₀, preferentemente alcanos C₁-C₁₀, como el metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de 2-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de terc-metacrilato de butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de decilo, metacrilato de laurilo y metacrilato de estearilo, ésteres de ácido metacrílico con cicloalcanos C₅-C₁₀ como el metacrilato de ciclohexilo, ésteres del ácido metacrílico con fenil-alcanos C₁-C₄ como el metacrilato de bencilo, el metacrilato de 2-feniletilo y el metacrilato de 1-feniletilo y ésteres del ácido metacrílico con fenoxi-alcanos C₁-C₄ como el metacrilato de 2-fenoxietilo;
- b11 Diésteres de ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados con alcanos C₁-C₂₀, cicloalcanos C₅-C₈, fenil-alcanos C₁-C₄ o fenoxi-alcanos C₁-C₄;
- b12 alquilamidas C₁-C₂₀ y di-alquilamidas C₁-C₂₀ de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈, monoetilénicamente insaturados en particular las alquilamidas C₁-C₂₀ y dialquilamidas C₁-C₂₀ del ácido acrílico y del ácido metacrílico, por ejemplo Etilacrilamida, dimetilacrilamida, dietilacrilamida, n-propilacrilamida, n-butilacrilamida, laurilacrilamida, estearilacrilamida, etilmetacrilamida, dimetilmetacrilamida, dietilmetacrilamida, n-propilmetacrilamida, n-butilmetacrilamida, laurilmetacrilamida, estearilmetacrilamida;
- b13 Ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos con 1 a 20 átomos de C, por ejemplo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, hexanoato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo;
- b14 olefinas C₄-C₁₀ dietilénicamente insaturadas conjugadas como el butadieno y el isopreno;
- b15 Olefinas C₂-C₂₀ como etileno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, 1-hexeno, 1-octeno, diisobuteno y 1-deceno;
- b16 olefinas C₂-C₂₀ sustituidas por halógenos, como el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, el bromuro de vinilo, el fluoroeteno, el 1,1-difluoroeteno y el tetrafluoroeteno;
- b17 monómeros monoetilénicamente insaturados que tengan uno o dos grupos epóxidos, tales como mono y diésteres de ácidos mono o dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados, en particular mono y diésteres de epoxialcanos C₃-C₁₀, por ejemplo ésteres mono o diglicídicos de ácidos monocarboxílicos C₄-C₈ o dicarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, como el acrilato de glicidilo y el metacrilato de glicidilo, o éteres de epoxialcanos C₃-C₁₀ monoetilénicamente insaturados en particular éteres alílicos o metílicos, por ejemplo, éter glicídico alílico y éter glicídico metílico;
- b18 monómeros monoetilénicamente insaturados que tengan al menos un grupo carbonato, en particular un grupo carbonato cíclico, por ejemplo, un grupo 1,3-dioxolan-2-ona o un grupo 4-metil-1,3-dioxolan-2-ona, por ejemplo, acrilato de carbonato de propileno ([1,3-dioxolan-2-ona-4-il]acrilato de metilo) o metacrilato de carbonato de propileno ([1,3-dioxolan-2-ona-4-il]metacrilato de metilo);
- b19 ésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados o de ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados con alquenos C₈-C₂₄ o alcanodienos C₈-C₂₄, en particular los ésteres del ácido acrílico o del ácido metacrílico, como el acrilato de oleilo, el metacrilato de oleilo, el acrilato de linoleilo o el metacrilato de linoleilo.

Los monómeros M2 preferentes son los de los grupos b9 (preferentemente hidrocarburos aromáticos vinílicos, especialmente estireno), b10 (preferentemente ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico con alcoholes C₁-C₂₀, por ejemplo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de metilo y metacrilato de metilo), b13 (preferentemente acetato de vinilo) y b14 (preferentemente butadieno).

En la medida en que el polímero de acuerdo con la invención contiene al menos un monómero M2 de los grupos b9 y b10, polimerizado en el mismo, los monómeros M1 a polimerizar comprenden preferentemente del 1 al 99% en peso, en particular del 5 al 95% en peso y más particularmente del 10 al 90% en peso de al menos un compuesto de la fórmula I y del 1 al 99% en peso, en particular del 5 al 95% en peso y especialmente del 10 al 90% en peso, de

al menos un monómero M2, preferentemente monoetilénicamente insaturado, en el que los porcentajes en peso se basan en la cantidad total de los monómeros.

Siempre que los monómeros M1 de la fórmula I se hagan reaccionar con un monómero M2 del grupo b9, como un hidrocarburo vinilaromático como el estireno, y otro monómero M2 del grupo b10, como un éster del ácido acrílico o del ácido metacrílico con un alcohol C₁-C₂₀ como el acrilato de metilo, el metacrilato de metilo, el acrilato de n-butilo o el acrilato de 2-etilhexilo, los monómeros del grupo b9 a polimerizar se hacen reaccionar preferentemente en una cantidad del 10 al 80 % en peso, en particular del 20 al 60 % en peso, y los monómeros del grupo b10 a polimerizar en una cantidad del 10 al 80 % en peso, en particular del 20 al 60 % en peso, en el que los porcentajes en peso se basan en la cantidad total de los monómeros. Los monómeros de fórmula I constituyen entonces preferentemente del 10 al 80% en peso, en particular del 20 al 60% en peso, sobre la base de la cantidad total de monómeros M. En particular, los comonómeros M2 de los grupos b9 y b10 se usan entonces preferentemente en la proporción de comonómeros del grupo b9 a comonómeros del grupo b10 de 10:1 a 1:10, en particular 5:1 a 1:5.

Si los monómeros M1 de la fórmula I se copolimerizan con un comonómero M2 del grupo b10, como un éster de ácido acrílico o de ácido metacrílico con un alcohol C₁-C₂₀ como, por ejemplo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo o acrilato de 2-etilhexilo, los monómeros M2 del grupo b10 que se van a polimerizar se hacen reaccionar preferentemente en una cantidad del 1 al 99% en peso, preferentemente del 50 al 95% en peso, y los monómeros M1 de la fórmula I en una cantidad del 1 al 99 % en peso, preferentemente del 5 al 50 % en peso, sobre la base de la cantidad total de los monómeros M.

Además, puede ser conveniente que los monómeros M1 comprendan, además de los monómeros de fórmula I y el o los comonómero(s) M2, uno o más monómeros polietilénicamente insaturados que tengan, por ejemplo, 2, 3 o 4 dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados, también denominados en lo sucesivo monómeros M3. Ejemplos de monómeros M3 son diésteres y triésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, en particular los bisacrilatos y trisacrilatos de dioles o polioles con 3 o más grupos OH, por ejemplo, los bisacrilatos y los bimetacrilatos de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, neopentilglicol o polietilenglicoles. Dichos monómeros M3 se usan, si se desea, por ejemplo, en una cantidad del 0,01 al 10% en peso, en base a la cantidad total de monómeros a polimerizar.

Los polímeros de acuerdo con la invención tienen preferentemente un peso molecular medio en número en el intervalo de 1000 a 10⁶ g/mol, en particular en el intervalo de 1200 a 10⁵ g/mol. El peso molecular medio en peso de los polímeros de acuerdo con la invención está preferentemente en el intervalo de 1200 a 5×10⁶ g/mol, en particular en el intervalo de 2000 a 2×10⁶ g/mol. Los pesos moleculares pueden medirse mediante cromatografía de permeación en gel usando tetrahidrofurano como eluyente y poliestireno (PS) como estándar.

Los polímeros de acuerdo con la invención tienen una temperatura de transición vítrea de preferencia de -50 a +20 °C, en particular de -30 a +10 °C. La temperatura de transición vítrea se determina mediante calorimetría diferencial de barrido (ASTM D 3418-08, denominada "temperatura de punto medio"). La temperatura de transición vítrea del polímero es la temperatura de transición vítrea obtenida al evaluar la segunda curva de calentamiento (velocidad de calentamiento 20° C/min).

La polimerización de los monómeros puede llevarse a cabo de acuerdo con los procedimientos habituales de polimerización radical. Se trata de la polimerización en solución y por precipitación, la polimerización en suspensión y la polimerización en emulsión, que incluye la polimerización en miniemulsión.

En una realización preferente de la invención, el procedimiento de polimerización tiene lugar en un disolvente o diluyente no acuoso como medio de polimerización. En otras palabras, la polimerización se lleva a cabo en un disolvente o diluyente en el sentido de una polimerización en solución o precipitación, que no contiene agua o sólo pequeñas cantidades de agua. En relación con el volumen total de la mezcla de polimerización, la cantidad de agua es preferentemente no más del 2% en peso, en particular no más del 1% en peso y especialmente no más del 0,5% en peso. Preferentemente, la cantidad de agua en relación con el monómero no es superior al 10% en peso, a menudo no más del 5% en peso, en particular no más del 2% en peso y especialmente no más del 1% en peso.

Los disolventes o diluyentes adecuados son, en particular, aquellos en los que los monómeros a polimerizar son solubles. También se puede polimerizar en disolventes orgánicos en los que los monómeros a polimerizar no son solubles. La polimerización tiene lugar entonces como una emulsión o polimerización en suspensión de aceite en aceite, en la que, dependiendo de las proporciones de monómeros y disolvente orgánico, los monómeros forman la fase coherente o, preferentemente, la fase dispersa.

Los disolventes adecuados incluyen, en particular, los disolventes apróticos. Entre ellos se encuentran los hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos y los halohidrocarburos como el n-hexano, el n-heptano, el ciclohexano, el diclorometano, el 1,2-dicloroetano, los hidrocarburos aromáticos y los halohidrocarburos aromáticos como el benceno, el tolueno, los xilenos, el clorobenceno y los diclorobencenos, Anhídridos de ácidos carboxílicos alifáticos no polimerizables, como el hidruro de acetano, los ésteres de alquilo C₁-C₆ y los ésteres de cicloalquilo C₅-C₆ de ácidos monocarboxílicos alifáticos con 1 a 4 átomos de C, como el acetato de metilo, el acetato de etilo, el acetato de propilo, el acetato de n-butilo, el butirato de metilo, el butirato de etilo, el propionato de metilo, el propionato de

etilo, Propionato de propilo, formiato de etilo, formiato de butilo, acetato de ciclohexilo y similares, alcanosatos de C₁-C₄ alquilo como el acetato de 1-metoxi-2-propilo o el acetato de 2-metoxietilo, N,N-di-alquilamidas C₁-C₄ de ácidos carboxílicos C₁-C₄ alifáticos como la N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilacetamida, N- alquil C₁-C₄-lactamas como la N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, di-alquil C₁-C₄-sulfóxidos como el dimetil-sulfóxido, cetonas alicíclicas y cíclicas con 3 a 8 átomos de carbono como la metil-etil-cetona, la acetona y la ciclohexanona, di-alquil C₁-C₄-éteres y éteres alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos como el dietil-éter, el metil-terc-éter butílico, dioxano, tetrahydrofurano, monoglimal y anisol, además de carbonatos saturados cíclicos y acíclicos de 3 a 8 átomos de C preferentemente, como el carbonato de etileno (1,3-dioxolan-2-ona) y el carbonato de propileno, los carbonatos de dialquilo C₁-C₄, como el carbonato de dimetilo, el carbonato de dietilo, el carbonato de dipropilo y el carbonato de dibutilo, así como las mezclas de los disolventes apróticos mencionados. Los disolventes adecuados para la polimerización son también los disolventes próticos y sus mezclas con uno o más disolventes apróticos. Entre ellos se encuentran, en particular, los alcoholes alifáticos, como el éter monoalquílico de alquilenglicol C₂-C₄, como el 1-metoxi-2-propanol, el éter monoalquílico de alquilenglicol C₁-C₄, como el 1-metoxi-2-metil-2-propanol, los alcanos C₁-C₁₀, como el metanol, el etanol, el n-propanol, el isopropanol, el n-butanol, el 2-butanol, el isobutanol, el terc-Butanol, alcohol amílico, alcohol isoamílico así como mezclas de los mencionados disolventes próticos.

Los disolventes preferentes son los ésteres alquílicos C₁-C₆ de ácidos monocarboxílicos C₁-C₄ alifáticos, como el acetato de n-butilo, los éteres monocíclicos de alquilenglicol C₂-C₄, como el 1-metoxi-2-propanol, los ésteres monocíclicos de alquilenglicol C₁-C₄, como el 1-metoxi-2-metil-2-propanol, Carbonatos de di-alquilo C₁-C₄ como el carbonato de dimetilo, el carbonato de dietilo, el carbonato de dipropilo, el carbonato de dibutilo, carbonatos cíclicos como el carbonato de etileno y el carbonato de propileno, éteres como el glime y el anisol.

En el caso de la polimerización por precipitación, se trata de un disolvente o diluyente orgánico en el que el copolímero es insoluble. En el caso de la polimerización en solución, suele ser un disolvente orgánico en el que el copolímero es soluble.

Preferentemente, el disolvente orgánico está dimensionado de tal manera que la cantidad de monómeros M a polimerizar, en base a la cantidad total de monómeros M más el disolvente, está en el intervalo de 10 a 65% en peso, en particular en el intervalo de 20 a 60% en peso. En una polimerización en solución, se obtienen soluciones de polímero con contenidos de sólidos del orden del 10 al 90 % en peso y, en particular, del 20 al 80 % en peso.

La polimerización de los monómeros M puede llevarse a cabo de acuerdo con los procedimientos convencionales de homo o copolimerización libre. Preferentemente, los monómeros M se polimerizan en condiciones de reacción en las que se forman radicales. La formación de radicales se consigue preferentemente mediante el uso de un llamado iniciador de polimerización, es decir, un compuesto que forma radicales durante la descomposición, que puede ser activado química, térmica o fotoquímicamente.

Los iniciadores de polimerización adecuados incluyen compuestos azoicos orgánicos, peróxidos e hidroperóxidos orgánicos, peróxidos inorgánicos y los denominados iniciadores redox. Los compuestos orgánicos de peróxido incluyen, por ejemplo, el peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, el peroxipivalato de terc-butilo, el peróxido de acetilo, el peróxido de benzoilo, el peróxido de lauroilo, el peroxiisobutirato de terc-butilo, el peróxido de caproilo. Los hidroperóxidos incluyen el peróxido de hidrógeno, así como los hidroperóxidos orgánicos como el hidroperóxido de cumeno, el hidroperóxido de terc-butilo, el hidroperóxido de terc-amil y similares. Los compuestos azoicos incluyen, por ejemplo, 2,2'-azobis-isobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxi-etil)propionamida], 1,1'-azobis(1-ciclohexanecarbonitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiroamidina), 2,2'-azobis(2-metilpropión-amidina), N-(3-hidroxi-1,1-bis-hidroxi-metilpropil)-2-[1-(3-hidroxi-1,1-bis-hidroxi-metil-propilcarbamoil)-1-metil-tilazo]-2-metilpropionamida así como N-(1-etil-3-hidroxi-propil)-2-[1-(1-etil-3-hidroxi-propilcarbamoil)-1-metil-tilazo]-2-metilpropionamida. Los peróxidos inorgánicos incluyen el ácido peroxodisulfúrico y sus sales, como el peroxodisulfato de amonio, sodio y potasio. Los sistemas iniciadores redox son sistemas iniciadores que contienen un agente oxidante, por ejemplo, una sal de ácido peroxodisulfúrico, peróxido de hidrógeno o un peróxido orgánico como el hidroperóxido de terc-butilo, y un agente reductor. Como agente reductor, contienen preferentemente un compuesto de azufre elegido, en particular, entre el hidrogenosulfito de sodio, el hidroximetanosulfato de sodio y el aducto de hidrogenosulfito sobre acetona. Otros agentes reductores adecuados son los compuestos que contienen fósforo, como el ácido fosforoso, los hipofosfitos y los fosfinatos, así como la hidracina o el hidrato de hidracina y el ácido ascórbico. Además, los sistemas iniciadores redox pueden contener una adición de pequeñas cantidades de sales metálicas redox como sales de hierro, sales de vanadio, sales de cobre, sales de cromo o sales de manganeso, como el sistema iniciador redox ácido ascórbico/sulfato de hierro(II)/peroxodisulfato de sodio. Los iniciadores particularmente preferentes para el procedimiento de polimerización de acuerdo con la invención son los compuestos azoicos, especialmente el azobisisobutironitrilo (AIBN).

Para la polimerización libre de los monómeros M, estos iniciadores de polimerización se usan preferentemente en una cantidad de 0,01 a 5% en peso, en particular en una cantidad de 0,1 a 3% en peso, en base a los monómeros a polimerizar.

Para la polimerización se pueden usar las técnicas habituales de polimerización. En particular, cabe mencionar aquí un procedimiento (semi)discontinuo, en el que la cantidad principal, es decir, al menos el 60% en peso, en particular al menos el 80% en peso y, con frecuencia, la cantidad total de los monómeros M que se van a polimerizar se introduce en el recipiente de polimerización, así como el procedimiento de alimentación de monómeros, en el que la cantidad principal de los monómeros M que se van a polimerizar, con frecuencia al menos el 60% en peso, en particular al menos el 80% en peso y, más particularmente, al menos el 90% en peso, se añade al recipiente de polimerización en el curso de la reacción de polimerización. Por razones de practicidad, la polimerización se realiza a menudo como un procedimiento de alimentación de monómeros para preparaciones más grandes.

El iniciador de la polimerización puede proporcionarse en el recipiente de polimerización o añadirse en el curso de la reacción de polimerización. A menudo, el procedimiento consiste en añadir al menos una parte del iniciador, preferentemente al menos el 50% en peso y, en particular, al menos el 80% en peso del iniciador de polimerización, en el curso de la reacción de polimerización. En particular, ha resultado útil usar una pequeña proporción de los monómeros M, por ejemplo, de 0,1 a 20 % en peso, sobre la base de la cantidad total de los monómeros M que se van a polimerizar, opcionalmente junto con una cantidad parcial o la cantidad total del iniciador de la polimerización y una cantidad parcial o la cantidad total del disolvente o diluyente, en el recipiente de polimerización, iniciando la polimerización, por ejemplo calentando la mezcla de polimerización, y añadiendo después la cantidad residual de los monómeros M y, si es necesario, la cantidad residual del iniciador de la polimerización y del disolvente en el curso de la polimerización.

Las temperaturas de polimerización usadas habitualmente para la polimerización se sitúan, de acuerdo con el sistema iniciador seleccionado, preferentemente en el intervalo de 20 a 180 °C, en particular en el intervalo de 40 a 130 °C y especialmente en el intervalo de 50 a 120 °C. La presión de polimerización es de importancia secundaria y puede estar en el intervalo de presión normal o ligeramente negativa, por ejemplo > 800 mbares, o a presión positiva, por ejemplo hasta 10 bares, en la que también pueden aplicarse presiones mayores o menores. El tiempo de polimerización no superará preferentemente las 10 horas y suele estar en el intervalo de 1 a 8 horas.

El procedimiento de polimerización de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo en reactores habituales para una polimerización libre-radical, por ejemplo, tanques agitados, en particular aquellos con agitadores montados en la pared, que incluyen cascadas de tanques agitados así como reactores tubulares, que pueden tener opcionalmente elementos de mezcla dinámicos y/o estáticos. Los reactores tienen preferentemente uno o más dispositivos para suministrar los reactivos y dispositivos para eliminar los productos, así como opcionalmente medios para suministrar y eliminar el calor de reacción, así como opcionalmente medios para controlar y/o supervisar los parámetros de reacción de presión, temperatura, reacción, etc. Los reactores pueden funcionar de forma intermitente o continua.

Una vez finalizada la polimerización, la mezcla de polimerización puede elaborarse de la forma habitual. En el caso de la polimerización por precipitación, por ejemplo, el polímero puede filtrarse. Los componentes volátiles, por ejemplo, los disolventes, también pueden separarse por destilación. En el caso de la polimerización en solución, también se puede provocar la precipitación del polímero obtenido, por ejemplo, añadiendo un disolvente orgánico en el que el polímero no sea soluble. Si es necesario, también se puede realizar un intercambio de disolventes tras la polimerización, por ejemplo, para convertir el polímero de una solución a una dispersión. Si es necesario, el polímero obtenido se someterá a desgasificación para eliminar más componentes volátiles.

También es un objetivo de la invención proporcionar un adhesivo de dos componentes (adhesivo 2C, en particular un adhesivo de laminación 2C, por ejemplo para la laminación de películas compuestas) que comprende un primer componente que comprende al menos un copolímero de acuerdo con la invención y un segundo componente que comprende al menos un endurecedor polifuncional que tiene al menos dos grupos funcionales seleccionados entre grupos amino primarios, grupos amino secundarios, grupos hidroxilo, grupos fosfina, grupos fosfonato y grupos mercaptano. Preferentemente, los grupos funcionales del endurecedor se seleccionan entre grupos hidroxilo alifáticos, grupos aminos primarios alifáticos, grupos aminos secundarios alifáticos, grupos fosfina alifáticos, grupos fosfonato alifáticos y grupos mercaptano alifáticos.

Se entiende que los adhesivos de dos componentes (en lo sucesivo también denominados composiciones aglutinantes 2C) son un aglutinante que contiene al menos dos componentes aglutinantes polifuncionales que reaccionan entre sí para formar un enlace, formando así una red polimérica. Los polímeros de la invención pueden reaccionar con numerosos grupos nucleófilos para formar enlaces debido a los grupos alquilideno-1,3-dioxolan-2-ona presentes en ellos. Ejemplos de tales grupos nucleófilos son especialmente los grupos hidroxilo alifáticos, los grupos aminos primarios y secundarios alifáticos, los grupos fosfina, especialmente los grupos fosfina alifáticos, los grupos fosfonato, especialmente los grupos fosfonato alifáticos, así como los compuestos de fósforo análogos, además los grupos mercaptano, especialmente los grupos mercaptano alifáticos.

En consecuencia, además de al menos un polímero de acuerdo con la invención, las composiciones aglutinantes 2C comprenden preferentemente de forma adicional al menos un compuesto que tenga al menos 2 grupos funcionales F, por ejemplo, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 grupos funcionales F, seleccionados entre grupos hidroxilo alifáticos, grupos aminos primarios o secundarios alifáticos, grupos fosfina alifáticos, grupos fosfonato alifáticos y similares. Y grupos alifáticos de mercaptano. En lo sucesivo, estos compuestos también se denominan endurecedores. Los grupos funcionales F preferentes son los grupos hidroxilo alifáticos y los grupos aminos primarios y secundarios alifáticos.

Preferentemente, la cantidad de endurecedor se elige de manera que la relación molar de los grupos funcionales alquilideno-1,3-dioxo-lan-2-ona de fórmula I con respecto a los grupos funcionales F en el endurecedor esté en el intervalo de 1:10 a 10:1, especialmente en el intervalo de 5:1 a 1:5 y especialmente en el intervalo de 1:2 a 2:1.

5 El endurecedor puede ser una sustancia de bajo peso molecular, es decir, su peso molecular es inferior a 500 g/mol, o una sustancia oligomérica o polimérica que tiene un peso molecular medio en número superior a 500 g/mol.

Los agentes de curado preferentes de acuerdo con la invención incluyen agentes de curado amínicos, es decir, agentes de curado que tienen al menos dos grupos aminos primarios o secundarios, y agentes de curado alcohólicos, es decir, compuestos que tienen al menos dos grupos hidroxilo.

10 Los endurecedores amínicos, en adelante también endurecedores amínicos, incluyen, por ejemplo, poliaminas alifáticas y cicloalifáticas, poliaminas aromáticas y aralifáticas, así como aminas poliméricas, por ejemplo, aminoplastos y poliamidoaminas. Los endurecedores amínicos reticularan polímeros con grupos de 1,3-dioxolan-2-ona, en adelante también denominados polímeros de carbonato, por reacción de las funciones amínicas primarias o secundarias de las poliaminas con los grupos de 1,3-dioxolan-2-ona de los polímeros de carbonato para formar funciones de uretano. Los endurecedores de poliamina preferentes tienen una media de al menos dos grupos
15 aminos primarios o secundarios por molécula, por ejemplo, dos, tres o cuatro grupos aminos primarios o secundarios por molécula. También pueden contener adicionalmente uno o más grupos amino terciarios. Las poliaminas adecuadas son, por ejemplo

– poliaminas alifáticas como la etilendiamina, la 1,2- y 1,3-propanediamina, la neopentanediamina, la hexametilendiamina, la octametilendiamina, el 1,10-diaminododecano, el 1,12-diaminododecano, la
20 dietilentriamina, la trietilentetramina, Tetraetilenpentamina, 2,2-dimetilpropilendiamina, trimetilhexametilendiamina, 1-(3-aminopropil)-3-aminopropano, 1,3-bis(3-amino-propil)propano, 4-etil-4-metilamino-1-octilamina y similares;

– diaminas cicloalifáticas como el 1,2-diaminociclohexano, 1,2-, 1,3-, 1,4-bis(aminometil)-ciclohexano, 1-metil-2,4-diaminociclohexano, N-ciclohexilpropileno-1,3-diamina, 4-(2-aminopropan-2-il)-1-metilciclohexano-1-amina,
25 Isoforona diamina, 4,4'-diaminodiciclohexilmetano (dicicano), 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano, 3,3',5,5'-tetra-metil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano, 4,8-diamino-tricyclo[5.2.1.0]decano, norbornanediamina, mentandiamina, mentendiamina y similares;

– diaminas aromáticas como la toluyldiamina, la xililendiamina, especialmente la meta-xilendiamina (MXDA), el bis(4-aminofenil)metano (MDA o metilendianilina), la bis(4-aminofenil)sulfona (también conocida como DADS,
30 DDS o dapsona) y similares;

– poliaminas cíclicas como la piperazina, la N-aminoetilpiperazina y similares;

– polieteraminas, en particular polieteraminas primarias difuncionales y trifuncionales a base de polipropilenglicol, polietilenglicol, óxido de polibutileno, poli-(1,4-butanediol), poli-tetrahidrofurano (poli-THF) u óxido de polipentileno, por ejemplo 4,7,10-trioxatridecano-1,3-diamina, 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina, 1,8-diamino-3,6-dioxaoctano (XTJ-504, Firma Huntsman), 1,10-diamino-4,7-dioxadecano (XTJ-590, Firma Huntsman), 1,12-diamino-4,9-dioxadodecano (Firma BASF SE), 1,3-diamino-4,7,10-trioxatridecano (Firma BASF SE),
35 polieteraminas primarias basadas en polipropilenglicol con un peso molecular medio de 230, por ejemplo, polieteraminas D 230 (Firma BASF SE) o Jeffamine® D 230 (Firma Huntsman), polieteraminas primarias difuncionales basadas en polipropilenglicol con un peso molecular medio de 400, por ejemplo Por ejemplo, Polieteramina D 400 (BASF SE) o Jeffamine® XTJ 582 (Firma Huntsman), polieteraminas primarias difuncionales basadas en polipropilenglicol con un peso molecular medio de 2000, por ejemplo, Polieteramina D 2000 (BASF SE), Jeffamine® D2000 o Jeffamine® XTJ 578 (ambos de Firma Huntsman), polieteraminas primarias difuncionales a base de óxido de propileno con un peso molecular medio de 4000, como la polieteramina D 4000 (Firma BASF SE), polieteraminas primarias trifuncionales producidas por reacción de óxido de propileno con trimetilolpropano, seguida de aminación de los grupos OH terminales con un peso molecular medio de 403, como por ejemplo, la polieteramina T 403 (Firma BASF SE o Jeffamine® T 403 (Firma Huntsman), polieteraminas primarias trifuncionales, preparadas por reacción de óxido de propileno con glicerol, seguida de aminación de los grupos OH terminales con un peso molecular medio de 5000, por ejemplo, polieteraminas T 5000. Por ejemplo, la polieteramina T 5000 (Firma BASF SE) o la Jeffamine® T 5000 (Huntsman), polieteraminas alifáticas que se construyen a partir de un polietilenglicol injertado con óxido de propileno y tienen un peso molecular medio de 600, por ejemplo, la Jeffamine® ED-600 (Huntsman). Por ejemplo, Jeffamine® ED-600 o Jeffamine® XTJ-501 (ambos de Huntsman), polieteraminas alifáticas que están compuestas por un polietilenglicol injertado con óxido de propileno y tienen un peso molecular medio de 900, por ejemplo, Jeffamine® ED-900 (Firma Huntsman), polieteraminas alifáticas compuestas por un polietilenglicol injertado con óxido de propileno y con un peso molecular medio de 2000, por ejemplo, Jeffamine® ED-2003 (Firma Huntsman), polieteraminas primarias difuncionales producidas por aminación de un óxido de propileno injertado de dietilenglicol con un peso molecular medio de 220, como Jeffamine® HK-511 (Firma Huntsman), polieteraminas alifáticas basadas en un copolímero de poli(tetrametilenglicol) y polipropilenglicol con un peso molecular medio de 1000, como Jeffamine® XTJ-2003 (Firma Huntsman). Por ejemplo, Jeffamine® XTJ-542

- (Huntsman), polieteraminas alifáticas basadas en un copolímero de poli(tetrametilenglicol) y polipropilenglicol con un peso molecular medio de 1900, por ejemplo Jeffamine® XTJ-548 (Firma Huntsman), polieteraminas alifáticas basadas en un copolímero de poli(tetrametilenglicol) y polipropilenglicol con un peso molecular medio de 1400, por ejemplo, Jeffamine® XTJ-559 (Firma Huntsman) poliéteres triamínicos basados en un alcohol al menos trihídrico injertado con óxido de butileno con un peso molecular medio de 400 como por ejemplo, Jeffamine® XTJ-566, poliéteraminas alifáticas preparadas por aminación de alcoholes injertados con óxido de butileno que tienen un peso molecular medio de 219, como por ejemplo, Jeffamine® XTJ-568 (Firma Huntsman), poliéteraminas a base de pentaeritritol y óxido de propileno con un peso molecular medio de 600 por ejemplo, Jeffamine® XTJ-616 (Firma Huntsman), poliéteraminas a base de trietilenglicol con un peso molecular medio de 148, por ejemplo, Jeffamine® EDR-148 (Firma Huntsman), poliéteraminas primarias difuncionales, preparadas por aminación de un etilenglicol injertado con óxido de propileno que tiene un peso molecular promedio de 176 por ejemplo, Jeffamine® EDR-176 (Firma Huntsman) así como poliéteraminas, preparadas por aminación de politetrahidrofurano (poli-THF) con un peso molecular promedio de 250, por ejemplo, PolyTHF-Amin 350 (Firma BASF SE) y mezclas de estas aminas;
- 15 – Poliamidoaminas (amidopoliaminas) obtenidas por la reacción de ácidos grasos diméricos (por ejemplo, ácido linoleico dimérico) con poliaminas de bajo peso molecular como la dietilentriamina, el 1-(3-aminopropil)-3-aminopropano o la trietilentetramina u otras diaminas como las diaminas alifáticas o cicloalifáticas anteriormente mencionadas;
- 20 – Aductos que se obtienen haciendo reaccionar aminas, en particular diaminas, con una cantidad insuficiente de resina epoxi o de diluyente reactivo, en las que preferentemente se usan aductos en los que entre el 5 y el 20% de los grupos epoxi han reaccionado con aminas, en particular diaminas;
- 25 – Las fenalcaminas, conocidas por la química de los epoxis;
- 30 – Bases de Mannich, que se obtienen, por ejemplo, por condensación de poliaminas, preferentemente dietilentriamina, trietilentetramina, isoforesdiamina, 2,2,4- o 2,4,4-trimetilhexametildiamina, 1,3- y 1,4-bis(aminometil)ciclohexano con aldehídos, preferentemente formaldehído y fenoles mono o polihídricos con al menos un sitio central reactivo a los aldehídos, por ejemplo los diversos cresoles y xilenoles, p-terc Butilfenol, resorcinol, 4,4'-dihidroxidifenilmetano, 4,4'-dihidroxidifenil-2,2-propano, pero preferentemente fenol;
- así como mezclas de los citados endurecedores amínicos, en particular mezclas de aminas difuncionales del grupo de las aminas alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas con las citadas aminas de poliéter.
- 35 Los agentes de curado amínicos preferentes son las poliaminas alifáticas, en particular la 2,2-dimetilpropilendiamina, las diaminas aromáticas, en particular la m-xililendiamina (MXDA) y las diaminas cicloalifáticas, en particular la isoforesdiamina, la N-ciclohexilpropileno-1,3-diamina y el 4,4'-diaminodiecilohexilmetano (dicicano). También se prefieren las polieteraminas primarias difuncionales o trifuncionales basadas en polipropilenglicol, como la Jeffamine® D 230 o la Jeffamine® T 403. Se prefieren especialmente las poliaminas en las que predomina una alta movilidad y un bajo impedimento estérico alrededor del grupo amino, por ejemplo, la 4,9-dioxado-decano-1,12-diamina, la 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina, la PolyTHF amina 350 (BASF SE).
- 40 También se prefieren las mezclas de las aminas mencionadas como preferentes, por ejemplo, las mezclas que contienen 2,2-dimetilpropilendiamina e isoforesdiamina.
- 45 Los endurecedores alcohólicos incluyen principalmente alcoholes alifáticos y cicloalifáticos de bajo y alto peso molecular. Los agentes de curado alcohólico reticular los polímeros de carbonato por reacción de las funciones primarias o secundarias del alcohol con los grupos 1,3-dioxolan-2-ona de los polímeros de carbonato, formando diésteres del ácido carbónico. Los endurecedores alcohólicos preferentes tienen una media de al menos dos grupos hidroxilo primarios o secundarios por molécula, por ejemplo, dos, tres o cuatro grupos hidroxilo primarios o secundarios por molécula. Los endurecedores alcohólicos de bajo peso molecular adecuados son, por ejemplo, el 1,4-butanediol, el etilenglicol, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el neopentilglicol, el 1,3-propanediol, el 1,5-pentanediol, el 1,6-hexanediol, el glicerol, el diglicerol, el pentaeritritol, el dipentaeritritol, los alcoholes de azúcar como el sorbitol y el manitol.
- 50 Los endurecedores alcohólicos adecuados son también polioles poliméricos de mayor peso molecular, por ejemplo polioles de poliéster, polioles de policarbonato, polioles de poliéter, polioles de acrilato y alcoholes de polivinilo. Los endurecedores poliméricos adecuados tienen preferentemente una funcionalidad OH media de al menos 1,5 mol y especialmente de al menos 1,8, por ejemplo, en el intervalo de 1,5 a 10 y especialmente en el intervalo de 1,8 a 4. La funcionalidad OH media es el número medio de grupos OH por cadena de polímero. Los componentes poliméricos típicos de los polioles tienen preferentemente un peso molecular medio en número de unos 250 a 50000 g/mol, preferentemente de unos 500 a 10000 g/mol. Preferentemente, al menos la fracción molar del 50% de los grupos hidroxilo contenidos en el componente polimérico de poliol son grupos hidroxilo primarios.
- 55
- 60

Preferentemente, los polioles de poliéster son compuestos poliméricos lineales o ramificados con grupos éster en la columna vertebral del polímero, que tienen grupos hidroxilo libres en los extremos de la cadena polimérica. Preferentemente, se trata de poliésteres obtenidos por policondensación de alcoholes dihidricos con ácidos carboxílicos dihidricos, opcionalmente en presencia de alcoholes de mayor valencia (por ejemplo, alcoholes de 3, 4, 5 o 6 valencias) y/o ácidos policarboxílicos de mayor valencia. En lugar de los ácidos di- o policarboxílicos libres, también pueden usarse los correspondientes anhídridos de ácidos di- o policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos di- o policarboxílicos de alcoholes inferiores o mezclas de los mismos para producir los poliésteres. Los ácidos di- o policarboxílicos pueden ser alifáticos, ciclo-alifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos, tienen preferentemente de 2 a 50 y en particular de 4 a 20 átomos de carbono y pueden estar opcionalmente sustituidos y/o insaturados, por ejemplo, por átomos de halógeno. Ejemplos de ello son: Ácido corcico, ácido azelaico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetraclorftálico, anhídrido endometileno tetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido alqueniilsuccínico, ácido fumárico y ácidos grasos diméricos. Para la preparación de polioles de poliéster, son especialmente adecuados los dioles alifáticos y cicloalifáticos que tienen preferentemente de 2 a 40 y en particular de 2 a 20 átomos de carbono, por ejemplo Etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, buteno-1,4-diol, butino-1,4-diol, pentano-1,5-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)ciclohexanos como el 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metilpropano-1,3-diol, metilpentanedioles, además de dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Se prefieren los alcoholes de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, en la que x es un número de 2 a 20, preferentemente un número par de 2 a 12. Algunos ejemplos son el etilenglicol, el butano-1,4-diol, el hexano-1,6-diol, el octano-1,8-diol y el dodecano-1,12-diol. También se prefieren el neopentilglicol y el pentano-1,5-diol.

También son adecuados como endurecedores alcohólicos los polioles de poliéster a base de lactona, que son homo- o copolímeros de lactonas, preferentemente productos de adición terminados en hidroxilo de lactonas a moléculas iniciadoras difuncionales adecuadas. Las lactonas preferentes son las derivadas de compuestos de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$, en la que z es un número de 1 a 20 y un átomo de H de una unidad de metileno también puede estar sustituido por un radical alquilo C1a C4. Algunos ejemplos son la ϵ -caprolactona, la β -propiolactona, la γ -butirolactona y/o la metil- ϵ -caprolactona así como sus mezclas. Las moléculas iniciadoras adecuadas son, por ejemplo, los alcoholes dihidricos de bajo peso molecular mencionados anteriormente como componente de construcción de los polioles de poliéster. Los polímeros correspondientes de ϵ -caprolactona son particularmente preferentes. Los dioles de poliéster inferiores o los dioles de poliéter también pueden usarse como iniciadores para la producción de los polímeros de lactona. En lugar de los polímeros de lactonas, también pueden usarse los correspondientes policondensados, químicamente equivalentes, de los ácidos hidroxicarboxílicos correspondientes a las lactonas.

Ejemplos de polioles de poliéster adecuados son, por ejemplo, los polioles de poliéster conocidos por Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, páginas 62 a 65.

Además, también son posibles los polioles de policarbonato, como los que pueden obtenerse, por ejemplo, haciendo reaccionar fosgeno con un exceso de los alcoholes de bajo peso molecular mencionados como componentes de construcción de los polioles de poliéster.

Los polioles de poliéter son en particular polioles de poliéter que se obtienen por polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epiclorhidrina con ellos mismos, por ejemplo en presencia de BF_3 o por adición de estos compuestos, opcionalmente en una mezcla o sucesivamente, a componentes de partida bifuncionales o polifuncionales con átomos de hidrógeno reactivos, como polioles o aminas polifuncionales, por ejemplo, agua, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)propano, trimetilolpropano, glicerol, sorbitol, etanolamina o etilendiamina. También se tiene en consideración el poliéter de sacarosa (véanse los documentos DE 1176358 y DE 1064938), así como los poliéteres iniciados en formita o formosa (véanse los documentos DE 2639083 y DE 2737951).

También son adecuadas las polihidroxiolofinas, preferentemente las que tienen 2 grupos hidroxilo terminales, por ejemplo, el α - ω -dihidroxipolibutadieno.

También son adecuados los polihidroxipolacrilatos, en los que los grupos hidroxilo pueden estar dispuestos lateral o terminalmente. Ejemplos de ello son los α , ω -dihidroxipoli(met)ésteres acrílicos que se obtienen por homo- o copolimerización de ésteres alquílicos del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico en presencia de reguladores que contengan un grupo OH, como el mercaptoetanol o el mercaptopropanol, y posterior transesterificación con un poliol de bajo peso molecular, por ejemplo un alquilenglicol como el butanodiol. Estos polímeros se conocen, por ejemplo, del documento EP-A 622 378. Otros ejemplos son los polímeros que se obtienen por copolimerización de ésteres alquílicos del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico con ésteres hidroxialquílicos del ácido carboxílico etilénicamente insaturado, como el acrilato de hidroxietilo, el acrilato de hidroxipropilo, el metacrilato de hidroxietilo, el metacrilato de hidroxipropilo o el metacrilato de hidroxibutilo.

También son adecuados los alcoholes polivinílicos, que pueden obtenerse preferentemente por saponificación completa o parcial de ésteres polivinílicos, en particular del acetato de polivinilo. Si los ésteres de polivinilo,

preferentemente el acetato de polivinilo, están parcialmente saponificados, preferentemente como máximo del 50 al 95% de los grupos éster están presentes saponificados como grupos hidroxilo. Si los ésteres de polivinilo, preferentemente el acetato de polivinilo, están completamente saponificados, generalmente más del 95 % hasta el 100 % de los grupos éster están presentes saponificados como grupos hidroxilo.

- 5 Entre los polioles poliméricos de mayor peso molecular, los endurecedores alcohólicos preferentes son, en particular, los poliacrilatos; éstos están disponibles, por ejemplo, bajo la marca Joncaryl® de la firma BASF SE, por ejemplo, Joncaryl® 945.

Los endurecedores adecuados son también los aminoácidos, por ejemplo, la lisina, la arginina, la glutamina y la asparagina, así como sus estereoisómeros y sus mezclas.

- 10 Por supuesto, también pueden usarse mezclas de diferentes endurecedores, por ejemplo, mezclas de uno o más endurecedores amínicos con uno o más endurecedores alcohólicos, mezclas de uno o más endurecedores amínicos con uno o más aminoácidos o mezclas de uno o más endurecedores alcohólicos con uno o más aminoácidos.

- 15 En las composiciones aglutinantes de acuerdo con la invención, la cantidad total de endurecedores es preferentemente del 0,1% al 50% en peso, a menudo del 0,5% al 40% en peso y en particular del 1% al 30% en peso, en base a la cantidad total de polímeros de carbonato más endurecedores usados.

- 20 El curado de la composición aglutinante puede llevarse a cabo térmicamente calentando la mezcla de polímero de la invención y el endurecedor a una temperatura superior a la temperatura de mezclado. El curado también puede tener lugar a temperaturas más bajas. Típicamente, el curado de las composiciones aglutinantes de acuerdo con la invención tiene lugar a temperaturas en el intervalo de 0 a 200 °C, preferentemente en el intervalo de 5 a 180 °C y en particular en el intervalo de 10 a 150 °C. La temperatura adecuada depende de los respectivos endurecedores y de la velocidad de curado deseada y puede ser determinada en cada caso por el experto en la materia, por ejemplo, mediante sencillas pruebas preliminares. En el intervalo de temperaturas más bajo (de 5 a 35 °C aproximadamente), que corresponde a la temperatura ambiente predominante, es suficiente, por supuesto, con mezclar el polímero de la invención y el endurecedor. Alternativamente, el curado es preferentemente inducido por microondas.

- 25 Las composiciones aglutinantes 2C también pueden contener uno o más catalizadores adecuados para el curado, que se determinan de manera conocida de acuerdo con la naturaleza de los grupos funcionales reactivos F. Los catalizadores se usan, si se desea, en proporciones de 0,01 % en peso a aproximadamente 10 % en peso, en base al peso total de los polímeros con grupos funcionales alquilideno-1,3-dioxolan-2-ona de fórmula I de acuerdo con la invención y del agente de curado. En una realización, no se requieren catalizadores, especialmente para los endurecedores que tienen grupos amino como grupos funcionales, es decir, el contenido de catalizadores en la composición es entonces inferior al 0,01 % en peso. Los catalizadores se usan preferentemente cuando el endurecedor tiene grupos reactivos F distintos de los grupos amino, en particular cuando el endurecedor tiene grupos hidroxilo.

- 35 Los catalizadores preferentes son los catalizadores básicos, especialmente las aminas orgánicas y las fosfinas orgánicas. Entre las aminas orgánicas, se prefieren las bases de amidina, como la 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) y la 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN), las mono-C₁-C₆-alquilaminas, las di-C₁-C₆-alquilaminas y las tri-C₁-C₆-alquilaminas, en particular la trietilamina y la terc-butilamina. Entre las fosfinas orgánicas, se prefieren las triarilfosfinas y las triarilfosfinas, por ejemplo, la tri-n-butilfosfina y la trifenilfosfina. Por supuesto, los catalizadores también pueden usarse como mezclas, opcionalmente en combinación con haluros de tri-C₁-C₆-alquilamonio y sales de cobre, por ejemplo trifenilfosfina en combinación con un haluro de tri-C₁-C₆-alquilamonio y una sal de cobre, por ejemplo cloruro de cobre(I), bromuro de cobre(I), cloruro de cobre(II) o sulfato de cobre(II).

- 40 Además de los ingredientes mencionados, la composición aglutinante 2C puede contener los aditivos habituales para este fin. La elección de los aditivos convencionales adecuados para la composición de acuerdo con la invención depende del respectivo uso previsto de la composición aglutinante de 2 componentes y puede ser determinada por el experto en cada caso individual.

- 45 Entre los aditivos adecuados se encuentran, por ejemplo, antioxidantes, absorbentes de UV/estabilizadores de luz, desactivadores de metales, antiestáticos, agentes de refuerzo, cargas, agentes antiniebla, agentes espumantes, biocidas, plastificantes, agentes deslizantes, emulsionantes, colorantes, pigmentos, Agentes reológicos, modificadores de impacto, reguladores de adherencia, abrillantadores ópticos, retardadores de llama, agentes antigoteo, agentes nucleantes, agentes humectantes, espesantes, coloides protectores, antiespumantes, agentes de pegajosidad, disolventes y diluyentes reactivos así como sus mezclas.

- 50 Los rellenos pueden ser de naturaleza orgánica e inorgánica; los rellenos inorgánicos preferentes están en forma de plaquetas que pueden alinearse para formar capas con propiedades de barrera mejoradas contra líquidos y gases. Algunos ejemplos son los filosilicatos, como la montmorillonita y la hectorita, descritos, por ejemplo, en los documentos WO 2011/089089, WO 2012/175427 o en WO 2012/175431. Son preferentes los silicatos estratificados que tienen una relación de aspecto de al menos 50, al menos 400, o al menos 1000 y en particular mayor o igual a 10000. El espesor de la capa es, por ejemplo, de aproximadamente 1 nm. Los silicatos estratificados pueden ser de origen natural o sintético. Los filosilicatos adecuados son, por ejemplo, Montmorillonita, bentonita, caolinita, mica,

hectorita, fluorohectorita, saponita, beidelita, nontronita, estevensita, vermiculita, fluorovermiculita, halloysita, volkonskoita, suconita, magadita, sauconita, stibensita, Estipulgita, atapulgita, illita, kenyaite, esmectita, allevardita, moscovita, palygorskita, sepiolita, silinaite, grumantita, revdit, zeolita, tierra de batán, talco o mica natural o sintética, o permutita. Se prefieren la montmorillonita (silicato de aluminio y magnesio), la hectorita (silicato de magnesio y litio), la fluorohectorita sintética y las esmectitas exfoliadas modificadas orgánicamente. Los silicatos estratificados pueden ser modificados o no. Son preferentes los silicatos estratificados modificados catiónicamente. Modificado catiónicamente significa que los cationes inorgánicos del silicato estratificado se intercambian, al menos parcialmente, por cationes orgánicos, por ejemplo, mediante un procedimiento de intercambio iónico. Los cationes orgánicos son compuestos orgánicos que tienen al menos un grupo catiónico, por ejemplo, un grupo de amonio cuaternario, un grupo de fosfonio, un grupo de piridinio o similares o una sal de amina catiónica.

Los estabilizadores de la luz/absorbentes de UV, los antioxidantes y los desactivadores de metales usados, si los hay, tienen preferentemente una alta estabilidad de migración y resistencia a la temperatura. Por ejemplo, se seleccionan de los grupos a) a t). Los compuestos de los grupos a) a g) e i) son estabilizadores de la luz/absorbentes de UV, mientras que los compuestos j) a t) actúan como estabilizadores.

- a) 4,4-diarilbutadienos,
- b) ésteres de ácido cinámico,
- c) benzotriazoles,
- d) hidroxibenzofenonas,
- e) cianoacrilatos de difenilo,
- f) oxamidas,
- g) 2-fenil-1,3,5-triazinas,
- h) antioxidantes,
- i) compuestos de níquel,
- j) aminas con impedimentos estéricos,
- k) desactivadores de metales,
- l) fosfitos y fosfonitos,
- m) hidroxilamina,
- n) nitrona,
- o) óxidos de amina,
- p) benzofuranonas e indolinonas,
- q) tiosinérgicos,
- r) compuestos destructores de peróxido,
- s) estabilizadores de poliamida; y
- t) estabilizadores básicos.

El adhesivo de dos componentes está preferentemente libre de isocianatos, es decir, preferentemente no contiene ningún compuesto de isocianato como endurecedor. El adhesivo de dos componentes se presenta preferentemente en forma de solución en un disolvente orgánico o sin disolventes. Libre de disolventes significa que contiene menos del 5 % en peso, especialmente preferentemente menos del 2 % en peso, o ningún disolvente orgánico o agua.

También es un objetivo de la invención proporcionar un procedimiento para producir laminados, en el que una película se lamina a un sustrato usando al menos un copolímero de acuerdo con la invención o usando un adhesivo de dos componentes de acuerdo con la invención. El laminado es un procedimiento para unir sustratos de gran superficie, por ejemplo, para la producción de películas laminadas y para la producción de moldes laminados. Los sustratos adecuados son, por ejemplo, películas de polímero, láminas metálicas, papel y molduras de metal, plástico o madera.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para la producción de películas compuestas, en el que se usa un adhesivo de dos componentes de acuerdo con la invención. En este caso, los adhesivos de dos componentes pueden usarse como tales o después del envasado con los aditivos habituales. En el procedimiento de producción de láminas compuestas, se unen al menos dos láminas usando el adhesivo de dos componentes.

- 5 En el procedimiento para la producción de películas compuestas de acuerdo con la invención, el adhesivo de dos componentes de acuerdo con la invención se aplica a los sustratos de gran superficie que se van a unir, preferentemente con un espesor de capa de 0,1 a 20 g/m², más preferentemente de 1 a 7 g/m², por ejemplo, mediante raspado, cepillado, etc. Pueden usarse los procedimientos de revestimiento habituales, por ejemplo, el revestimiento con rodillo, el revestimiento con rodillo de grabado, el revestimiento con rodillo de grabado, el
10 revestimiento con cepillo, el revestimiento con varilla, el revestimiento con spray, el revestimiento con cepillo de aire, el revestimiento con menisco, el revestimiento con cortina o el revestimiento por inmersión. Después de un breve tiempo para que los volátiles se desprendan, el sustrato revestido puede laminarse con un segundo sustrato, en el que la temperatura, por ejemplo, puede ser de 20 a 200 °C, preferentemente de 20 a 100 °C, y la presión, por ejemplo, de 100 a 3000 kN/m², preferentemente de 300 a 2000 kN/m².
- 15 Al menos una de las películas puede estar impresa o metalizada en la cara revestida con el adhesivo. Los sustratos adecuados son, por ejemplo, películas poliméricas, especialmente de polietileno (PE), polipropileno orientado (OPP), polipropileno no orientado (CPP), poliamida (PA), tereftalato de polietileno (PET), poliacetato, celofán, películas poliméricas revestidas (depositadas por vapor) con metal, por ejemplo, aluminio, o películas metálicas, por ejemplo, de aluminio. Las láminas mencionadas pueden estar unidas entre sí o con el papel o con una lámina de otro tipo, por
20 ejemplo, láminas de polímero con láminas de metal, distintas láminas de polímero entre sí, etc. Las láminas mencionadas también pueden imprimirse con tintas, por ejemplo.

- Una realización de la invención es una película compuesta hecha usando uno de los adhesivos de dos componentes de la invención descritos anteriormente, en la que el material de una primera película se selecciona entre OPP, CPP, PE, PET y PA y en la que el material de una segunda película se selecciona entre OPP, CPP, PE, PET, PA y lámina
25 metálica. En una realización de la invención, la primera lámina y/o la segunda lámina está impresa o metalizada en el lado respectivo que está revestido con el adhesivo. El grosor de las películas de sustrato puede ser, por ejemplo, de 5 a 100 µm, preferentemente de 5 a 40 µm.

- El tratamiento de la superficie de los sustratos de la película no es absolutamente necesario antes del revestimiento con un adhesivo de acuerdo con la invención. Sin embargo, se pueden obtener mejores resultados si se modifica la
30 superficie de los sustratos de la película antes del revestimiento. Se pueden aplicar tratamientos superficiales comunes, por ejemplo, un tratamiento de corona para reforzar el efecto adhesivo. El tratamiento corona u otros tratamientos superficiales se llevan a cabo en la medida necesaria para lograr una humectabilidad suficiente con la composición de revestimiento. Normalmente, un tratamiento de corona de unos 10 vatios por metro cuadrado y minuto es suficiente para este fin. Alternativa o adicionalmente, se pueden usar imprimaciones o capas intermedias entre el sustrato de la película y el revestimiento adhesivo. Además, las películas compuestas pueden tener capas
35 funcionales adicionales, por ejemplo, capas de barrera, capas de impresión, capas de color o de laca o capas de protección. Las capas funcionales pueden estar en el exterior, es decir, en el lado del sustrato de la película que da la espalda al lado revestido con adhesivo, o en el interior, entre el sustrato de la película y la capa adhesiva.

- El adhesivo de acuerdo con la invención es capaz de crear resistencias de unión suficientemente altas en poco
40 tiempo. Preferentemente, un laminado producido de acuerdo con la invención tiene una resistencia al cizallamiento superior a 0,2 N después de 1 minuto y una resistencia al cizallamiento superior a 1 N después de 24 horas, medida a 20 °C (véanse los ejemplos).

También es un objetivo de la invención proporcionar un laminado producido por el procedimiento de acuerdo con la invención.

- 45 También es objetivo de la invención usar copolímeros de acuerdo con la invención como componentes de adhesivos, en particular de adhesivos de laminación, en particular de adhesivos de dos componentes o de adhesivos de laminación de dos componentes, así como su uso como componentes de lacas, revestimientos, selladores, pinturas y tintas y para aglutinar fibras y partículas. También es un objeto de la invención usar copolímeros de acuerdo con la invención para la producción de envases flexibles, en particular envases flexibles
50 para alimentos.

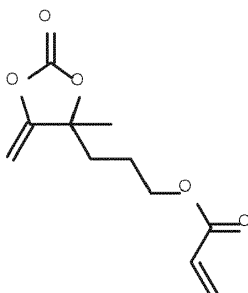
Las ventajas particulares del procedimiento de fabricación y de los productos de acuerdo con la invención son en particular

- adhesivo de laminación sin isocianatos, especialmente adecuado para envases flexibles, sobre todo para envases para alimentos
- 55 – creación de una fuerza de adhesión suficientemente alta en el laminado de embalaje en un corto período de tiempo

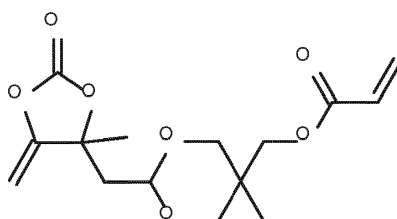
Ejemplos

1. Materiales

Acrilato de ExoVC 1:



Acrilato de ExoVC 2:



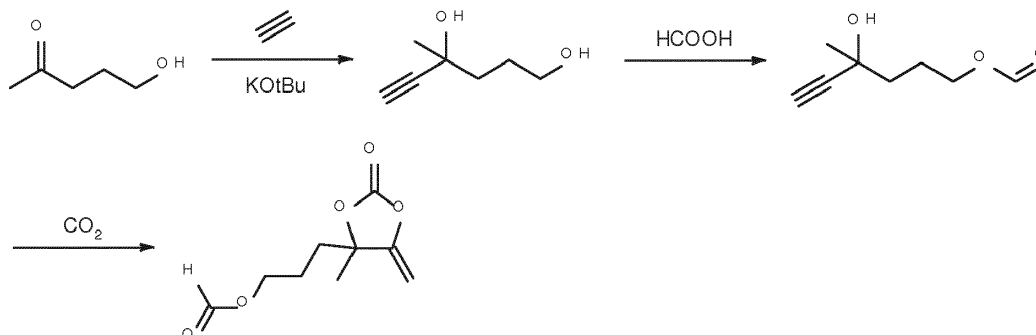
5

2. Ejemplos de fabricación de monómeros

2.1. Preparación del acrilato de ExoVC 1

La producción se realiza en cuatro etapas.

El siguiente esquema de reacción comprende las etapas 1 a 3



10

Primera etapa: Reacción de la hidroxipentanona con el acetileno para dar el aducto acetileno:

Se coloca KOtBu (800 g, 7,1 mol) en THF anhidro (4,5 L) y se enfría a 0-3°C. El acetileno (280 g, 10,8 mol) se introduce dentro de las 3 h a esta temperatura. A continuación, se añade hidroxipentanona (550 g, 5,39 mol) en el plazo de 1 h a 0-6°C y se introduce de nuevo acetileno (130 g, 5 mol). Tras pasar por un máximo de viscosidad, se forma una solución de color marrón anaranjado. Después de 1 h de agitación a 0-3 °C, llevar a temperatura ambiente y añadir cloruro de amonio (1068 g en 5 L de agua) a 20-25 °C dentro de los 45 min. En el procedimiento se forman dos fases. Se separa la fase orgánica, se seca sobre sulfato sódico y se elimina el disolvente a 40 °C y 5 mbares en el rotavapor. Se obtienen 649 g de un aceite marrón. Este se destila en el vacío de la bomba de aceite, en la que se garantizó una temperatura del cárter de 130°C como máximo. La fracción principal se obtuvo a 110-111°C en forma de un aceite amarillo (440 g, 3,4 mol, 64%).

15

20

Pureza (área % en GC): 93%

Segunda etapa: Reacción del diol con ácido fórmico en formiato:

El diol (1,305 kg, 10,2 mol) obtenido en la primera etapa se coloca en el recipiente y se añade ácido fórmico (1,512 L, 40 mol) en el plazo de 1 h a 7-8 °C. A continuación, el diol se retira del recipiente. A continuación, calentar a temperatura ambiente y observar el progreso de la reacción por GC/FID. Dejar que la reacción se desarrolle hasta que el pico principal prácticamente deje de aumentar, lo que ocurre después de unas 4 h a temperatura ambiente. Si

25

procesamiento, el producto se concentra primero en el vacío, sin calentar, y el producto crudo resultante se destila a continuación a 12 mbar. La fracción principal pasa a 112-115 °C como un líquido claro y amarillo (1,453 kg, 9,3 mol, 91%).

Pureza (área % en GC): 93%

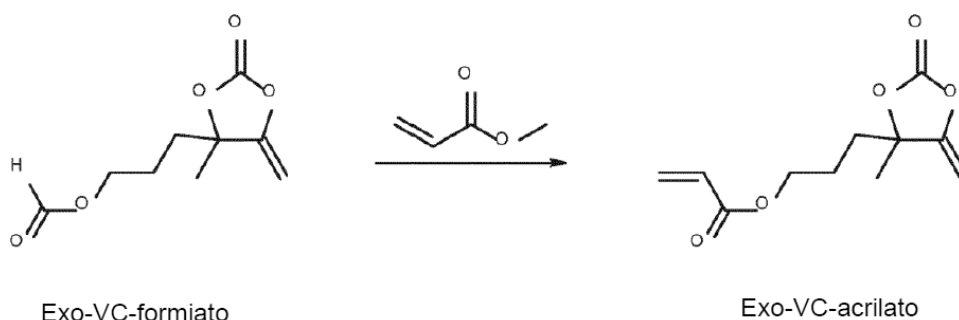
5 Tercera etapa: Cierre del anillo con CO₂ al ExoVC-formiato

Al formiato obtenido en la segunda etapa (1,623 kg, 10,4 mol) se añade acetato de plata (1,38 g) y TMTACN (N,N',N"-trimetil-1,4,7-triazaciclono, 13,8 ml) y se añade CO₂ a 10 bar en un autoclave agitado con una válvula de retención de presión. En el plazo de 5 horas, la temperatura sube a 56°C y la presión a 18 bar. Cuando la temperatura haya bajado de nuevo a temperatura ambiente, calentar hasta 70 °C. La presión se eleva a unos 28 bares. Después de aproximadamente 4 h, el control de la reacción no muestra prácticamente ningún reactivo (GC/FID). Se enfría y se relaja. Tras añadir diclorometano (1,5 L), el contenido del autoclave se lava dos veces con HCl (solución al 10%, 480 mL cada una), se seca sobre sulfato sódico y se elimina el disolvente en el rotavapor (40°C, 60 mbar). A continuación, mientras se agita a temperatura ambiente, se eliminan todos los componentes volátiles en el vacío de la bomba de aceite, lo que puede tardar hasta 48 horas. Se obtiene aproximadamente 1,9 kg de producto bruto. Para una mayor purificación, los componentes volátiles se separan primero en un evaporador de capa fina con sistema de limpieza (0,05-0,02 mbar, temperatura de la camisa 109-114°C). Esto suele requerir al menos dos corridas. En una nueva corrida, el compuesto objetivo se separa de los componentes poco volátiles (0,012 mbar, temperatura de la camisa 170°C).

Rendimiento de ExoVC-formiato: 1,419 kg (7,1 mol, 68%).

20 Pureza (área % en GC): 97%

Cuarta etapa: Acrilación a ExoVC-acrilato 1



En un matraz de fondo plano de dos litros con agitador de teflón, termómetro y refrigerador, se añadieron 300 g de exo-VC-formato (1,5 mol) y 1200 g de acrilato de metilo (14 mol). El acrilato de metilo contenía 0,3 g de MeHQ (éter monometálico de hidroquinona) como inhibidor. La mezcla se agitó y se calentó a 40°C. se añadieron 30 g de la enzima Lipasa B de Candida Antartica (forma inmovilizada). Tras 24 horas, la mezcla resultante se decantó en un matraz de fondo redondo de dos litros, en la que la enzima permaneció en el matraz de fondo plano. El metanol resultante y, simultáneamente, el acrilato de metilo, se eliminaron al vacío. El residuo se introdujo de nuevo en el matraz plano que contenía la enzima junto con 1000g de acrilato de metilo fresco. La mezcla obtenida se volvió a agitar a 40°C durante 24 horas. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se filtró. El metanol y el acrilato de metilo sin reaccionar se destilaron al vacío.

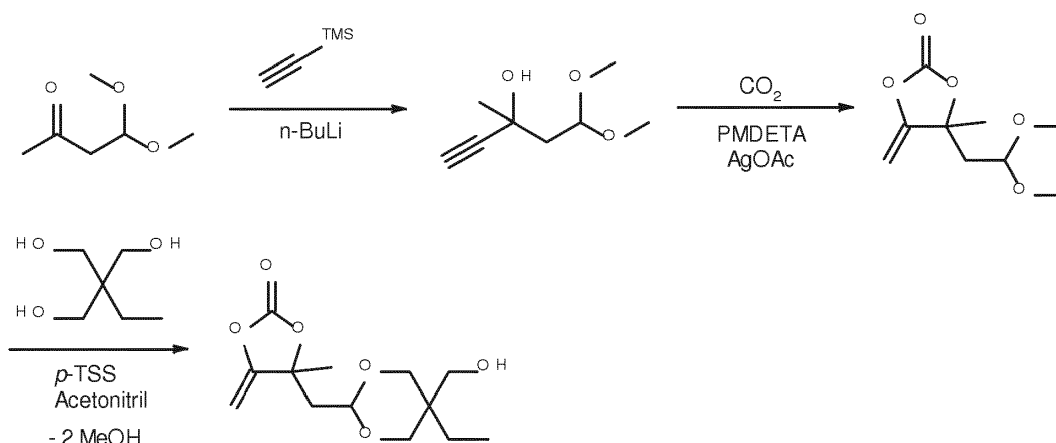
El rendimiento fue de 339 g de exo-VC-acrilato 1

Pureza: 96.7% (determinada por cromatografía de gases)

2.2 Preparación del acrilato ExoVC 2

35 La producción se realiza en cuatro etapas.

El siguiente esquema de reacción comprende las etapas 1 a 3



1.) Etilación de la 4,4-dimetoxibutan-2-ona:

Se coloca acetileno TMS (982 g, 10 mol) en THF (17 L, secado sobre un tamiz molecular) bajo argón y se enfría a -68 °C. Con agitación, dentro del plazo de 1 h se añade *n*-butilio (2,5 M en hexano, 4 L) a -68 °C y se vuelve a agitar durante 1 h. En 30 min se añade la cetona (1,319 kg, 10 mol) a -68°C a -54°C y se agita durante 15 min. A continuación, calentar a 9°C y añadir agua (2,9 L) en una porción. En el procedimiento, la temperatura se eleva a unos 17°C. La mezcla de reacción se concentra completamente a 45°C/8 Torr. El análisis por GC garantiza que no queda ningún producto protegido por TMS. El residuo se mezcla con éter dietílico (750 ml), se filtra y el residuo de la filtración se lava de nuevo con éter dietílico. El filtrado se concentra al vacío. Aproximadamente 1,2 kg de materia prima queda como líquido marrón. Por destilación al vacío (5 mbar) a 64-68 °C, se obtiene aproximadamente 1,1 kg (7 mol, 70%) de producto etilado como aceite incoloro.

Pureza: >96% (área % en GC)

2.) Cierre de anillo con CO₂:

El alcohol acetilénico (1233 g; 7,79 mol) obtenido en la etapa 1 se coloca en acetonitrilo (1,2 L) y se añade PMDETA (pentametildietilentríamina; 138,9 g; 0,8 mol) y AgOAc (12,9 g; 0,078 mol) en un autoclave agitado. Se inyecta CO₂ a 50 bares y se agita la mezcla durante 2,5 horas. La temperatura se eleva a 75°C. Tras enfriar a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se expande a presión normal, se filtra y se concentra a 100°C/5 mbar. Aproximadamente 1,5 kg de materia prima queda como líquido marrón. Por destilación al vacío a 5 mbar, se obtienen aproximadamente 1,39 kg del carbonato como un aceite de color naranja a 114-115°C, que cristaliza durante la noche (tras añadir algunos cristales de semillas, si es necesario). La masa cristalina se agita con ciclohexano (1,34 L), se aspira y el residuo se lava de nuevo con ciclohexano (0,45 L). Tras secar al vacío, se obtienen 1,29 kg (6,38 mol, 64%) de sólido casi incoloro.

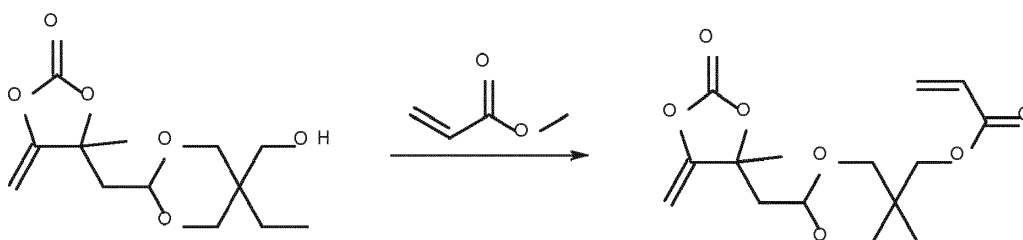
Pureza: >99% (área % en GC)

3.) Transacetalización con trimetilolpropano:

El carbonato dimetoxi-sustituido de la etapa 2 (250 g, 1,24 mol) se coloca en 1,4 L de acetonitrilo bajo atmósfera de argón. A continuación, se añaden 253 g (1,87 mol) de trimetilolpropano y 407 mg (0,002 mol) de hidrato de ácido *p*-toluenosulfónico. La mezcla se calienta durante 10 h a reflujo. Tras enfriar a temperatura ambiente, el disolvente se elimina al vacío y el residuo se recoge en aproximadamente 1 L de MTBE. Se lava cuatro veces con 300 ml de agua cada vez. La fase orgánica se seca sobre sulfato sódico, se filtra y se concentra en el rotavapor. Posteriormente, el postsecado se lleva a cabo a 40°C en un vacío de bomba de aceite durante varias horas. El producto se obtiene como un aceite viscoso y ligeramente amarillento (339 g) en forma de dos isómeros, que cristaliza lentamente al permanecer mucho tiempo a temperatura ambiente.

Pureza: >98% (área GC%)

4.) Acrilación a ExoVC-acrilato 2



Se añadieron 129 g de alcohol exo-VC-PMP (0,47 mol), 409 g de acrilato de metilo (4,75 mol) y 152 g de polvo de tamiz molecular 5 Å en un matraz de fondo plano de dos litros equipado con un agitador de teflón, un termómetro y un refrigerador. El acrilato de metilo contenía 0,3 g de MeHQ (éter monometálico de hidroquinona) como inhibidor. La mezcla se agitó y se calentó a 60°C. se añadieron 9,7 g de la enzima Lipasa B de Candida Antartica (forma inmovilizada). Después de 72 horas, se añadieron 5 Å en polvo y 9,7 g de la enzima Lipasa B de Candida Antartica B (forma inmovilizada) a 100 g de tamiz molecular. Después de 96 horas, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se filtró. El metanol y el acrilato de metilo sin reaccionar se destilaron al vacío.

El rendimiento fue de 153 g de acrilato de exoVC 2.

Pureza: 97,1% (determinado por cromatografía de gases)

3. Ejemplos de fabricación de copolímeros

3.1 Copolímero de acrilato de ExoVC 1 y acrilato de n-butilo

En un aparato de polimerización que consta de un reactor de vidrio, un condensador de reflujo, un agitador y una entrada de nitrógeno, se introducen 864,9 g de metil etil cetona (MEK) en una ligera corriente de nitrógeno y se calienta a 80 °C. A continuación, se somete la mezcla a reflujo. Añadir 15 g de una mezcla de monómeros compuesta por 225 g de acrilato de n-butilo y 75 g de acrilato de exoVC 1. Tras alcanzar de nuevo los 80°C, se añaden 1,7 g de una solución inicial de 4 g de perpivalato de terc-butilo (75% en aceite mineral) y 30 g de MEK y se polimeriza durante 3 min. A continuación, se añaden los 285 g restantes de mezcla de monómeros y 32,3 g de solución de arranque en 3 h. A continuación, se eleva la temperatura a 90°C y se añade una solución de 0,96 g de perpivalato de terc-butilo (75% en aceite mineral) en 15 g de MEK en 30 min. Luego se enfría.

Valor K; 1% en THF: 2

Contenido de sólidos: 22,9%

3.2 De forma análoga al ejemplo 1, se puede preparar un copolímero con acrilato de ExoVC 2.

4. Adhesivo de dos componentes

El copolímero descrito en el ejemplo 3.1 se mezcló con 2 % en peso de isoforodiamina (IPDA) como endurecedor y el adhesivo reactivo de dos componentes resultante se aplicó a la cara de impresión de una película de poliéster impresa de 12 µm de grosor en una capa de 3 µm inmediatamente después de la mezcla. El disolvente se evaporó mediante una corriente de aire caliente y, a continuación, se laminó sobre la capa adhesiva una película de polietileno de 60 µm de grosor, previamente tratada con corona, en una calandra a una presión de 3 bares. El laminado resultante se cortó en tiras de 15 mm de ancho y se determinó la resistencia al cizallamiento de estas tiras a) después de 1 minuto y b) después de 24 h a temperatura ambiente (20 °C) [N/15 mm]. Para ello, se usó una máquina de cizalla y se llevó a cabo la prueba de resistencia al cizallamiento con un ángulo de cizalla de 90 ° (prueba T). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

De forma similar, se puede preparar y aplicar un adhesivo de dos componentes con el copolímero del ejemplo 3.2.

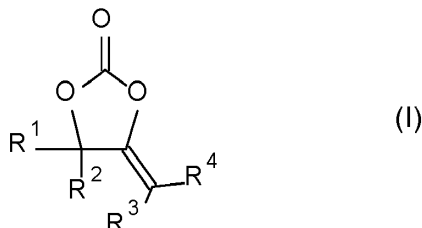
Tabla 1: Resultados de las mediciones de resistencia al cizallamiento

	Resistencia al cizallamiento después de 1 minuto [N/15 mm]	Resistencia al cizallamiento después de 24 h [N/15 mm]
Ejemplo 3.1 mezclado con un 2 % en peso IPDA	0,3	1,4
Ejemplo 3.1 sin IPDA (comparación, adhesivo 1K)	<0,1	<0,1

Una resistencia al cizallamiento superior a 0,2 N después de 1 minuto y superior a 1 N después de 24 horas es suficiente para aplicaciones del adhesivo en envases flexibles y se acumula en un tiempo suficientemente corto para ser utilizable industrialmente.

REIVINDICACIONES

1. Copolímeros formados por copolimerización de radicales libres a partir de
(a) al menos un monómero M1 de la fórmula



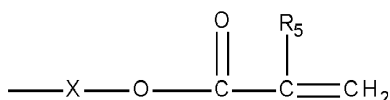
5 en la que

R¹ es un residuo orgánico con un grupo (met)acrílico,

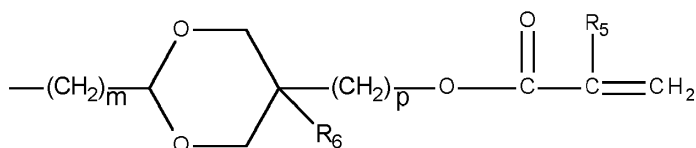
R², R³ y R⁴ representan independientemente un átomo de H o un grupo alquilo de C1 a C10; y

(b) al menos un monómero etilénicamente insaturado M2 que sea diferente de los monómeros M1 y que pueda ser copolimerizado por radicales libres.

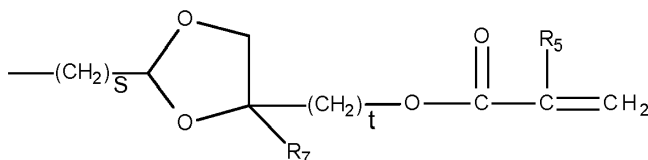
- 10 2. Copolímeros de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque** los monómeros M1 se usan en una cantidad del 5 al 50% en peso, en base a la cantidad total de todos los monómeros, y los monómeros M2 se usan en una cantidad del 50 al 95% en peso, en base a la cantidad total de todos los monómeros.
- 15 3. Copolímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados porque** R¹ es un radical orgánico que tiene un máximo de 24 átomos de carbono en total y no contiene otros heteroátomos aparte de los átomos de oxígeno.
4. Copolímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados porque** R¹ es un grupo de la fórmula (II)



20 en la que X es un enlace o un grupo alquileo que tiene de 1 a 18 átomos de C y R⁵ es un átomo de H o un grupo metilo, o un grupo de la fórmula (III)



en la que m y p, independientemente entre sí, son 0 o un número entero de 1 a 10, R⁵ representa un átomo de H o un grupo metilo y R⁶ representa un átomo de H o un grupo alquilo de C1 a C10, o un grupo de fórmula (IV)



25 en la que s y t representan independientemente 0 o un número entero de 1 a 10, R⁵ representa un átomo de H o un grupo metilo y R⁷ representa un átomo de H o un grupo alquilo de C1 a C10.

5. Copolímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados porque** R² representa un grupo metilo y R³ y R⁴ representan un átomo de H.
- 30 6. Copolímeros de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados porque** el al menos un monómero M2 se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos vinilaromáticos, ésteres de ácidos monocarboxílicos C3-C8 monoetilénicamente insaturados con alcoholes C₁-C₂₀, cicloalcoholes C₅-C₈,

fenil-alcoholes C₁-C₄ o fenoxi- alcoholes C₁-C₄, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos con 1 a 20 átomos de C y olefinas C₄-C₁₀ dietilénicamente insaturadas conjugadas.

- 5 7. Copolímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados porque** tienen una temperatura de transición vítrea de -50 a +20 °C, medida por calorimetría diferencial de barrido de acuerdo con ASTM D 3418-08 a una velocidad de calentamiento de 20° C/min.
- 10 8. Adhesivo de dos componentes que comprende un primer componente que comprende al menos un copolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores y un segundo componente que comprende al menos un endurecedor polifuncional que tiene al menos dos grupos funcionales seleccionados entre grupos amino primarios, grupos amino secundarios, grupos hidroxilo, grupos fosfina, grupos fosfonato y grupos mercaptano.
- 15 9. Adhesivo de dos componentes de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado porque** la relación molar de los grupos alquilideno-1,3-dioxolan-2-ona del copolímero con respecto a los grupos funcionales del endurecedor es de 1:10 a 10:1.
- 15 10. Adhesivo de dos componentes de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 9, **caracterizado porque** no contiene isocianatos y se presenta en forma de solución en un disolvente orgánico o sin disolvente.
- 20 11. Adhesivo de dos componentes de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado porque** un laminado preparado con el mismo tiene una resistencia al cizallamiento superior a 0,2 N después de 1 minuto y una cizallamiento superior a 1 N después de 24 horas, medida a 20°C, como se especifica en la descripción.
- 20 12. Adhesivo de dos componentes de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, **caracterizado porque** comprende al menos un catalizador para catalizar la reacción de los grupos funcionales alquilideno-1,3-dioxolan-2-ona del copolímero con los grupos funcionales del endurecedor.
- 25 13. Un procedimiento para producir laminados, **caracterizado porque** una película se lamina sobre un sustrato usando al menos un copolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o usando un adhesivo de dos componentes de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12.
- 25 14. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el sustrato se selecciona entre películas poliméricas, películas metálicas, papel y cuerpos moldeados de metal, plástico o madera.
- 30 15. Un laminado producido por el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 30 16. Uso de los copolímeros de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 como componentes de adhesivos, barnices, revestimientos, selladores, pinturas y tintas, y para unir fibras y partículas.
- 30 17. Uso de acuerdo con la reivindicación anterior para la fabricación de envases flexibles para alimentos.