

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 017**

51 Int. Cl.:

C08F 2/46 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.02.2015 PCT/FR2015/050490**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.09.2015 WO15136180**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2015 E 15713543 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018 EP 3110854**

54 Título: **Composición catiónicamente polimerizable de curado dual y procedimiento de fabricación de un revestimiento o de un material compuesto que usa dicha composición**

30 Prioridad:

28.02.2014 FR 1451647

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

12.06.2018

73 Titular/es:

**A ET A - MADER (50.0%)
22-24, rue Anatole France
59800 Lille, FR y
UNIVERSITÉ DE HAUTE ALSACE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MARECHAL, DAVID;
CRIQUI, ADRIEN;
ALLONAS, XAVIER y
LECOMPERE, MAXIME**

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 672 017 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

Composición catiónicamente polimerizable de curado dual y procedimiento de fabricación de un revestimiento o de un material compuesto que usa dicha composición

5

Sector de la técnica

La presente invención se refiere al campo de las composiciones polimerizables por vía catiónica, opcionalmente bajo irradiación o bombardeo de electrones, que incluyen un monómero reactivo y un sistema iniciador capaz de iniciar una polimerización catiónica que comprende una sal catiónica y un coiniador. La polimerización catiónica en el contexto de la presente invención se puede iniciar mediante dos vías diferentes, las cuales se pueden combinar: una irradiación de luz de la sal catiónica para la primera vía y la reacción térmica entre el monómero reactivo y una o más especies liberadas por la reacción exotérmica entre la sal catiónica y el coiniador, particularmente sin aporte de calor externo, para la segunda vía. La invención se refiere igualmente a un procedimiento de polimerización catiónica de tal composición.

10

15

Estado de la técnica

La fotopolimerización catiónica se ha desarrollado con el fin de permitir la polimerización mediante irradiación de luz de monómeros que no pueden ser polimerizados por medio de radicales, por ejemplo las resinas epoxi.

20

Así, la fotopolimerización por vía catiónica de resinas epoxi se ha desarrollado particularmente en el campo de las pinturas, los revestimientos y los adhesivos. La fotopolimerización catiónica, sin embargo, presenta velocidades de polimerización menores y tasas de conversión finales más bajas que las obtenidas mediante la polimerización por medio de radicales. El secado de pinturas a base de epoxi o el curado de piezas a base de epoxi pueden durar así un periodo de una decena de minutos a varias horas.

25

Asimismo, la propagación de la luz en el espesor de los revestimientos que se van a polimerizar y, por tanto, los espesores fotopolimerizados obtenidos son más limitados por vía catiónica debido al limitado número de iniciadores y de monómeros potenciales aunque también por la complejidad de los mecanismos de polimerización.

30

La fotopolimerización catiónica es más adecuada, por tanto, para productos de poco espesor y/o con poco contenido de cargas y/o poco coloreados. La fotopolimerización catiónica se ha desarrollado considerablemente a partir de los trabajos académicos e industriales de J. V. Crivello quien ha descubierto la familia de las sales de onio como fotoiniciadores (veánse las publicaciones siguientes: J. V. Crivello, T. P. Lockart y J. L. Lee. *Journal of Polymer Science Polymer Chemistry* Edición. 21, 97-109 (1983) que estudia la descomposición térmica de sales de yodonio y de sulfonio mediante aporte de calor; J. V. Crivello. *Advances in Polymer Science*. 62, 1-48 (1984) que estudia sales de yodonio y de sulfonio como fotoiniciadores).

35

Esta familia de fotoiniciadores comprende las sales de yodonio, de sulfonio, de fosfonio y de piridinio.

40

Las sales de yodonio y de sulfonio son las más empleadas. Las sales de fosfonio son difíciles de usar debido a su toxicidad. Las sales de piridinio son fotoiniciadores más completos ya que permiten iniciar ellas solas una polimerización catiónica mediante irradiación o por vía térmica aunque con calentamiento de la sal a fin de desestabilizarla y provocar su descomposición. La temperatura de calentamiento es superior a 40 °C y puede llegar hasta 120 °C. Estas últimas sales han sido desarrolladas y estudiadas por Y. Yagci (veánse las publicaciones: Y. Yagci y T. End. *Advances in Polymer Science*. 127, 59-86 (1997) que estudia sales de piridinio como fotoiniciador o iniciador térmico; Y. Yagci e I. Reetz. *Progress in Polymer Science*. 23, 1485-1538 (1998) que estudia sales de piridinio como fotoiniciador o iniciador térmico).

45

50

La polimerización catiónica por vía térmica, en particular de resinas epoxi, es más limitada debido al limitado número de iniciadores disponibles. Las resinas epoxi son polimerizadas normalmente por aminas como iniciador principal o secundario (coiniador).

55

Se conocen también sistemas iniciadores compuestos por anhídridos de ácido o, también tioles. Estos tres sistemas iniciadores, es decir, de aminas, de anhídridos de ácido y de tioles, llevan a una polimerización de tipo aniónico o a una policondensación. La estructura del polímero obtenido mediante policondensación es muy diferente de las estructuras obtenidas por vía aniónica o catiónica. En el caso de una policondensación, se forma una red tridimensional de cadenas poliméricas unidas entre sí mediante puentes de tipo nitrogenado. Se trata, por tanto, más de un copolímero que de un homopolímero, particularmente de epoxi. En el caso de la polimerización catiónica y aniónica, se puede crear una red tridimensional con nodos de reticulación de la misma naturaleza química que la de las cadenas poliméricas. En ese caso, se forma una red de poliéter.

60

A fin de poder polimerizar espesores más grandes que los obtenidos en la fotopolimerización, se han desarrollado sistemas iniciadores híbridos en los que intervienen dos químicas diferentes, es decir, la de los epóxidos y la de los uretanos, por ejemplo.

65

- X representa un átomo de carbono o un heteroátomo cargado positivamente distinto al nitrógeno;
- Y representa una o más especies aniónicas estabilizantes de la especie catiónica de la sal S1 o S2 o S3 o S4, que comprenden en particular al menos una especie aniónica seleccionada, por separado o en combinación, entre Br⁻, Cl⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, AnF₆⁻, SbF₆⁻, SnF₆⁻, ClO₄⁻, sulfonatos tales como trifluorometano sulfonato, perfluorosulfonato, tris[(trifluorometil)sulfonil]metanuro y tetra(pentafluorofenilborato);
- R₁ a R₆ se seleccionan, independientemente entre sí, entre el átomo o los átomos, el grupo o los grupos siguientes, por separado o en combinación, opcionalmente ordenados a fin de llevar una o varias cargas positivas: un átomo de hidrógeno; un grupo nitro -NO₂; un grupo ciano -CN; un átomo de halógeno; un grupo alquilo C₁-C₂₀, opcionalmente sustituido con uno o varios grupos o uno o varios átomos seleccionados independientemente de la lista I que comprende los grupos o átomos siguientes: hidroxilo; carbonilo, alqueno, arilo, heteroarilo, éter, éster, aldehído, cetona, ácido carboxílico, halógeno, amina primaria, amina secundaria, amina terciaria, amida primaria, amida secundaria, amida terciaria, urea, tioéster, tiocarbonato, sulfóxido, sulfona, fosfina, fosforano, óxido de fosfina, cicloalquilo, heterocicloalquilo, o una combinación de los mismos; un grupo alcoxi C₁-C₂₀, opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁-C₂₀, y/o uno o varios grupos o uno o varios átomos seleccionados indistintamente de la lista I; un grupo arilo; un grupo heteroarilo; un grupo cicloalquilo; un grupo heterocicloalquilo; estando sustituidos el dicho o dichos grupos (hetero)arilo y/o el dicho o dichos grupos (hetero)cicloalquilo con uno o varios grupos seleccionados independientemente de la lista I; un grupo acilo; un grupo aroilo; un grupo alcoxi carbonilo; un grupo carbamilo.

Dicho kit comprende igualmente de modo opcional un fotosensibilizador (c) que está indistintamente en la parte A y/o en la parte B.

Se ha descubierto que los iniciadores S1 y/o S2 y/o S3 y/o S4 pueden iniciar una polimerización del monómero o monómeros reactivos (a1) y/o (a2) mediante reacción con un coiniciador (b) particularmente sin aporte de calor externo a la mezcla que comprende las partes A y B.

De forma ventajosa, la reacción entre dicha sal de acuerdo con la invención con un coiniciador es exotérmica, en presencia o no de irradiación y/o bombardeo de electrones, de modo que la polimerización térmica se puede iniciar en espesores grandes y a temperatura ambiente y, por tanto, sin aporte de calor externo a la mezcla que comprende las partes A y B.

La invención permite efectuar la polimerización, en espesores de unos pocos micrómetros a varios centímetros y de forma bien controlada, de monómeros reactivos (a) con la adición de cationes o de especies ácidas, y particularmente de monómeros que son o que comprenden uno o varios grupos éter cíclicos.

De forma ventajosa, el kit de acuerdo con la invención permite producir un polímero de la misma naturaleza con una reacción de polimerización idéntica: la polimerización catiónica. Se puede crear una red tridimensional con nodos de reticulación de la misma naturaleza química que la de las cadenas poliméricas. Se forma, por ejemplo, una red poliéter cuando se trata de un monómero reactivo que es o que comprende al menos un grupo éter cíclico.

Se entiende por "irradiación dada" cualquier irradiación tal como la radiación ultravioleta y/o visible, en particular con una longitud de onda comprendida en el intervalo [100 nm -1000 nm], incluidos los límites. La fotopolimerización de acuerdo con la invención se puede inducir igualmente mediante bombardeo de electrones. Se entiende por "irradiado" cualquier compuesto, tal como la sal (e) de acuerdo con la invención, sometido a una irradiación o a un bombardeo de electrones.

El trifluorometano sulfonato es conocido también como ion triflato (CF₃SO₃⁻), y el tetra(pentafluorofenilborato) es conocido también como tris(2,3,5,6-tetrafluorofenil)borato.

El kit de acuerdo con la invención comprende, como sistema iniciador, al menos una sal seleccionada entre las sales S1, S2, S3 y S4, preferentemente seleccionada entre las sales S1, S3 y S4, más preferentemente seleccionada entre las sales S1 y S4, más en particular una sal seleccionada entre las sales S1, capaces de formar una especie iniciadora de la reacción de polimerización de dicho monómero reactivo (a1, a2) mediante reacción con un coiniciador (b), bajo el efecto o en ausencia de una irradiación o de un bombardeo de electrones.

La composición polimerizable puede comprender varias sales seleccionadas indistintamente entre S1, S2, S3 y S4.

La sal catiónica (e) puede comprender varias cargas positivas.

Si la sal catiónica S1, S2, S3 o S4 comprende varias cargas positivas, Y puede ser varias especies aniónicas diferentes o idénticas.

Se entiende por "iniciador" un compuesto químico que permite comenzar la reacción de polimerización catiónica, que no se debe confundir con un coiniciador. Un coiniciador reacciona con el iniciador, ya sea con el fin de iniciar la reacción de polimerización mediante reacción con el iniciador, ya sea con el fin de unirse a la acción del iniciador y

aumentar la velocidad de la reacción de polimerización.

Preferentemente, el iniciador o iniciadores son una especie nucleófila o una sal metálica (metal) o una sal organometálica, más preferentemente una especie nucleófila.

5 Se entiende por "nucleófilo", cualquier entidad rica en electrones cargada negativamente o que posee al menos un doblete electrónico libre que presenta una afinidad por cualquier centro pobre en electrones (denominado electrófilo).

10 Se entiende por "sal organometálica" cualquier compuesto en el que un átomo de metal está unido directamente a uno o varios átomos de carbono.

15 Preferentemente, el monómero reactivo (a1) y/o el monómero reactivo (a2) y/o el coiniador (b) y/o el fotosensibilizador (c) y/o el agente regulador de la velocidad de polimerización (d) y/o la sal catiónica (e) son diferentes.

20 El monómero reactivo (a1) y el monómero reactivo (a2) pueden ser idénticos. Cada una de las partes A y B (independientemente una de la otra) puede comprender varios monómeros reactivos (a1, a2) de acuerdo con la invención que son diferentes. La parte A puede comprender varios coiniadores de acuerdo con la invención que son diferentes. La parte B puede comprender varias sales catiónicas (e) de acuerdo con la invención que son diferentes.

Cada una de las partes A y B puede comprender varios agentes reguladores de la velocidad de polimerización (d) de acuerdo con la invención que son diferentes y/o varios fotosensibilizadores (c) que son diferentes.

25 Preferentemente, X es un átomo de azufre o de oxígeno en el caso de la sal S1, más preferentemente un átomo de oxígeno.

La sal S4 es una sal de carbonio, que puede ser una sal primaria $R_1-CH_2^+$, una sal secundaria $R_1R_2CH^+$ o una sal terciaria $R_1R_2R_3C^+$.

30 La especie catiónica acoplada a un contraión Y forma una sal catiónica.

Los sustituyentes R_1 y/o R_2 y/o R_3 y/o R_4 y/o R_5 y/o R_6 pueden ser idénticos o no.

35 Sin desear quedar ligado a una teoría científica, bajo el efecto de una irradiación o de un bombardeo de electrones, los rendimientos de la invención se podrían explicar según los mecanismos ilustrados en la Figura 1 adjunta a la presente, en ausencia de un fotosensibilizador (c), de un coiniador (b) y de un agente regulador de la velocidad de polimerización (d).

40 Las sales catiónicas S1, S2, S3 y S4 se comportarían como fotoiniadores catiónicos. Bajo una irradiación, la especie S1, S2, S3 o S4 se convertiría en una especie excitada $S1^*$, $S2^*$, $S3^*$ o $S4^*$. Tras la excitación, la molécula sería neutralizada por transferencia de un electrón en el caso de la sal S1 o por descomposición en el caso de las sales S2, S3 y S4.

45 En el caso de la sal S1, se obtendría de la reacción una especie radicalaria ($S1\bullet$). Además, se produciría una liberación de especies ácidas HY (en el caso de S1).

50 En el caso de las sales S2, S3 y S4, tras la descomposición, se observa una liberación de nuevas especies catiónicas en el caso de S2 y S3 en particular, o bien una liberación de especies ácidas HY en el caso de S4. Asimismo, el fotoiniador S3 libera, además de la especie ácida, dinitrógeno N_2 gaseoso. Las especies ácidas HY o catiónicas liberadas inician, por tanto, la polimerización catiónica mediante reacción con dicho monómero reactivo (a).

55 De acuerdo con una realización, la polimerización catiónica es acelerada en presencia de al menos un fotosensibilizador radicalario de tipo I o II (c) o incluso por uno o varios coiniadores (b) y/o un agente o agentes reguladores de la velocidad de polimerización (d) descritos anteriormente en el presente documento. El agente o agentes reguladores de la velocidad de polimerización (d) permiten adaptar el espectro de absorción del fotoiniador seleccionado entre S1, S2, S3 y S4, mejorando, por ejemplo, la eficacia del fotoiniador bajo una radiación visible.

60 De acuerdo con una realización, dicho agente regulador de la velocidad de polimerización (d) es, por ejemplo, una molécula de ciclodextrina, por ejemplo, la alfa, la beta o la gama-ciclodextrina o, también un éter corona.

65 De acuerdo con una realización, R_1 a R_6 se seleccionan, independientemente entre sí, entre el átomo o los átomos, el grupo o los grupos siguientes, por separado o en combinación, opcionalmente ordenados a fin de llevar una o varias cargas positivas: un átomo de hidrógeno; un grupo nitro $-NO_2$; un grupo ciano $-CN$; un átomo de halógeno; un grupo alquilo C_1-C_{20} , opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo o un grupo carbonilo; un grupo alcoxi; un grupo

alquilo C₁-C₂₀ sustituido con una amina primaria o secundaria; un grupo arilo; un grupo heteroarilo; un grupo cicloalquilo; un grupo heterocicloalquilo; un grupo alquilo C₁-C₂₀ sustituido con al menos un grupo arilo; un grupo alquenilo; un grupo alquinilo; un grupo acilo; un grupo aroilo; un grupo alcoxi carbonilo; un grupo carbamilo; un grupo haloalquilo C₁-C₂₀.

5 Preferentemente, R₁ a R₆ se seleccionan, independientemente entre sí, entre el átomo o los átomos, el grupo o los grupos siguientes, por separado o en combinación, opcionalmente ordenados a fin de llevar una o varias cargas positivas: un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo C₁-C₂₀, opcionalmente sustituido con un grupo hidroxilo; un grupo alcoxi C₁-C₁₀, opcionalmente sustituido con un grupo arilo C₃-C₁₀, preferentemente un grupo fenilo, que puede ser, por ejemplo, un alquil fenil éter; clorobenceno; un átomo de halógeno; un grupo arilo C₃-C₂₀, tal como un grupo fenilo (-C₆H₅), sustituido opcionalmente con un grupo hidroxilo y/o una cadena de alquilo opcionalmente sustituida con un grupo hidroxilo.

15 Más preferentemente, R₁ a R₆ se seleccionan, independientemente entre sí, entre el átomo o los átomos, el grupo o los grupos siguientes, por separado o en combinación: un átomo de hidrógeno; un grupo fenilo C₆H₅; un grupo metilo -CH₃; un grupo etilo; un grupo isopropilo; un grupo n-propilo, un grupo n-butilo; un grupo sec-butilo; un grupo terc-butilo; un grupo iso-butilo; un grupo clorobenceno (-C₆H₅Cl); un grupo alcoxifenilo, tal como el grupo (-C₆H₅)OCH₃; un grupo fenol -C₆H₅(OH); un grupo fenilo sustituido opcionalmente con un grupo hidroxilo y/o una cadena de alquilo opcionalmente sustituida con un grupo hidroxilo, tal como el grupo C₆H₅((CH₂)₂OH).

20 En el contexto de la presente invención, la expresión "R₁ a R₆ se seleccionan, independientemente entre sí, entre el átomo o los átomos, el grupo o los grupos siguientes, por separado o en combinación" significa que dichos grupos y/o dichos átomos se pueden combinar conjuntamente.

25 En el contexto de la presente invención, la expresión "ordenados a fin de llevar una o varias cargas positivas" significa que el dicho o dichos átomos y/o el dicho o dichos grupos pueden comprender una carga positiva.

30 Las definiciones indicadas a continuación en el presente documento se aplican a la sal o sales catiónicas (e) aunque también al monómero o monómeros reactivos (a1, a2) y/o al coiniador o coiniadores (b) y/o al agente o agentes reguladores de la velocidad de polimerización (d).

En el contexto de la presente invención, cuando un grupo es C_n-C_p (descrito también de C_n a C_p), esto significa que presenta de n a p átomos de carbono, siendo n y p números enteros.

35 Se entiende por "heteroátomo" cualquier átomo distinto a un átomo de carbono y a un átomo de hidrógeno, y no metálico, particularmente oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo o también halógenos.

Por "átomo de halógeno" se entiende flúor, cloro, bromo, yodo y astato.

40 En el contexto de la presente invención, se entiende por "grupo o cadena de (halo)alquilo" cualquier grupo o cadena de alquilo saturado o no, lineal o ramificado, opcionalmente sustituido con uno o varios átomos de halógeno, preferentemente C₁-C₂₀, más preferentemente C₁-C₁₅, incluso más preferentemente C₁-C₁₀, más en particular C₁-C₆, incluso más en particular C₁-C₄, especialmente C₁-C₄.

45 En el contexto de la presente invención, se entiende por "grupo alcoxi" cualquier grupo de fórmula R_a-O en la que R_a representa un grupo alquilo saturado o no, lineal o ramificado, que lleva opcionalmente una función -OH, preferentemente de C₁ a C₂₀, más preferentemente de C₁ a C₁₀, aún más preferentemente de C₁ a C₆, más en particular de C₁ a C₄, tal como, por ejemplo, los grupos metoxi, etoxi, isopropoxi, n-propoxi, i-propoxi, n-butoxi, i-butoxi, sec-butoxi, terc-butoxi, n-pentoxi, y n-hexiloxi.

50 En el contexto de la presente invención, se entiende por "grupo arilo" uno o varios anillos aromáticos, siendo cada uno de dichos anillos de C₃ a C₂₀, más preferentemente de C₃ a C₁₀, incluso más preferentemente de C₃ a C₇, más en particular de C₅ a C₇, pudiendo estar acoplados o fusionados. Dichos anillos aromáticos pueden estar unidos mediante un enlace éter -O-. En particular, los grupos arilo pueden ser grupos monocíclicos o bicíclicos o tricíclicos o tetracíclicos o pentacíclicos; por ejemplo, un grupo fenilo o un grupo antraceno o también antracenio o también el ion tropilio; preferentemente es el grupo fenilo.

55 El grupo arilo de acuerdo con la invención se puede combinar también con un átomo de halógeno, en este caso el grupo arilo está sustituido con un átomo de halógeno y es, por ejemplo, el clorobenceno.

60 En el contexto de la presente invención, se entiende por "grupo heteroarilo" uno o varios anillos aromáticos de C₃ a C₂₀, siendo preferentemente cada uno de dichos anillos de C₃ a C₁₀, incluso más en particular de C₃ a C₆, en los cuales uno o varios átomos del carbociclo o carbociclos están sustituidos con uno o varios heteroátomos, pudiendo estar el dicho o dichos carbociclos acoplados o fusionados. Dicho grupo heteroarilo es, por ejemplo, la piridina. En particular, dichos grupos arilo pueden ser grupos monocíclicos o bicíclicos o tricíclicos o tetracíclicos o pentacíclicos.

65

En el contexto de la presente invención, se entiende por "grupo cicloalquilo" uno o varios grupos alquilo cíclicos, opcionalmente acoplados o fusionados, siendo preferentemente cada uno de dichos anillos de C₃ a C₁₀, más particularmente de C₃ a C₇, por ejemplo, el grupo ciclohexilo o ciclopropilo o ciclopentilo.

- 5 En el contexto de la presente invención, se entiende por "grupo heterocicloalquilo" uno o varios grupos alquilo cíclicos, opcionalmente acoplados o fusionados, en los cuales uno o varios átomos del carbociclo o carbociclos están sustituidos con uno o varios heteroátomos, siendo preferentemente cada uno del dicho o dichos heterociclos de C₃ a C₁₀, más particularmente de C₃ a C₇, por ejemplo, el pirano.
- 10 El grupo arilo y/o el grupo cicloalquilo y/o el grupo heterocicloalquilo y/o el grupo heteroarilo pueden estar combinados, opcionalmente por medio de un grupo tal como se describe en el presente texto, por ejemplo un grupo alquilo o mediante una función éter -O-, y/o acoplados o fusionados, por ejemplo, se trata por tanto del tioxanteno o el xanteno o también el tioxantenio o el xantenio.
- 15 En el contexto de la presente invención, se entiende por "grupo éter" cualquier grupo de fórmula R_d-O-R_e; por "grupo éster" cualquier grupo de fórmula R_d-(CO)-OR_e; por "grupo aldehído" cualquier grupo de fórmula R_d-CHO; por "grupo cetona" cualquier grupo de fórmula R_d-(CO)-R_e; por "grupo ácido carboxílico" cualquier grupo de fórmula R_d-(CO)-OH; por "grupo urea" cualquier grupo de fórmula (R_d,R_e)N-(CO)-O(R_f,R_g); por "grupo carbamato" cualquier grupo de fórmula (NR_dR_e)-(CO)-OR_f; preferentemente (NHR_d)-(CO)-OR_f; por "grupo carbonato anhidro" cualquier grupo de fórmula R_d-O-(CO)-O-R_e (preferentemente R_d y R_e son diferentes a un átomo de hidrógeno); por "grupo acetal" cualquier grupo de fórmula R_d-CH(OR_e)₂; por "grupo tioéter" cualquier grupo de fórmula R_d-S-R_e; por "grupo tioéster" cualquier grupo de fórmula R_d-CO-S-R_e; por "grupo tiocarbonato" cualquier grupo de fórmula R_d-O-CO-S-R_e; por "grupo sulfóxido" cualquier grupo de fórmula R_d-(S=O)-R_e; por "grupo sulfona" cualquier grupo de fórmula R_d-S(=O)(=O)-R_e; por "grupo fosfina" cualquier grupo de fórmula PH₃; por "grupo carbonato" cualquier grupo de fórmula R_b-O-CO-OR_c; por "grupo ortoéster" cualquier grupo de fórmula R_bC(OR_{c-d-e})₃; por "grupo óxido de fosfina" cualquier grupo de fórmula R_d-P(=O)(R_e)(R_f); por "grupo alqueno" cualquier grupo de fórmula R_dR_eC = CR_fR_g; por "amina primaria" cualquier grupo de fórmula R_bNH₂; por "amina secundaria" cualquier grupo de fórmula R_bR_cNH; por "amina terciaria" cualquier grupo de fórmula R_bNR_cR_d; por "amida primaria" cualquier grupo de fórmula R_bCONH₂, o R_bCONHR_c o R_bCONR_cR_d; por "amida secundaria" cualquier grupo de fórmula (R_bCO)₂NH o (R_bCO)₂NR_c; por "amida terciaria" cualquier grupo de fórmula (R_{b-c-d}CO)₃NH; por "grupo acilo" cualquier grupo de fórmula R_iC=O-; por "grupo carbamilo" cualquier grupo de fórmula R_iCO(NH₂); por "grupo carbonilo" cualquier grupo de fórmula R_kR_iC=O.

R_b, R_c, R_d, R_e, R_f, R_g, R_j, R_k, R_i, definidos anteriormente en el presente documento son, independientemente entre sí: un átomo de hidrógeno; una cadena de (halo)alquilo en el contexto de la presente invención; un grupo arilo; un grupo heteroarilo; un grupo cicloalquilo; un grupo heterocicloalquilo; una amina primaria; una amina secundaria; una amina terciaria; una amida primaria; una amida secundaria; una amida terciaria; un grupo tiol; o una combinación de los mismos; preferentemente un átomo de hidrógeno o una cadena de alquilo. Por ejemplo, dicho grupo alqueno es un grupo vinilo.

40 En el contexto de la presente invención, se entiende por "grupo alqueno" cualquier grupo de fórmula R_hC ≡ CR_i en el que R_h y R_i son, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o una cadena de alquilo, saturada o no, lineal o ramificada, preferentemente de C₂ a C₂₀, más preferentemente de C₂ a C₁₀, más en particular de C₂ a C₄.

45 En el contexto de la presente invención, se entiende por "grupo aroilo" cualquier grupo de fórmula -C₆H₅COR_k en el que R_k es un heteroátomo, por ejemplo cloro, o una cadena de (halo)alquilo o es idéntico a R_b tal como se define anteriormente en el presente documento.

En el contexto de la presente invención, se entiende por grupo hidroxilo, cualquier grupo -OH.

50 En el contexto de la presente invención, cuando un grupo o un átomo está sustituido en un anillo de benceno, este último puede estar sustituido en posición *orto*, *meta* o *para*, especialmente en posición *para*.

Por ejemplo, con respecto a la sal S4, los grupos R₁ y R₃ pueden estar fusionados en un grupo arilo, y la sal S4 es, por ejemplo, el ion tropilio, R₂ es entonces un átomo de hidrógeno.

55 De nuevo con respecto a la sal S4, R₁, R₂ y R₃ pueden ser igualmente grupos fenilo, estando cada uno de dichos grupos opcionalmente sustituido con un grupo alcoxi.

60 De nuevo con respecto a la sal S4, los grupos R₂ y R₃ pueden ser un grupo heteroarilo fusionado y acoplado a dos grupos fenilo, siendo el grupo R₁ un grupo fenilo, y la sal S4 es, por ejemplo, el ion antraceno en el que un átomo de carbono del carbociclo central está sustituido con oxígeno y dicho carbociclo central está sustituido también con un grupo fenilo.

65 El kit de acuerdo con la invención o la composición polimerizable resultante de la mezcla de las partes A y B se usa preferentemente para formar un revestimiento de protección en el campo ferroviario o en el campo automovilístico, o también un revestimiento protector, opcionalmente con una carga y/o un pigmento, como película de pintura o

barniz.

El kit de acuerdo con la invención o la composición polimerizable resultante de la mezcla de las partes A y B se puede usar igualmente como matriz de un material compuesto que comprende un refuerzo.

5 En una realización particular, dicho refuerzo es o comprende fibras o hilos considerados individualmente o combinados, usados particularmente mediante tejido, tricotado, trenzado, y/o no tejidos, y/o partículas, seleccionados en particular entre la familia de los materiales siguientes: *para*-aramida, *meta*-aramida, fibras a base de silicio, fibras de vidrio, polietileno-tereftalato, polietileno de alta densidad, poli(*p*-fenileno-2,6-benzobisoxazol) (PBO), carbono, carburo de silicio, hidrato de aluminio, acero inoxidable, grava, arena, esferas de vidrio, esferas de acero, sílice.

15 Cuando el refuerzo no es suficientemente transparente a la irradiación o es irradiado insuficientemente, por ejemplo cuando se trata de un refuerzo que comprende fibras de carbono, el kit o la composición que comprende las partes A y B reunidas comprende también un coiniador que reaccionará con la sal catiónica (e), por ejemplo, a temperatura ambiente, para que la reacción de polimerización se produzca en todo el espesor del material compuesto, propagándose esta última gracias a la exotermia de la reacción entre la sal o sales y el coiniador o coiniadores. El material compuesto se puede someter también a una irradiación o a un bombardeo de electrones a fin de que se produzca igualmente una fotopolimerización, en particular en la superficie de dicho material compuesto.

20 En el contexto de la invención, se entiende por "temperatura ambiente" (T °C), la temperatura del taller de producción o del laboratorio en el que tiene lugar la reacción de polimerización de acuerdo con la invención, generalmente a una temperatura comprendida entre 10 °C y 30 °C, más en particular sin aporte de calor externo a la mezcla que comprende las partes A y B.

30 En una realización, el monómero reactivo (a1) y, opcionalmente, el monómero reactivo (a2) se seleccionan o comprenden al menos un grupo seleccionado de la lista constituida por: éteres cíclicos, en particular oxiranos tales como el óxido de etileno; oxetanos, tales como el óxido de 1,3-propileno; oxolanos, tales como el tetrahidrofurano; oxanos, tales como el tetrahidropirano; acetales cíclicos, tales como dioxanos, trioxanos y dioxolanos; aminas cíclicas tales como aziridinas y azetidinas; iminoéteres cíclicos, tales como oxazolininas; sulfuros cíclicos, tales como tiitanos y tioranos; vinilos, tales como vinil éteres y el vinilcarbazol; ésteres cíclicos, tales como lactonas, lactidas, carbonatos cíclicos y ortoésteres; amidas cíclicas, tales como lactamas; cicloalquilos sustituidos con al menos un átomo de fósforo tales como fosfacenos; y siloxanos cíclicos; preferentemente en el grupo constituido por los éteres cíclicos.

40 Preferentemente, el monómero reactivo (a1) y, opcionalmente, el monómero reactivo (a2) se seleccionan o comprenden al menos un grupo seleccionado de la lista constituida por: éteres cíclicos, en particular oxiranos tales como el óxido de etileno; oxetanos, tales como el óxido de 1,3-propileno; oxolanos, tales como el tetrahidrofurano; oxanos, tales como el tetrahidropirano; vinilos, tales como vinil éteres y el vinilcarbazol.

Preferentemente, el monómero reactivo (a1) y, opcionalmente, el monómero reactivo (a2) se seleccionan o comprenden al menos un grupo seleccionado de la lista constituida por: oxiranos, oxetanos, oxolanos y oxanos.

45 Preferentemente, el monómero reactivo (a1) y, opcionalmente, el monómero reactivo (a2) se seleccionan de la lista constituida por: epóxidos alifáticos, epóxidos aromáticos, epóxidos cicloalifáticos, y oxetanos, o mezclas de los mismos.

50 Preferentemente, el monómero reactivo (a) se selecciona de la lista constituida por: Cyacure 6110 (DOW); Uvacure 1500 (CYTEC); Genomer 7210 (RAHN); CELLÓXIDO 2021P (DÁICEL); S-100, S-32, VCHX, S-28, S-60, S-186 (SYNASIA); EPOLEAD GT401 (DÁICEL); Doublemer 4300 (DOUBLE BOND CHEMICAL); D.E.R 331 (HUNTSMAN); Epalloy 5000 (CVC); HBE 100 (especialidades termoendurecibles HUNTSMAN); butil glicidil éter, aceite de ricino glicidil éter, 1,4-butanodiol diglicidil éter, diglicidil-1,2-ciclohexano dicarboxilato (que son epóxidos alifáticos); bis[4-(glicidiloxi)fenil]metano (DGEBA), bis[4-(glicidiloxi)fenilo] (DGBF), 1,2-epoxi-3-fenoxipropano, 4,4-metilen bis(N,N-diglicidil)anilina, resorcinol diglicidil éter, óxido de estireno, fenil glicidil éter (que son epóxidos aromáticos); óxido de ciclohexeno, óxido de vinilciclohexeno, dióxido de dicitlopentadieno, 3,4-epoxiciclohexil(3,4-epoxiciclohexano-carboxilato), trietoxi[2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-il)]silano, bis(3,4-epoxiciclohexil)metiladipato (que son epóxidos cicloalifáticos); bis(1-etil-3-oxetano-metil)éter, 3-etil-3-[(fenoxi)metil]oxetano, (3-etil-3-oxetano) metanol, 3-etil-3-hidroxi-metil-oxetano (Aron Oxetane OXT-101), bis[[1-etil(3-oxetanil)metil]éter] (Aron Oxetane OXT-221), 3-etil-3-[(2-etil-hexiloxi)metil]oxetano] (Aron Oxetane OXT-212) (que son de la familia de los oxetanos).

65 En una realización, el monómero reactivo (a1) y, opcionalmente, el monómero reactivo (a2) se seleccionan o comprenden un grupo ((hetero)cicloalquilo C₃-C₂₀)_n con 1 ≤ n ≤ 5, siendo n un número entero, el dicho o dichos (hetero)cicloalquilos estando saturados o no y comprendiendo en al menos un anillo al menos una función o uno o varios átomos o un grupo seleccionado de la lista constituida por: un grupo éter; un átomo de oxígeno; dos átomos de oxígeno; tres átomos de oxígeno; una amina primaria; una amina secundaria; una amina terciaria; una amida

primaria; una amida secundaria; una amida terciaria; un grupo éster; un grupo carbonato; un grupo ortoéster; una función -O-Si-O; una función vinil éter (-O-CH=CH₂); un átomo de halógeno y un átomo de azufre.

5 En una realización, el monómero reactivo (a) se selecciona entre epóxidos cicloalifáticos, particularmente epóxidos diciticloalifáticos.

10 En una realización, el monómero reactivo (a1) y, opcionalmente, el monómero reactivo (a2) se seleccionan entre oxetanos, epóxidos cicloalifáticos, o una mezcla de los mismos que comprende al menos un epóxido y al menos un oxetano.

15 En una realización, el coiniador (b) se selecciona o comprende al menos un grupo seleccionado de la lista II constituida por: peróxido de hidrógeno (H₂O₂); agua (H₂O); un grupo (halo)alquilo C₁-C₂₀ sustituido con un hidroperóxido (-OOH) y/o con un grupo tiol (-SH); un grupo arilo C₁-C₂₀ sustituido con un hidroperóxido (-OOH) y/o con un grupo tiol (-SH); un grupo cicloalquilo C₁-C₂₀ sustituido con un hidroperóxido (-OOH) y/o con un grupo tiol (-SH); un grupo heteroarilo C₁-C₂₀ sustituido con un hidroperóxido (-OOH) y/o con un grupo tiol (-SH); un grupo heterocicloalquilo C₁-C₂₀ sustituido con un hidroperóxido (-OOH) y/o con un grupo tiol (-SH); un grupo alqueno que comprende opcionalmente al menos un grupo éter, tal como el vinil éter; estando el dicho o dichos grupos opcionalmente sustituidos con uno o varios grupos (-OH); y de la lista III constituida por una amina primaria, una amina secundaria; un grupo alquilo C₁-C₂₀ que comprende una función -PH o -PH₂; fosfina PH₃; sales metálicas y sales organometálicas, tales como sales de zinc; o una combinación de los mismos.

20 Preferentemente, dicho al menos un coiniador comprende o se selecciona entre al menos un grupo seleccionado de la lista II. Más preferentemente, el dicho o dichos grupos cuando están sustituidos con un grupo tiol (-SH), están sustituidos con al menos dos grupos tiol, más preferentemente al menos tres grupos tiol, particularmente al menos cuatro grupos tiol.

30 Preferentemente, dicho grupo alqueno que comprende un grupo éter previamente citado tiene como fórmula R_z-O-CH=CH₂, en la que el grupo R_z se selecciona de la lista constituida por: un átomo de hidrógeno; una cadena de (halo)alquilo; un grupo arilo; un grupo heteroarilo; un grupo cicloalquilo; un grupo heterocicloalquilo; una amina primaria; una amina secundaria; una amina terciaria; una amida primaria; una amida secundaria; una amida terciaria; un grupo tiol; un grupo alquilo; un grupo acilo; un grupo aroilo; un grupo carbamilo; un grupo alcoxi; o una combinación de los mismos.

35 Se entiende por "sal metálica" cualquier sal que carece de porción orgánica, por ejemplo CuBr₂.

Se entiende por "sal organometálica" cualquier sal que comprende uno o varios centros metálicos, unidos mediante un enlace covalente a al menos una porción orgánica.

40 A excepción de las sales metálicas y las sales organometálicas, los coiniadores citados anteriormente en el presente documento son especies nucleófilas.

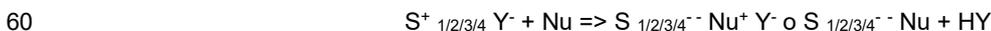
45 Se ha descubierto que las sales S1, S2, S3 y S4 en presencia de un coiniador pueden iniciar una polimerización catiónica térmica (es decir, en ausencia de irradiación, por ejemplo en ausencia de luz, y a baja temperatura, por ejemplo a temperatura ambiente).

50 Esta disposición permite de forma ventajosa usar las sales S1 y/o S2 y/o S3 y/o S4 en un sistema de curado dual que combina así una fotopolimerización, particularmente en la superficie del revestimiento, y una polimerización térmica, particularmente en el núcleo y en todo el espesor del revestimiento, ventajosamente sin aporte de calor externo a la mezcla que comprende las partes A y B.

55 Dichas sales se pueden usar también solamente para polimerización catiónica por vía térmica sola en ausencia de irradiación. Ventajosamente, la polimerización térmica se efectúa a temperatura ambiente, en particular a una temperatura entre 10 °C y 30 °C, sin que sea necesario calentar la composición polimerizable que comprende las partes A y B mezcladas.

Se pueden poner en juego diversos mecanismos de acuerdo con la naturaleza del coiniador:

Para las especies nucleófilas Nu:



65 La reacción entre una sal catiónica (e) como iniciador y una especie nucleófila (Nu) genera una nueva especie catiónica intermedia. Esta nueva especie catiónica puede ser estable o inestable. En este último caso, se produce una liberación de especies ácidas HY. El inicio de la polimerización térmica puede ser efectuado por la nueva especie catiónica formada o bien por la especie ácida HY formada.

Para las sales metálicas u organometálicas Mt:



La reacción entre una sal catiónica como iniciador (e) con la sal metálica forma un par redox. La sal metálica Mt reduce a la sal catiónica (e) para convertirse en Mt^{-1} . Se trata de una transferencia de un solo electrón. La sal catiónica (e) se encuentra así neutralizada.

En una realización, la parte A y/o la parte B comprenden un agente regulador de la velocidad de polimerización (d) que es o que comprende:

- un heteroarilo C₃-C₆ en el que un átomo al menos del carbociclo es nitrógeno, estando dicho heterociclo sustituido con uno o varios grupos arilo C₃-C₆, tales como un grupo fenilo, un grupo pirano, un grupo furano o un grupo tiofeno; y/o con una o varias cadenas de alquilo, saturadas o no, lineales o ramificadas, de C₁ a C₁₀, más preferentemente de C₃ a C₆, por ejemplo isobutilo.
- un grupo arilo C₃-C₆ sustituido con una amina primaria, una amina secundaria o una amina terciaria, preferentemente una amina terciaria; y/o con uno grupo arilo C₃-C₆, tales como un grupo fenilo, un grupo pirano, un grupo furano o un grupo tiofeno; y/o con una o varias cadenas de alquilo, saturadas o no, lineales o ramificadas, de C₁ a C₁₀, preferentemente una amina terciaria tal como un grupo dimetilamina -N(CH₃)₂.

Dicho agente regulador de la velocidad de polimerización (d) puede regular la velocidad de polimerización de acuerdo con los dos mecanismos siguientes, en combinación con la sal catiónica (e):

- regulando la velocidad de reacción entre la sal catiónica (e) y el coiniador (b), lo que da como resultado un ajuste de la velocidad de iniciación. El control de la velocidad de iniciación se efectúa, por tanto, acomplejando la sal catiónica con dicho agente regulador de la velocidad de polimerización (d). Se ha descubierto así que la N,N-dimetilanilina o el N-vinil carbazol pueden actuar como agente regulador (d) según este primer mecanismo. Una molécula de ciclodextrina puede actuar también de acuerdo con este primer mecanismo;
- regulando la velocidad de propagación de la polimerización. En este caso, dicho agente regulador de la velocidad de polimerización (d) es preferentemente un compuesto nucleófilo o básico que interactúa con el centro de propagación. Se ha descubierto que la 2,6-di-terc-butilpiridina o la N,N-dimetilanilina puede actuar como agente regulador (d) según este segundo mecanismo. Los éteres corona conocidos en el estado de la técnica pueden actuar también de acuerdo con este segundo mecanismo así como los derivados de azufre (tales como el DMSO y el tiofeno).

Preferentemente, dicho agente regulador de la velocidad de polimerización se selecciona entre: la 2,6-di-terc-butilpiridina, la N,N-dimetilanilina, y el N-vinil carbazol.

En una realización, el disolvente se selecciona entre el carbonato de propileno, el 1,4-dioxano y el dimetilsulfóxido, el acetonitrilo, la acetona, el tetrahidrofurano, el diclorometano.

Preferentemente, el disolvente tiene una polaridad superior o igual a 1.

En una realización, la sal catiónica (e) de acuerdo con la invención se solubiliza en al menos un monómero (a2) de acuerdo con la invención, opcionalmente combinado con un disolvente.

En una realización, el fotosensibilizador (c) se selecciona entre fotoiniciadores radicalarios de tipo I, tales como la benzofenona; y fotoiniciadores radicalarios de tipo II, tales como la tioxantona, el antraceno.

Los fotoiniciadores radicalarios de tipo I sensibilizan la sal catiónica (e) mediante transferencia de electrones.

Los fotoiniciadores radicalarios de tipo II sensibilizan la sal catiónica (e) mediante transferencia de electrones o mediante transferencia de energía.

En una realización, la proporción en peso de sal (e) con respecto al peso de la composición polimerizable final que comprende las partes A y B está comprendida entre un 0,10 % y un 5 %, preferentemente entre un 0,5 % y un 3 %, más preferentemente entre un 1 % y un 3 %.

En una realización, la proporción en peso de monómero o monómeros (a1 y/o a2) con respecto al peso de la composición polimerizable final que comprende las partes A y B está comprendida entre un 80 % y un 95 %.

En una realización, la proporción en peso de disolvente con respecto al peso de la composición polimerizable final que comprende las partes A y B es superior al 0 % e inferior o igual al 20 %, preferentemente entre el 0,10 % y el 10 %.

En una realización, la proporción en peso de coiniador (b) con respecto al peso de la composición polimerizable final que comprende las partes A y B está comprendida entre un 0,10 % y un 5 %, preferentemente comprendida

entre un 0,5 % y un 3 %, más preferentemente entre un 1 % y un 3 %.

La presente invención tiene por objeto, de acuerdo con un segundo aspecto, una composición polimerizable que comprende:

- 5
- a. al menos un monómero reactivo (a1) frente a una especie catiónica o una especie ácida de Lewis o de Brönsted tal como el definido o los definidos en una cualquiera de las realizaciones anteriores de acuerdo con un primer aspecto;
 - 10 b. al menos un coiniador (b) tal como el definido o los definidos en una cualquiera de las realizaciones anteriores de acuerdo con un primer aspecto;
 - c. opcionalmente un fotosensibilizador (c) tal como el definido o los definidos en una cualquiera de las realizaciones anteriores de acuerdo con un primer aspecto;
 - d. al menos una sal catiónica (e) tal como la definida o las definidas en una cualquiera de las realizaciones anteriores de acuerdo con un primer aspecto; y
 - 15 e. opcionalmente un disolvente tal como el definido o los definidos en una cualquiera de las realizaciones anteriores de acuerdo con un primer aspecto; y
 - f. opcionalmente al menos un agente regulador de la velocidad de polimerización (d) tal como el definido o los definidos en una cualquiera de las realizaciones anteriores de acuerdo con un primer aspecto.

20 La presente invención tiene por objeto, de acuerdo con un tercer aspecto, un procedimiento de fabricación de un revestimiento o de un material compuesto que usa el kit descrito de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores o la composición polimerizable descrita anteriormente en el presente documento, que comprende las etapas siguientes:

- 25
- i) suministro de una parte A y de una parte B definidas de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores con referencia a un primer aspecto o a un segundo aspecto, y mezcla de las partes A y B para la formación de una composición polimerizable; o i") suministro de una composición polimerizable definida de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores con referencia a un primer aspecto o a un segundo aspecto; y
 - 30 ii) aplicación de dicha composición polimerizable en una o varias capas sobre un sustrato o impregnación de un refuerzo con dicha composición polimerizable; y
 - iii) polimerización de dicho al menos un monómero (a1) por el efecto de un catión o de una especie ácida de Lewis o de Brönsted formado por la sal (e) por la acción de dicho al menos un coiniador (b), sin aporte de calor externo a la composición polimerizable y, opcionalmente, de una irradiación o de un bombardeo de electrones, para la formación de un revestimiento o de un material compuesto.
- 35

El procedimiento de acuerdo con la invención, permite, en función de la composición polimerizable, por ejemplo que esta contenga pigmentos y/o cargas, del espesor de esta última aplicada sobre el sustrato o del espesor y de la transparencia del refuerzo, efectuar: 1/ una fotopolimerización sola bajo el efecto de la irradiación o del bombardeo de electrones que actúa sobre la sal catiónica (e); 2/ una polimerización térmica sola, en ausencia de irradiación o de bombardeo de electrones por el efecto del coiniador que actúa sobre la sal catiónica (e) sin aporte de calor externo a dicha composición polimerizable (siendo exotérmica la reacción entre la sal y el coiniador) y, por último, la combinación de una fotopolimerización y de una polimerización térmica 3/ resultante de la combinación de 1/ y 2/ para un sistema de curado dual en el contexto de la presente invención.

40

45

Ventajosamente, el dicho al menos un coiniador (b) se selecciona de modo que sea capaz de reaccionar con dicha al menos una sal catiónica (e), sin aporte de calor externo, en una reacción exotérmica, contribuyendo la exotermia de la reacción a mantener e iniciar la reacción de polimerización catiónica de dicho al menos un monómero (a1,a2).

50 Ventajosamente, la aplicación de una irradiación o de un bombardeo de electrones permite controlar la reacción de polimerización, en particular acelerando la cinética de la velocidad de polimerización.

Dicho procedimiento permite irradiar la composición polimerizable en cuanto finaliza la aplicación o el moldeo y, de este modo, curar muy rápidamente la composición. Las zonas poco sometidas a la irradiación o situadas en una zona de sombra son curadas perfectamente gracias a la reactividad térmica del sistema iniciador que reacciona incluso a baja temperatura (por ej.: 20 °C) (en comparación, el curado térmico de las resinas epoxi se efectúa con frecuencia mediante la adición de una amina o mediante calentamiento con una melamina).

55

El procedimiento de acuerdo con la invención permite polimerizar la composición polimerizable sin aporte de calor externo a dicha composición y obtener, por tanto, una matriz termoendurecida, opcionalmente reforzada, que se puede utilizar.

60

De acuerdo con una realización, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende una etapa (iv) de tratamiento térmico posterior aplicado a la composición polimerizable obtenida a la salida de la etapa (iii) a fin de organizar adicionalmente las cadenas poliméricas de la matriz termoendurecida.

65

Preferentemente, el tratamiento térmico posterior comprende una etapa de calentamiento a una temperatura superior o igual a 60 °C, más preferentemente inferior o igual a 100 °C, durante al menos 10 minutos, más preferentemente durante al menos 60 minutos.

- 5 Preferentemente, la composición polimerizable se aplica en forma de una capa o de diversas capas, opcionalmente con la aplicación de una irradiación o un bombardeo de electrones entre cada capa y opcionalmente al conjunto que comprende dicha capa o capas superpuestas.

10 La superficie o superficies de dicha capa o capas expuestas opcionalmente a la irradiación o al bombardeo de electrones están preferentemente en contacto con el oxígeno del aire. Ventajosamente, el oxígeno del aire no inhibe la reacción de polimerización catiónica en la superficie.

15 En una realización, la etapa iii) tiene lugar a una temperatura comprendida entre 10 °C y 30 °C, preferentemente entre 15 °C y 30 °C, sin aporte de calor externo a dicha composición polimerizable.

20 En una realización, puesto que dicha composición polimerizable es transparente a la radiación ultravioleta o a la radiación visible, la polimerización del monómero (a) se produce en todo el espesor de la composición, por el efecto de una irradiación, en particular a temperatura ambiente (por ejemplo, entre 20 °C y 30 °C) sin aporte de energía térmica.

25 En una realización, puesto que dicha composición no es suficientemente transparente a la radiación ultravioleta o a la radiación visible, o es irradiada insuficientemente o está destinada a formar un revestimiento que tiene un espesor superior a 1 mm o que presenta zonas de sombra no irradiadas, el coiniador (b) al actuar sobre el iniciador o la sal catiónica (e) permitirá, a temperatura ambiente, la polimerización de dicha composición en todo su espesor generando un polímero de la misma naturaleza y mediante la misma reacción de polimerización catiónica que la polimerización fotoinducida.

30 La presente invención tiene por objeto, de acuerdo con un cuarto aspecto, el uso de una sal catiónica (e) definida de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores con referencia a un primer, un segundo o un tercer aspecto, para la polimerización catiónica de al menos un monómero reactivo (a1), opcionalmente de al menos un segundo monómero reactivo (a2), definido de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores con referencia a un primer, un segundo o un tercer aspecto, en presencia de al menos un coiniador (b), definido en particular de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones anteriores con referencia a un primer, un segundo o un tercer aspecto, opcionalmente bajo irradiación o bombardeo de electrones.

35 En una realización, la sal catiónica (e) usada es la sal S1, y X es un átomo de oxígeno.

Descripción de las figuras

- 40 - La figura 1 representa el mecanismo de reacción entre una sal catiónica (e) y una especie catiónica o ácido de Lewis o de Brønsted;
- Las figuras 2 y 3 representan tres curvas termométricas medidas para ejemplos de composiciones polimerizables de acuerdo con la invención;
- 45 - Las figuras 4A, 4B y 4C representan ejemplos de sal catiónica S4(1), S4(2) y S4(3) de acuerdo con la invención;
- Las figuras 5, 6, 7 y 8 representan curvas termométricas medidas para ejemplos de composiciones polimerizables de acuerdo con la invención;
- La figura 9 representa un primer conjunto de curvas termométricas medidas a diferentes espesores en una composición polimerizable de acuerdo con la invención y un segundo conjunto de curvas termométricas medidas a diferentes espesores en una composición polimerizable de referencia;
- 50 - La figura 10 representa los valores de módulos de flexión (GPa) (norma ISO 178: 2010) obtenidos para matrices industriales, matrices de alto rendimiento y una matriz de acuerdo con la invención;
- La figura 11 representa los valores de las tensiones máximas obtenidas en función del porcentaje de deformación (norma ISO 178: 2010) para matrices industriales, matrices de alto rendimiento y una matriz de acuerdo con la invención.
- 55

Descripción detallada de la invención

60 La invención se comprenderá mejor con la lectura de los ejemplos de realización presentados a continuación en el presente documento, citados a título no limitativo. Las cinéticas de conversión de los enlaces oxirano se han seguido mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, que permite seguir en tiempo real el proceso de polimerización. Listas de los compuestos empleados en las composiciones polimerizables descritas en las tablas 1 a 4 que siguen a continuación y en los párrafos I a IV:

- 65 - monómero reactivo (a): epoxi dicitcloalifático, en particular el (3,4-epoxiciclohexano) metil 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato (a1), tal como Uvacure 1500; el (3,4-epoxiciclohexano) metil 3,4-

epoxiciclohexanocarboxilato (a11), tal como Uvacure 6110; un monómero oxetano (OXT-101, 3-metil-3-oxetanometanol) (a111);

- sales catiónicas (e): sal catiónica S1(1) para la cual X: O, R2, R4 y R6: C₆H₅, R3 y R5: H, Y=BF₄⁻; sal catiónica S1(2) para la cual X: O, R2 y R4 y R6: CH₃, R3 y R5: H, Y=BF₄⁻; sal catiónica S1(3) para la cual X: O, R2 y R4 y R6: C₆H₅Cl, R3 y R5: H, Y=BF₄⁻; sal catiónica S1(4) para la cual X: O, R2 y R4 y R6: C₆H₅OCH₃, R3 y R5: H, Y=BF₄⁻; sal catiónica S1(5) para la cual X: O, R2: CH₃, R4 y R6: C₆H₅, R3 y R5: H, Y=BF₄⁻; sal catiónica S1(6) para la cual X: O, R2 y R6: C₆H₅, R4: CH₃, R3 y R5: H, Y=BF₄⁻; sal catiónica S1(7) para la cual X: O, R2 y R6: C₆H₅, R4: C₆H₅OH, R3 y R5: H, Y=BF₄⁻; sal catiónica S1(8) para la cual X: O, R2 y R6: C₆H₅, R4: C₆H₅(CH₂)₂OH, R3 y R5: H, Y=BF₄⁻; sal catiónica S2(1) para la cual R2, R4 y R6: C₆H₅, R3 y R5: H, Y: BF₄⁻; sal catiónica S3(1) para la cual R2, R3, R5 y R6: H, y R4: Br, Y=BF₄⁻; y las sales S4(1), S4(2) y S4(3) representadas en la figura 4. Los sustituyentes en los anillos bencénicos están en posición *para*. Cada una de dichas sales (e), previamente solubilizadas hasta aproximadamente un 25 % en peso en un disolvente, en particular el carbonato de propileno, están presentes en una cantidad del 3 % en peso con respecto al peso total de la composición polimerizable;
- iniciadores (b): peróxido de hidrógeno (H₂O₂) (b1); isobutil vinil éter (b2); 4-mercaptofenol (b3);
- fotosensibilizador (c): fenotiazina (c1).

I- Diferentes composiciones polimerizables de acuerdo con la invención se han sometido a una irradiación, sin aporte de calor externo a dichas composiciones (es decir, a temperatura ambiente).

La proporción en peso de sal catiónica con respecto al peso total de la composición polimerizable (en este caso, 1 g) es del 3 %, ya sea para la sal catiónica S1(1), la sal S3(1) o el Irgacure 250 que es una sal de yodonio.

Las proporciones en peso del iniciador (b1) y del iniciador (b2) con respecto al peso total de la composición polimerizable son, respectivamente, del 3 % y del 1 %.

La proporción en peso del fotosensibilizador (C1) con respecto al peso total de la composición polimerizable es del 1 %.

La lámpara de irradiación es una lámpara Hamamatsu Hg-Xe con un reflector de 365 nm y una potencia de 40 mW/cm². La composición polimerizable se aplica sobre un sustrato, en este ejemplo, una pastilla de KBr, en forma de una única capa con un espesor de 20 µm.

Las velocidades de polimerización máximas (Rp) así como las tasas de conversión (x %) después de 400 segundos de irradiación bajo la lámpara de Hg-Xe obtenidas se reagrupan en la tabla 1 siguiente.

Tabla 1

Ejemplos	(a)	(b)	(c)	(e)	Rp (mol.l ⁻¹ .s ⁻¹)	Tasa de conversión final (%)
1	(a1)	-	-	S1(1)	0,19	75
2	(a1)	-	(c1)	S1(1)	0,11	100
3	(a1)	(b1)	-	S1(1)	0,38	93
4	(a1)	(b2)	-	S1(1)	0,29	87
5	(a1)	-	-	S3(1)	0,054	65
6	(a1)	(b1)	-	S3(1)	0,059	64
7	(a1)	(b2)	-	S3(1)	0,059	70
8	(a1)	-	-	Irgacure 250	0,64	60

Se puede destacar la gran eficacia de la sal S1(1) sola que permite alcanzar una tasa de conversión de aproximadamente el 75 %, en menos de 400 segundos de irradiación. Esta eficacia está acentuada por la presencia de un fotosensibilizador (c1) o también de un iniciador (b1) o (b2).

La sal S3(1) es menos reactiva bajo irradiación, no obstante, esta permite alcanzar tasas de conversión superiores a la tasa de conversión de la sal de yodonio (Irgacure 250) después de 400 s de irradiación.

II. Estudio del impacto de diferentes estructuras de sales catiónicas S1 de acuerdo con la invención sobre la velocidad de polimerización Rp y la tasa de conversión final (%) en ausencia de iniciador (b), sin aporte de calor externo a dichas composiciones (es decir, a temperatura ambiente).

La proporción en peso de sal catiónica con respecto al peso total de la composición polimerizable (en este caso, 1 g) es del 3 %, ya sea para las sales S1(1) a S1(6), o el Irgacure 250 que es una sal de yodonio. La lámpara de irradiación es una lámpara Hamamatsu Hg-Xe con un reflector de 365 nm y una potencia de 40 mW/cm².

La composición polimerizable se aplica sobre un sustrato, en este ejemplo, una pastilla de KBr, en forma de una única capa con un espesor de 20 μm .

5

Tabla 2

Ejemplos	(a)	(e)	Rp ($\text{mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	Tasa de conversión final (%)
9	(a1)	S1(1)	0,19	75
10	(a1)	S1(2)	0,01	20
11	(a1)	S1(3)	0,23	57
12	(a1)	S1(4)	0,08	97
13	(a1)	S1(5)	0,01	11
14	(a1)	S1(6)	0,03	35
15	(a1)	S1(7)	0,04	89
8	(a1)	Irgacure 250	0,64	60

III - Mediciones termométricas efectuadas sobre diferentes composiciones polimerizables de acuerdo con la invención polimerizadas en ausencia de irradiación, comprendiendo dichas composiciones un co iniciador (b), sin aporte de calor externo a dichas composiciones (es decir, a temperatura ambiente).

10

La proporción en peso de sal catiónica con respecto al peso total de la composición polimerizable (en este caso, 1 g) es del 3 %. Las proporciones en peso de los co iniciadores (b1), (b2) y (b3) con respecto al peso total de la composición polimerizable son, respectivamente, del 1 %, el 3 % y el 3 %.

15

La figura 2 representa tres curvas termométricas obtenidas a partir de un termopar de tipo K sumergido en las composiciones polimerizables con referencias (A), (B) y (C) que comprenden todas al menos un monómero reactivo (a1), una sal catiónica S1(1) y un co iniciador (b1), (b2) y (b3), respectivamente. Así, se observa a partir de dichas curvas que se puede obtener una polimerización térmica eficaz acompañada de un desprendimiento de calor elevado. La figura 3 representa dos curvas termométricas obtenidas a partir de un termopar de tipo K sumergido en las composiciones polimerizables con referencias (D) y (E) que comprenden cada una un monómero reactivo (a1), una sal catiónica S3(1) y un co iniciador (b1) y (b2), respectivamente.

20

Se observa igualmente una polimerización térmica para los ejemplos de composiciones polimerizables (D) y (E), si bien con una reacción exotérmica mucho más fuerte con el co iniciador (b1).

25

IV- Mediciones de los tiempos de gel (min) en composiciones polimerizables que comprenden diferentes sales catiónicas de acuerdo con la invención polimerizadas en ausencia de irradiación, sin aporte de calor externo a dichas composiciones (es decir, a temperatura ambiente), comprendiendo dichas composiciones polimerizables un co iniciador (b).

30

Los tiempos de gel se han calculado a partir de las curvas termométricas obtenidas tal como se describe anteriormente en el presente documento en el punto III. Los tiempos de gel corresponden al máximo del pico exotérmico de polimerización.

35

La tabla 3 que sigue recoge los tiempos de gel obtenidos para diferentes sales catiónicas en combinación con diferentes co iniciadores (b). La proporción en peso de sal catiónica con respecto al peso total de la composición polimerizable (en este caso, 1 g) es del 3 %, ya sea para la sal S1(1), la sal S2(1), la sal S3(1) o las sales S4(1)(2)(3). Las proporciones en peso del co iniciador (b1) y del co iniciador (b2) con respecto al peso total de la composición polimerizable son, respectivamente, del 1 % y del 3 %.

40

Tabla 3

Ejemplos	(a)	(e)	(b)	Tiempos de gel (min)
20	(a1)	S1(1)	(b1)	15
21	(a1)	S1(1)	(b2)	6
30	(a1)	S1(3)	(b1)	10
22	(a1)	S2(1)	(b1)	360
23	(a1)	S2(1)	(b2)	> 600

Ejemplos	(a)	(e)	(b)	Tiempos de gel (min)
24	(a1)	S3(1)	(b1)	10
25	(a1)	S3(1)	(b2)	20
26	(a1)	S4(1)(2)(3)	(b1)	Instantáneo

La estructura del coiniador (b) permite adaptar la velocidad de polimerización tal como se demuestra en la tabla 4 que sigue a continuación.

5

Tabla 4

Ejemplos	(a)	(e)	(b)	Tiempo de gel (min)
27	(a1)	S1(1)	R-OOH en el que R: C ₆ H ₅ CO	2
28	(a1)	S1(1)	R-OOH en el que R: CH ₃ CO	6
31	(a1)	S1(1)	R ₂ -O-CH=CH ₂ Rz: (CH ₃) ₂ CH ₂	25
32	(a1)	S1(1)	R ₂ -O-CH=CH ₂ Rz: CH ₃ (CH ₂) ₂	16
33	(a1)	S1(1)	R ₂ -O-CH=CH ₂ Rz: CH ₃ CH ₂	12
34	(a1)	S1(1)	R ₂ -O-CH=CH ₂ Rz: (CH ₂) ₂ OH	6
35	(a1)	S1(1)	R-OOH R: C ₆ H ₅ (C(CH ₃))	45
36	(a1)	S1(1)	R-OOH R: (CH ₃) ₃ C	45
29	(a1)	S3(1)	R-OOH R: (CH ₃) ₃ C	> 600

Se han medido los tiempos de gel para las composiciones polimerizables de los ejemplos 9 (S1(1)), 11 (S1(3)) y 12 (S1(4)) descritos anteriormente en el presente documento en el punto I y que comprenden cada una peróxido de hidrógeno como coiniador (b1), en ausencia de irradiación. Estos tiempos de gel son: << 60 minutos, del orden de 15 minutos, y del orden de 12 minutos, respectivamente, para los ejemplos 9 (S1(1)), 11 (S1(3)) y 12 (S1(4)).

Se ha de destacar la gran eficacia del par S1/ROOH (con R = C₆H₅CO) u -O-CH=CH₂). Los tiempos de gel se pueden adaptar (de algunos minutos a varias horas) ajustando la naturaleza del coiniador, la naturaleza de los sustituyentes que llevan los coiniadores, así como la estructura de la sal catiónica.

La figura 5 representa tres curvas termométricas: la primera curva (F) se corresponde con el ejemplo 20, que no comprende agente regulador de la velocidad de polimerización (d); la segunda curva (G) se corresponde con el ejemplo 20, al cual se añade un 1 % en peso de N-vinilcarbazol (d1) con respecto al peso total de la composición polimerizable; la tercera curva (H) se corresponde con el ejemplo 20, al cual se añade un 1 % en peso de N,N-dimetilanilina (d2) con respecto al peso total de la composición polimerizable. Cabe señalar, así, que tras la adición de (d1) o (d2), los tiempos de gel son desplazados en casi 30 minutos. De este modo es posible regular la velocidad de iniciación.

La figura 6 representa seis curvas termométricas: la primera curva (I) se corresponde con el ejemplo 20, que no comprende agente regulador de la velocidad de polimerización (d); las curvas (J), (K), (L), (M) y (N) se corresponden con el ejemplo 20, al cual se añaden, respectivamente, un 0,5 %, un 1 %, un 1,5 %, un 3 % y un 6 % en peso de 2,6-di-terc-butilpiridina (d3) con respecto al peso total de la composición polimerizable.

Se observa así un desplazamiento de los tiempos de gel según las proporciones de agente (d3), con un desprendimiento exotérmico elevado cuando la proporción de agente (d3) alcanza un 6 % en peso.

V- Polimerización de resinas epoxi aromáticas o alifáticas que comprenden uno o varios grupos oxetano como monómero reactivo (a1), bajo irradiación y combinadas con un coiniador (b) en un sistema de curado dual, sin aporte de calor externo a dichas composiciones (es decir a temperatura ambiente).

5 La figura 7 representa una curva termométrica (O) que se corresponde con una composición polimerizable que comprende 1,2-epoxi-3-fenoxipropano (comercializado por SIGMA-ALDRICH) como monómero reactivo (a1), isobutil vinil éter como coiniador (b2), una sal catiónica S1(1). Cabe señalar que la reacción es poco exotérmica.

10 En comparación, la figura 8 representa dos curvas (P) y (Q) que representan las exotermias de la superficie y en el núcleo de la capa que se va a polimerizar, respectivamente. La composición polimerizable usada en la figura 8 se corresponde con el ejemplo 21. Se destaca un pico exotérmico, de 70 °C, mucho más elevado que el pico exotérmico representado en la figura 7 y del orden de 19,5 °C.

15 La polimerización catiónica, por irradiación o térmica, es decir, a temperatura ambiente, de resinas epoxi aromáticas o alifáticas es menos eficaz que para las resinas epoxi cicloalifáticas.

VI - Fotopolimerización en espesor de una composición polimerizable de acuerdo con la invención en comparación con una composición polimerizable de referencia bajo irradiación y combinadas con un coiniador (b) en un sistema de curado dual, sin aporte de calor externo a dichas composiciones (es decir, a temperatura ambiente).

20 La composición polimerizable de acuerdo con la invención (ejemplo 37) comprende una mezcla de monómeros: un 92,5 % de (a11) para un 7,5 % de (a111); y una sal S1(1) y un coiniador (b2) respectivamente a un 3 % y un 1,5 % en peso con respecto al peso total de la composición (en este caso, 5 g), estando formado el resto por la mezcla de monómeros. La composición de referencia (ejemplo 38) comprende la misma mezcla de monómeros que el ejemplo
25 37; y una sal Irgacure 250 y un coiniador (b2) respectivamente a un 3 % y un 1,5 % en peso con respecto al peso total de la composición, estando formado el resto por la mezcla de monómeros.

30 La fotopolimerización en espesor se ha seguido mediante termometría. Cada composición polimerizable se ha colocado en un tubo de ensayo de un material plástico, perforado previamente a lo largo de su longitud a fin de acomodar termopares a profundidades determinadas en el tubo (en la superficie; 8 mm; 16 mm; 24 mm; 32 mm y 40 mm). La irradiación de la mezcla de monómeros se realiza al nivel de la apertura del tubo, la cual está recubierta con una placa de vidrio, usando una lámpara (una lámpara UV Hamamatsu con un reflector de 365 nm) dispuesta a una distancia de aproximadamente 2 cm por encima de la placa de vidrio. La placa de vidrio permite la absorción de la radiación infrarroja producida por la lámpara. De modo que la temperatura detectada por el termopar de la
35 superficie será debida únicamente a la reacción de fotopolimerización.

40 El primer conjunto (R) de curvas termométricas, que se corresponden con la composición polimerizable de acuerdo con la invención (ejemplo 37), y el segundo conjunto de curvas termométricas (S), que se corresponden con la composición polimerizable de referencia (ejemplo 38), son muy diferentes.

45 Respecto al ejemplo 38 (referencia), la temperatura aumenta rápidamente en la superficie debido a la reacción de fotopolimerización de la mezcla de monómeros. La curva asociada al termopar situado a 8 mm bajo la superficie sigue bastante rápidamente el mismo perfil que la curva asociada al termopar de la superficie. Las curvas asociadas a los termopares situados a más de 8 mm son muy diferentes ya que se observa que la temperatura medida en la composición polimerizable 38 desciende. En este caso, la fotopolimerización en espesor se efectúa de acuerdo con un proceso de transferencia térmica/difusión, propagándose poco en el espesor el calor generado en la superficie. La reticulación en el espesor (más allá de los 8 mm), por tanto, es incompleta.

50 Respecto al ejemplo 37 (composición de acuerdo con la invención), la temperatura de la superficie aumenta también rápidamente por las mismas razones que las mencionadas para el ejemplo 38. No obstante, el perfil de la curva asociada al termopar de la superficie y las curvas asociadas a los otros termopares son casi idénticas en todo el espesor de la composición 37 (40 mm). En este caso, la fotopolimerización en espesor se efectúa según un frente de polimerización, que evoluciona desde el polímero, polimerizado y caliente, hacia la mezcla de monómeros líquida, no polimerizada y fría, por tanto. El hecho de que la temperatura máxima sea la misma para todo el espesor significa
55 que la composición polimerizable de acuerdo con la invención 37 proporciona un automantenimiento del frente de fotopolimerización, elemento esencial para la fotopolimerización en espesor sin aporte de calor externo.

VII - Comparación de las propiedades mecánicas obtenidas para una composición polimerizable de acuerdo con la invención, ejemplo 39 (cuya composición se corresponde con el ejemplo 21 descrito anteriormente), en comparación con la media de los valores obtenidos para composiciones polimerizables de referencia del estado de la técnica.

60 La tabla 5 que sigue a continuación indica los nombres comerciales de las composiciones de referencia del estado de la técnica (referencia comercial del monómero epoxi / referencia comercial del monómero amina), los ciclos de implementación de las mismas así como sus aplicaciones.

65

Tabla 5

Nombre comercial	Ciclos de implementación	Aplicación
DER 332/DEH 619	8 días a temperatura ambiente	Matrices industriales
DER 331/DEH 2919	8 días a temperatura ambiente	
Epikote 05475/Epikure 05443	5 min a 120 °C	Matrices de alto rendimiento
Araldite LY 5052/Aradur 5052	1 día a temperatura ambiente seguido de un tratamiento térmico posterior de 4 h a 100 °C O de 4 h a 80 °C	
Araldite MY 0816/Aradur 976-1	2 h a 100 °C seguido de dos tratamientos térmicos posteriores: 2 h a 150 °C y 2 h a 220 °C	
Araldite MY 0510/Aradur 976-1	2 h a 150 °C seguido de dos tratamientos térmicos posteriores: 4 h a 180 °C + 2 h a 200 °C	
Araldite MY 720/Aradur 976-1 720/Aradur 976-1	2 h a 80 °C seguido de tres tratamientos térmicos posteriores: 1 h a 100 °C + 4 h a 150 °C + 7 h a 200 °C	

5 La composición polimerizable de acuerdo con la invención, ejemplo 39 (cuya composición se corresponde con la del ejemplo 21) se polimeriza durante un día a temperatura ambiente sin aporte de calor externo a la composición 39. Se efectúa una etapa de tratamiento térmico posterior aplicado a la matriz termoendurecida a fin de reorganizar las cadenas poliméricas formadas durante 4 h a 100 °C. Las medias de los valores medidos de los módulos de flexión (GPa) y las tensiones máximas (MPa) obtenidas para las matrices industriales, las matrices de alto rendimiento y la matriz obtenida de la polimerización de la composición polimerizable 39 se recogen en las figuras 10 y 11 adjuntas a la presente. Así, se puede observar que la matriz obtenida mediante polimerización catiónica de la composición 39
10 permite obtener rendimientos mecánicos muy satisfactorios.

15 VIII - Comparación de las propiedades térmicas obtenidas para dos composiciones polimerizables de acuerdo con la invención: ejemplo 39 previamente citado (cuya composición se corresponde con el ejemplo 21, descrito anteriormente) y ejemplo 40 idéntico al ejemplo 39 con la diferencia de que no se efectúa ninguna etapa de tratamiento térmico posterior, en comparación con las composiciones polimerizables de referencia del estado de la técnica descritas en la tabla 5.

20 La tabla 6 que sigue a continuación recoge las temperaturas de transición vítrea (Tg) determinadas mediante DMA (análisis mecánico dinámico) para composiciones del estado de la técnica, que se corresponden con las indicadas igualmente en la tabla 5 y que han sido sometidas a los ciclos de implementación descritos en la tabla 5, así como para composiciones de acuerdo con la invención (ejemplos 39 y 40). Esta tabla 6 recoge también las temperaturas de descomposición (Td) determinadas mediante TGA (análisis termogravimétrico) para una composición del estado de la técnica que se corresponde con la indicada igualmente en la tabla 5 y que ha sido sometida al ciclo de implementación descrito en la tabla 5, y para una composición de acuerdo con la invención correspondiente al
25 ejemplo 40.

Tabla 6

Referencias de composiciones polimerizables	Tg (°C)
DER 332/DEH 619	77 °C
Araldite CY 179/Aradur 917	189 °C
Epikote/Epikure	127 °C
Araldite LY 5052/Aradur 5052	126 °C
Araldite MY 0510/Aradure 976-1	191 °C
Ejemplo 39	160-200 °C
Ejemplo 40	125 °C
	Td (°C)
Araldite CY 179/Aradur 917	372 °C
Ejemplo 40	404 °C

De forma ventajosa, las composiciones polimerizables de acuerdo con la invención permiten obtener unas Tg y Td similares, incluso superiores, a las composiciones del estado de la técnica.

(-OOH) y/o con un grupo tiol (-SH); un grupo alquenoilo que comprende opcionalmente al menos un grupo éter; estando el dicho o dichos grupos opcionalmente sustituidos con uno o varios grupos (-OH).

5 6. Kit de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la parte A y/o la parte B comprenden un agente regulador de la velocidad de polimerización (d) que es o que comprende:

- 10 - un heteroarilo C₃-C₆ en el que un átomo al menos del carbociclo es nitrógeno, estando dicho heterociclo sustituido con uno o varios grupos arilo C₃-C₆, tales como un grupo fenilo, un grupo pirano, un grupo furano o un grupo tiofeno; con y/o con una o varias cadenas de alquilo, saturadas o no, lineales o ramificadas, de C₁ a C₁₀;
 - un grupo arilo C₃-C₆ sustituido con una amina primaria, una amina secundaria, una amina terciaria; y/o con un grupo arilo C₃-C₆; y/o con una o varias cadenas de alquilo, saturadas o no, lineales o ramificadas, de C₁ a C₁₀.

15 7. Kit de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la proporción en peso de sal (e) con respecto al peso de la composición polimerizable final que comprende las partes A y B está comprendida entre un 0,10 % y un 5 %, preferentemente entre un 0,5 % y un 3 %.

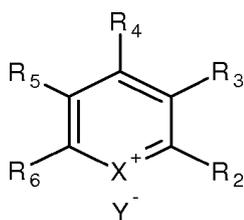
20 8. Kit de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la proporción en peso del coiniador (b) con respecto al peso de la composición polimerizable final que comprende las partes A y B está comprendida entre un 0,10 % y un 5 %, preferentemente comprendida entre un 0,5 % y un 3 %.

9. Composición polimerizable que comprende:

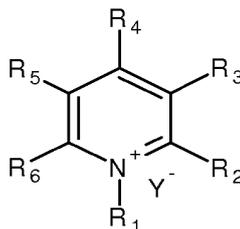
- 25 - al menos un monómero reactivo (a1) frente a una especie catiónica o una especie ácida de Lewis o de Brönsted, definido particularmente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4;
 - al menos un coiniador (b), definido particularmente de acuerdo con una u otra de las reivindicaciones 5 y 8;
 - opcionalmente al menos un fotosensibilizador (c);
 - al menos una sal catiónica (e) definida de acuerdo con la reivindicación 1; y
 - opcionalmente al menos un disolvente y/o al menos un monómero reactivo (a2) frente a una especie catiónica o una especie ácida de Lewis o de Brönsted, definido particularmente de acuerdo con una cualquiera de las
 30 reivindicaciones 2 a 4;
 - opcionalmente al menos un agente regulador de la velocidad de polimerización (d), definido particularmente de acuerdo con la reivindicación 6.

35 10. Procedimiento de fabricación de un revestimiento o de un material compuesto, que comprende las etapas siguientes:

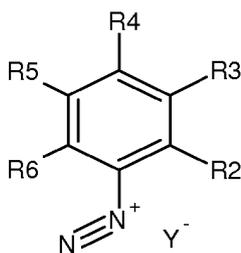
- 40 (i) suministro de una parte A constituida por una composición que comprende al menos un monómero reactivo (a1) frente a una especie catiónica o una especie ácida de Lewis o de Brönsted, y al menos un coiniador (b); y una parte B que comprende, opcionalmente un disolvente y/o al menos un monómero reactivo (a2) frente a una especie catiónica o una especie ácida de Lewis o de Brönsted, y al menos una sal catiónica (e) seleccionada entre las sales de fórmula S1, S2, S3 y S4 siguientes,



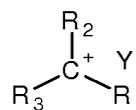
S1



S2



S3



S4

45

- 5 en las que X representa un átomo de carbono o un heteroátomo cargado positivamente distinto al nitrógeno; Y representa una o varias especies aniónicas estabilizantes de la especie catiónica de la sal S1 o S2 o S3 o S4, que comprenden en particular al menos una especie aniónica seleccionada, por separado o en combinación, entre Br⁻, Cl⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, AnF₆⁻, SbF₆⁻, SnF₆⁻, ClO₄⁻, sulfonatos; R₁ a R₆ se seleccionan, independientemente entre sí, entre el átomo o los átomos, el grupo o los grupos siguientes, por separado o en combinación, opcionalmente ordenados a fin de llevar una o varias cargas positivas: un átomo de hidrógeno; un grupo nitro -NO₂; un grupo ciano -CN; un átomo de halógeno; un grupo alquilo C₁-C₂₀, opcionalmente sustituido con uno o varios grupos o uno o varios átomos seleccionados independientemente de las lista I que comprende los grupos o átomos siguientes: hidroxilo; carbonilo, alqueno, arilo, heteroarilo, éter, éster, aldehído, cetona, ácido carboxílico, un átomo de halógeno, amina primaria, amina secundaria, amina terciaria, amida primaria, amida secundaria, amida terciaria, urea, tioéster, tiocarbonato, sulfóxido, sulfona, fosfina, fosforano, óxido de fosfina, cicloalquilo, heterocicloalquilo, o una combinación de los mismos; un grupo alcoxi C₁-C₂₀, opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C₁-C₂₀ y/o uno o varios grupos o uno o varios átomos seleccionados independientemente de la lista I; un grupo arilo; un grupo heteroarilo; un grupo cicloalquilo; un grupo heterocicloalquilo; estando opcionalmente sustituidos el dicho o dichos grupos (hetero)arilo y/o el dicho o dichos grupos (hetero)cicloalquilo con uno o varios grupos seleccionados independientemente de la lista I; un grupo acilo; un grupo aroílo; un grupo alcoxi carbonilo; un grupo carbamilo; y opcionalmente un fotosensibilizador (c) que está indistintamente en la parte A y/o en la parte B; y la mezcla de las partes A y B para la formación de una composición polimerizable; o
- 10 i") suministro de una composición polimerizable que comprende dicho al menos un monómero (a1), dicho al menos un coiniador (b), dicha al menos una sal catiónica (e) y, opcionalmente dicho fotosensibilizador (c), definidos en el apartado (i); y
- 15 (ii) aplicación de dicha composición polimerizable en una o varias capas sobre un sustrato o impregnación de un refuerzo con dicha composición polimerizable; y
- 20 (iii) polimerización de dicho al menos un monómero (a1) por el efecto de un catión o de una especie ácida de Lewis o de Brønsted formado por la sal (e) por la acción de dicho al menos un coiniador (b), sin aporte de calor externo a dicha composición polimerizable y, opcionalmente, bajo la acción de una irradiación o de un bombardeo de electrones, para la formación de un revestimiento o de un material compuesto.
- 30 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por que la etapa iii) tiene lugar a una temperatura comprendida entre 10 °C y 30 °C.
- 35 12. Uso de una sal catiónica (e) definida de acuerdo con la reivindicación 1 para la polimerización catiónica de al menos un monómero reactivo (a1), definido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en presencia de al menos un coiniador (b), definido particularmente de acuerdo con una u otra de las reivindicaciones 5 y 8, opcionalmente bajo irradiación o bombardeo de electrones.
- 40 13. Uso de una sal catiónica (e) de acuerdo con la reivindicación 12, en la que la sal catiónica (e) es la sal S1, y X es un átomo de oxígeno.

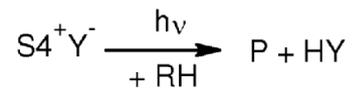
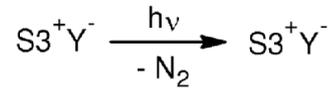
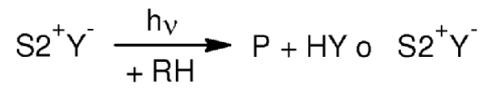
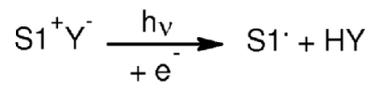


FIG.1

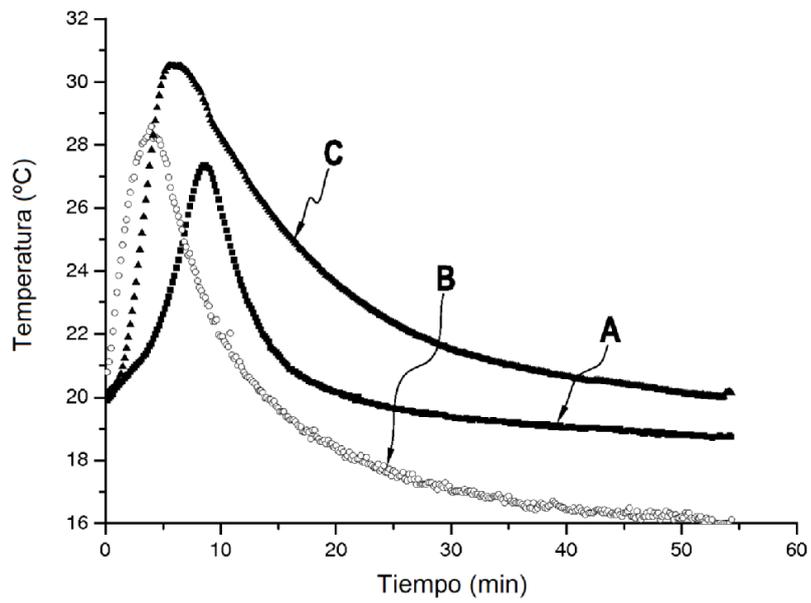


FIG.2

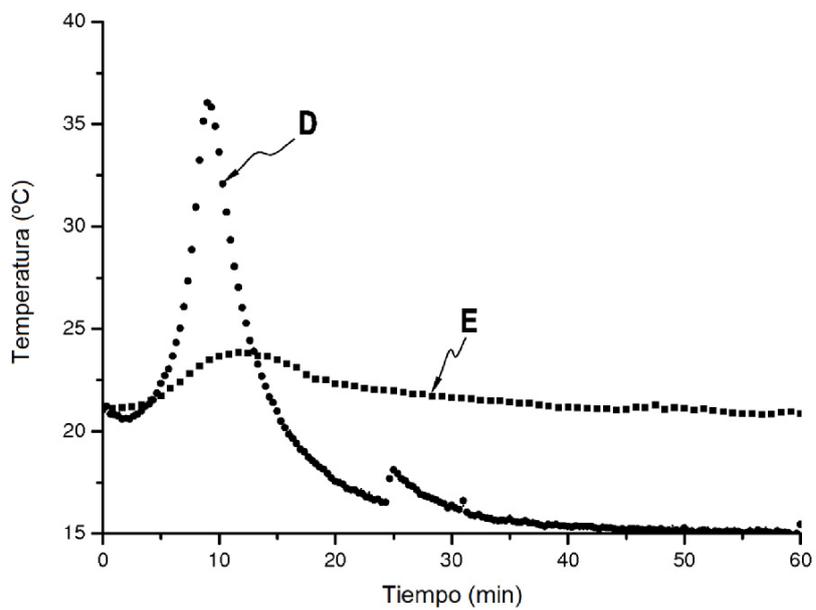


FIG.3

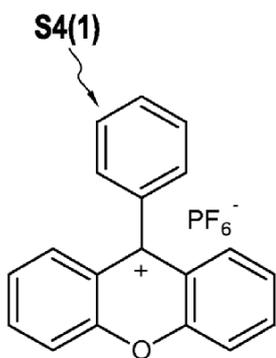


FIG.4A

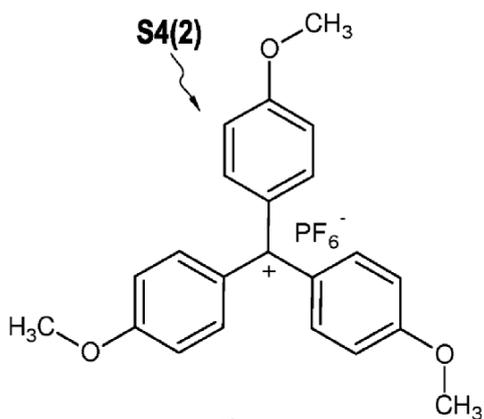


FIG.4B

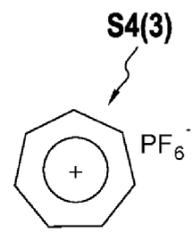


FIG.4C

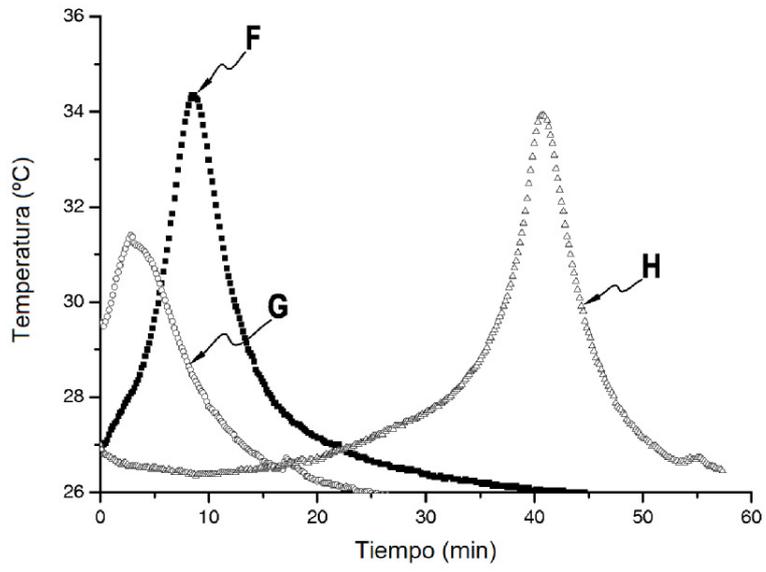


FIG.5

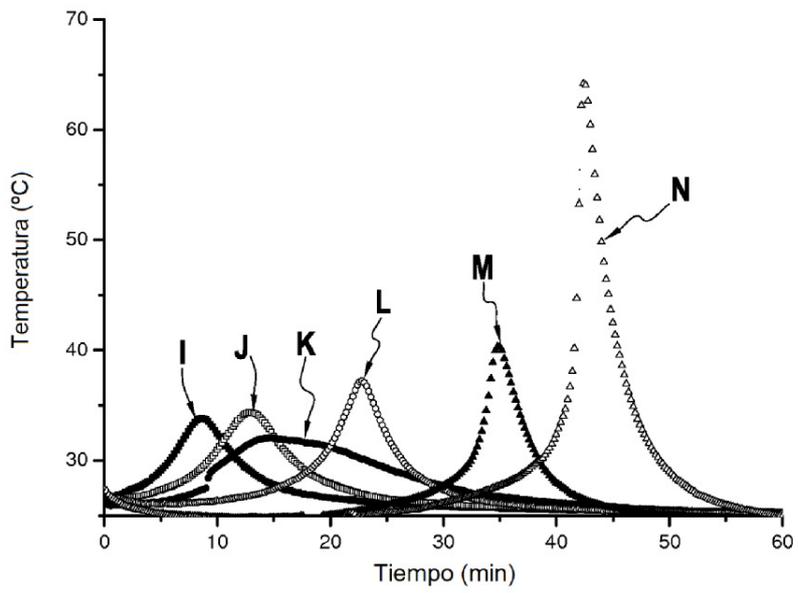


FIG.6

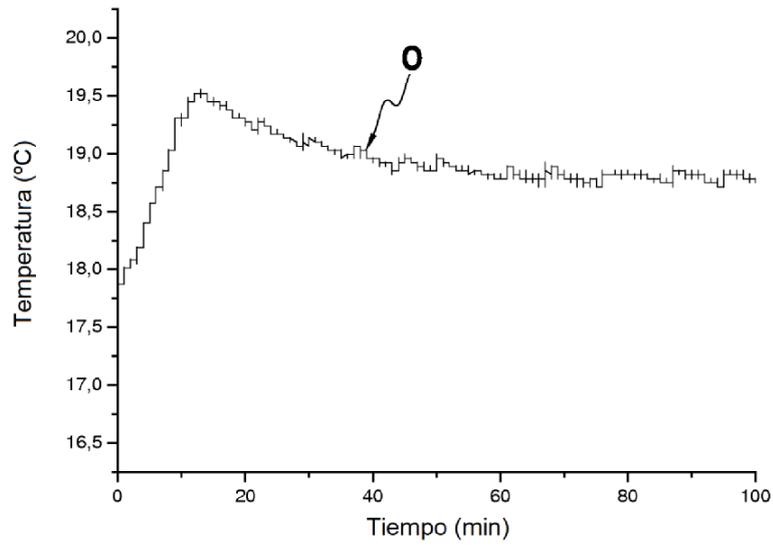


FIG.7

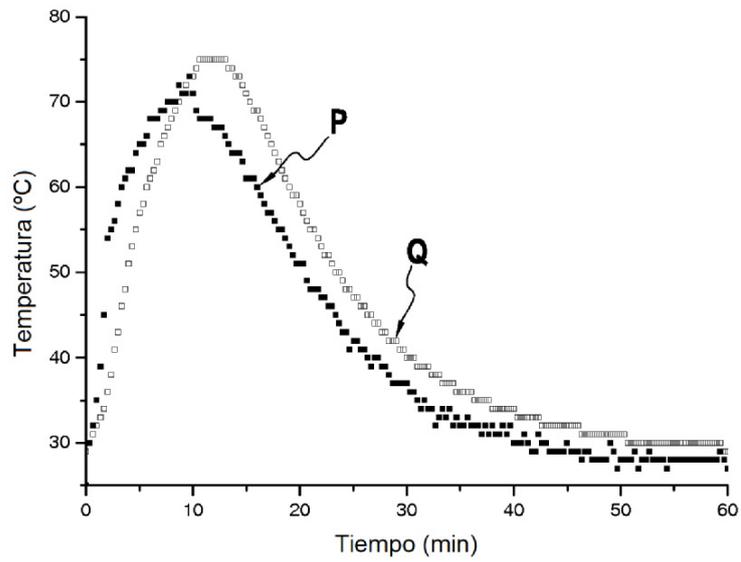


FIG.8

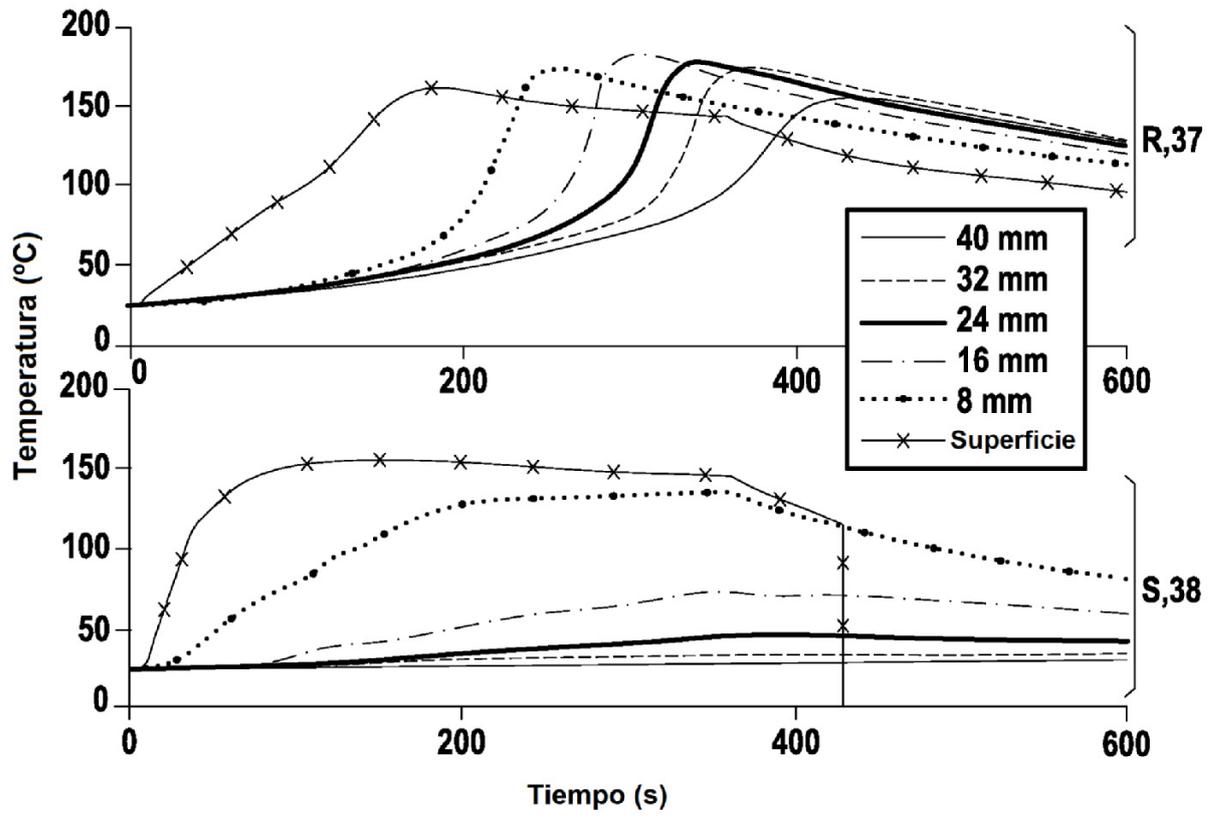


FIG.9

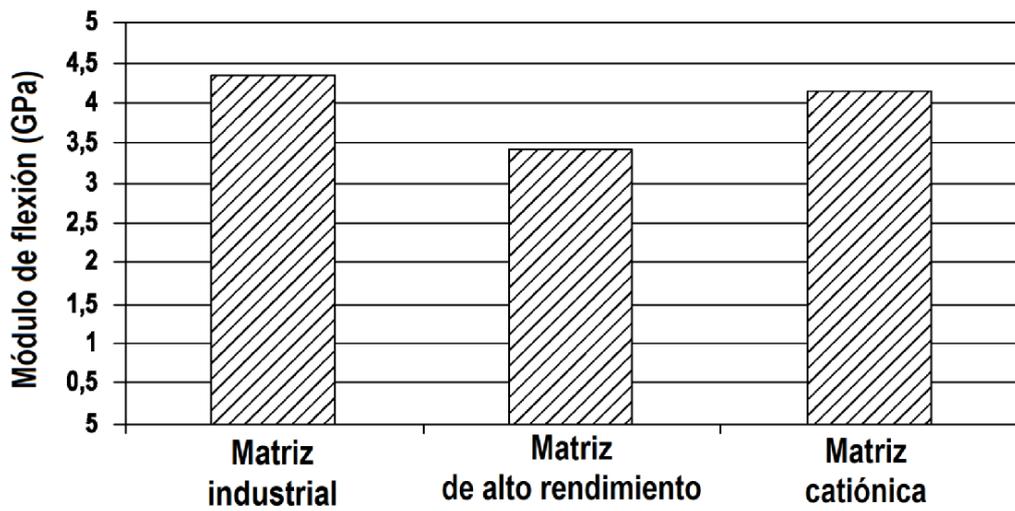


FIG.10

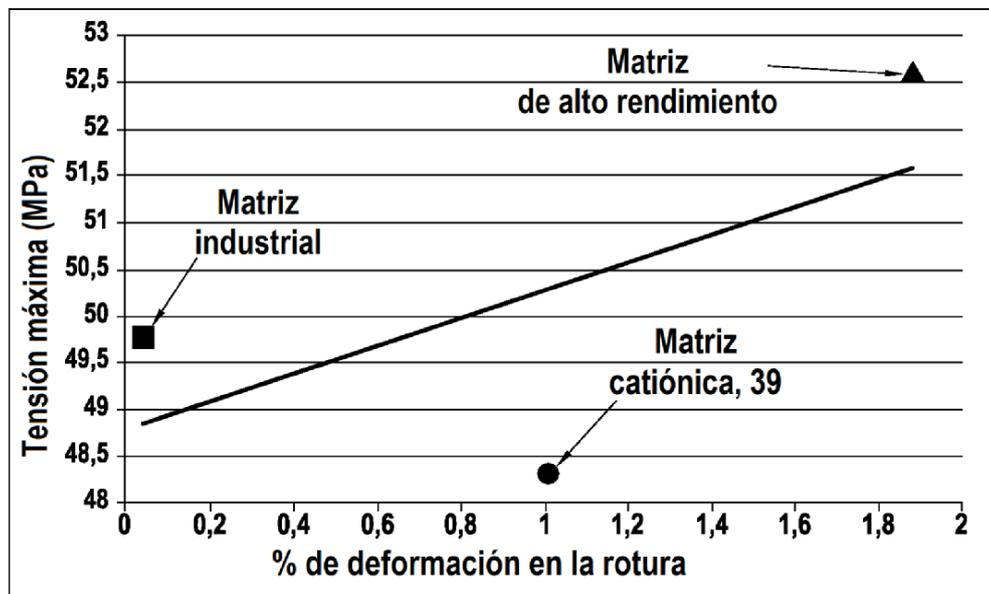


FIG.11