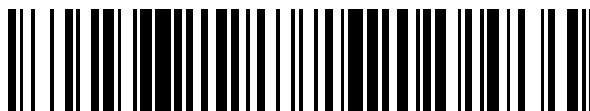


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 052**

51 Int. Cl.:

C08F 2/48 (2006.01)

C08F 2/60 (2006.01)

C08G 73/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.07.2016 PCT/EP2016/065942**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.01.2017 WO17009127**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2016 E 16736119 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019 EP 3320002**

54 Título: **Sistema de polimerización que usa adición de Michael doble clic y fotopolimerización**

30 Prioridad:

10.07.2015 EP 15306146

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

07.02.2020

73 Titular/es:

**UNIVERSITÉ DE HAUTE ALSACE (100.0%)
2, rue des Frères Lumière
68200 Mulhouse, FR**

72 Inventor/es:

**RETAILLEAU, MATTHIEU;
IBRAHIM, AHMAD;
ALLONAS, XAVIER y
CROUTXÉ-BARGHORN, CÉLINE**

74 Agente/Representante:

POINDRON, Cyrille

ES 2 741 052 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

Sistema de polimerización que usa adición de Michael doble clic y fotopolimerización

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un sistema de polimerización de curado doble que combina polimerización por adición de aza-Michael y fotopolimerización.

10 La presente invención también se refiere a composiciones y artículos obtenibles por un proceso de la invención y usos de los mismos.

En la siguiente descripción, las referencias entre corchetes [] se refieren a la lista de referencias presentada al final del documento.

15

Antecedentes de la invención

Aunque existen muchos sistemas fotosensibles, el uso de resinas a escala industrial permanece algo limitado. Las resinas principales usadas en fotopolimerización de radicales libres son poliésteres insaturados y oligómeros acrilato funcionalizados. En la mayoría de los casos, la resina inicial experimenta transición rápida desde estado líquido (relativamente poco viscoso) a estado sólido criterio altamente reticulado. Esta transición es la responsable de las propiedades del material polimérico. Incluso si el panel de propiedades del producto final puede modularse en principio dependiendo de las aplicaciones, en realidad esta posibilidad está limitada a la propiedad conferida por el monómero de doble enlace (por ejemplo, acrilato) y el tipo de polimerización usada (en este caso polimerización de cadena (vitricación)).

20

La capacidad para formar redes poliméricas, mientras se controla la dinámica de polimerización y las propiedades del material polimérico final, podría permitir su uso a través de un amplio intervalo de aplicaciones y podría contribuir a avances tecnológicos significativos.

30

Una de las piedras angulares para promover el desarrollo de esta tecnología a escala industrial reside en el desarrollo de sistemas que conducen a propiedades más variadas, mientras permiten un buen control (espacial y temporal) del proceso de polimerización.

35 Actualmente, existe por ello la necesidad de sistemas de polimerización versátiles que permitan acceso a composiciones poliméricas con una amplia diversidad de propiedades (mecánicas/térmica), manteniendo el máximo control del proceso de polimerización.

40 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una representación esquemática de la reacción de adición aza-Michael.

La Figura 2 representa estructuras químicas de los materiales iniciales usados en Ejemplos.

45 La Figura 3 representa monitorización *in situ* de progreso de reacción basado en transformación % calculada de RMN de las diferentes especies consumidas o generadas en diferentes etapas de polimerización (reactivos y productos del Ejemplo 1).

La Figura 4 representa cinética de conversión EBAD del proceso de tres etapas del Ejemplo 1.

50

La Figura 5 representa la evolución de propiedades termodinámicas de la película obtenida después de etapa 2 y en diferentes tiempos de polimerización de etapa 3 (Ejemplo 1).

55 La Figura 6 representa monitorización *in situ* de progreso de reacción basado en transformación % calculada de RMN de las diferentes especies consumidas o generadas (SR833s, DP-SR833s y SR833s-DP-SR833s) en diferente etapa de polimerización (Ejemplo 2). Relación cadaverina/ SR833S 1:4.

La Figura 7 representa monitorización DSC comparativa de Tg en etapa de polimerización diferente para los sistemas de polimerización AZ1+AZ2 del Ejemplo comparativo 4.

60

La Figura 8 representa los resultados de los ensayos de flexibilidad del Ejemplo 6.

La Figura 9 ilustra las propiedades de forma de memoria de la película de polímero del Ejemplo 6 según la invención.

65

La Tabla 1 resume monitorización *in situ* de progreso de reacción basado en transformación % calculada de

RMN de las diferentes especies consumidas o generadas).(EBAD, DP-EBAD y EBAD-DP-EBAD) en diferente etapa de polimerización (reactivos y productos del Ejemplo 1 en diferentes etapas de polimerización de la adición Michael térmica aza-acrilato con relación molar alimentada 1:4,2 (relación cadaverina/SR349)

5 La Tabla 2 resume conversión EBAD y Tg obtenidas en cada una de las tres etapas del Ejemplo 1.

La Tabla 3 resume conversión comparativa de acrilato y Tg obtenidas cuando cambia el orden de la etapa de fotopolimerización.

10 La Tabla 4 resume Tg obtenida en función del tiempo con sistema de polimerización del Ejemplo 2.

A Tabla 5 resume los resultados de los ensayos de Persoz del Ejemplo 6.

15 La Tabla 6 proporciona las propiedades mecánicas comparativas entre los compuestos del Ejemplo 7 hecho según la invención y polímeros puramente acrilato.

Definiciones

20 Para facilitar entendimiento de la presente invención, un número de términos y frases se definen abajo: El uso de "y/o" como parte de una lista, una lista en una tabla, el uso de "etc." como parte de una lista, la frase "tal como", y/o una lista con corchetes con "por ejemplo", o es decir, se refiere a cualquier combinación (por ejemplo, cualquier su conjunto) de un conjunto de componentes listados.

25 Generalmente, el término "sustituido" precedido por el término "opcionalmente" o no, y sustituyentes contenidos en fórmulas de esta invención, se refiere al reemplazo de radicales hidrógeno en una estructura dada con el radical de un sustituyente específico. Cuando más de una posición en cualquier estructura dada puede sustituirse con más de un sustituyente seleccionado de un grupo específico, el sustituyente puede ser igual o diferente en cada posición. El término "alifático", como se usa en este documento, incluye hidrocarburos alifáticos saturados e insaturados, de cadena lineal (es decir, sin ramificar) o ramificados, que están opcionalmente sustituidos con uno o más grupos
30 funcionales. Como entenderá el experto en la materia, "alifático" pretende incluir en este documento, pero sin limitación, restos alquilo, alquenilo, alquinilo. Como se usa en este documento, el término "alquilo", se refiere a grupos alquilo lineales y ramificados. Una convención análoga se aplica a otros términos genéricos tales como "alquenilo", "alquinilo" y similares. En ciertas realizaciones, como se usa en este documento, "alquilo inferior" se usa para indicar grupos alquilo (sustituidos, sin sustituir, ramificados o sin ramificar) que tienen aproximadamente 1-6
35 átomos de carbono.

Grupos alquilo ilustrativos incluyen, pero sin limitación, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, alilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, *terc*-butilo, n-pentilo, sec-pentilo, isopentilo, *terc*-pentilo, n-hexilo, sec-hexilo, restos y similares, que nuevamente, pueden llevar uno o más sustituyentes. Los grupos alquenilo incluyen, pero sin limitación, por
40 ejemplo, etenilo, propenilo, butenilo, 1-metil-2-buten-1-ilo, y similares. Los grupos alquinilo representativos incluyen, pero sin limitación, etinilo, 2-propinilo (propargilo), 1-propinilo y similares.

El término "alicíclico", como se usa en este documento, se refiere a compuestos que combinan las propiedades de compuestos alifáticos y cíclicos e incluyen pero sin limitación hidrocarburos alifáticos cíclicos o policíclicos y compuestos cicloalquilo con puente, que están opcionalmente sustituidos con uno o más grupos funcionales. Como
45 entenderá el experto en la materia, "alicíclico" pretende incluir en este documento, pero sin limitación, restos cicloalquilo, cicloalquenilo, y cicloalquinilo, que están opcionalmente sustituidos con uno o más grupos funcionales. Así, grupos alicíclicos ilustrativos incluyen, pero sin limitación, por ejemplo, ciclopropilo, -CH₂-ciclopropilo, ciclobutilo, -CH₂-ciclobutilo, ciclopentilo, -CH₂-ciclopentil-n, ciclohexilo, -CH₂-ciclohexilo, ciclohexeniletilo, ciclohexaniletilo, restos norbornilo y similares, que nuevamente, pueden llevar uno o más sustituyentes.

50 El término "cicloalquilo", como se usa en este documento, se refiere específicamente a grupos alquilo cíclicos que tienen tres a siete, preferentemente tres a diez átomos de carbono. Cicloalquilos adecuados incluyen, pero sin limitación, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y similares, que, como en el caso de restos alifáticos, heteroalifáticos o heterocíclicos, pueden estar opcionalmente sustituidos. Una convención análoga se aplica a otros términos genéricos tales como "cicloalquenilo", "cicloalquinilo" y similares. El término "heteroalquilo",
55 como se usa en este documento, se refiere a restos alifático o alquilo en que uno o más átomos de carbono en la cadena principal han sido sustituidos por un heteroátomo. Una convención análoga se aplica a otros términos genéricos tales como "heteroalquenilo", "heteroalquinilo" y similares. Por tanto, un grupo heteroalquilo se refiere a una cadena alquilo que contiene uno o más átomos de oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo o silicio, es decir, en lugar de átomos de carbono. Los restos heteroalquilo pueden ser ramificados o lineales.

60 El término "heterocíclico" o "heterociclo", como se usa en este documento, se refiere a compuestos que combinan las propiedades de compuestos heteroalifáticos y cíclicos que incluyen pero sin limitación heterociclos saturados e insaturados mono o policíclicos tales como morfolino, pirrolidinilo, furanilo, tiofuranilo, pirrolilo etc., que están opcionalmente sustituidos con uno o más grupos funcionales, como se define en el presente documento. En ciertas realizaciones, el término "heterocíclico" se refiere a un anillo no aromático de 5, 6 o 7 miembros o un grupo
65 policíclico, incluyendo, pero sin limitación un grupo bi o tricíclico que comprende anillos de seis miembros fusionados que tienen entre uno y tres heteroátomos seleccionados independientemente entre oxígeno, azufre y nitrógeno, en

donde (i) cada anillo de 5 miembros tiene 0 a 2 dobles enlaces y cada anillo de 6 miembros tiene 0 a 2 dobles enlaces, (ii) los heteroátomos de nitrógeno y azufre pueden estar opcionalmente oxidados, (iii) el heteroátomo nitrógeno puede estar opcionalmente cuaternarizado, y (iv) cualquiera de los anillos heterocíclicos anteriores puede fusionarse a un anillo arilo o heteroarilo. Los heterociclos representativos incluyen, pero sin limitación, pirrolidinilo, pirazolinilo, pirazolidinilo, imidazolinilo, imidazolidinilo, piperidinilo, piperazinilo, oxazolidinilo, isoxazolidinilo, morfolinilo, tiazolidinilo, isotiazolidinilo y tetrahidrofurilo.

Generalmente, el término "resto aromático" o "arilo", como se usa en este documento, se refiere a restos hidrocarburo mono o policíclicos insaturados sustituidos o sin sustituir estables que tienen preferentemente 3-14 átomos de carbono, comprendiendo al menos un anillo que satisface la regla Hückel de aromaticidad. Ejemplos de restos aromáticos incluyen, pero sin limitación, fenilo, indanilo, indenilo, naftilo, fenantrilo y antracilo.

Como se usa en este documento, el término "resto heteroarilo" se refiere a restos monoheterocíclicos o poliheterocíclicos insaturados que tienen preferentemente 3-14 átomos de carbono y al menos un átomo anular seleccionado de S, O y N, comprendiendo al menos un anillo que satisface la regla Hückel de aromaticidad. El término "heteroarilo" se refiere a un radical insaturado cíclico que tiene de aproximadamente cinco aproximadamente diez átomos anulares de que un átomo anular se selecciona entre S, O y N; cero, uno o dos átomos anulares son heteroátomos adicionales seleccionados independientemente entre S, O y N; y los demás átomos del anillo son carbono, estando el radical unido al resto de la molécula mediante cualquiera de los átomos en el anillo, tal como, por ejemplo, piridilo, pirazinilo, pirimidinilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, tiazolilo, oxazolilo, isooxazolilo, tiadiazolilo, oxadiazolilo, tiofenilo, furanilo, quinolinilo, isoquinolinilo, y similares. Ejemplos de restos heteroarilo incluyen, pero sin limitación, piridilo, quinolinilo, dihidroquinolinilo, isoquinolinilo, quinazolinilo, dihidroquinazolilo, y tetrahidroquinazolilo. El término "amina" se refiere a un grupo que tiene estructura $-N(R)_2$ en donde cada aparición de R es independientemente hidrógeno, o un resto alifático, heteroalifático, arilo o heteroarilo, o los grupos R, tomados juntos, pueden formar un resto heterocíclico.

El término "halógeno" como se usa en este documento se refiere a un átomo seleccionado de flúor, cloro, bromo y yodo.

Como se usa en este documento, el término "independientemente" se refiere al hecho de que los sustituyentes, átomos o restos a los que se refieren estos términos, se seleccionan de la lista de variables independientemente entre sí (es decir, puede ser idénticos o iguales).

Como se usa en este documento, el término "y/o" significa uno cualquiera de los artículos, cualquier combinación de los artículos, o todos los artículos a los que se asocia este término.

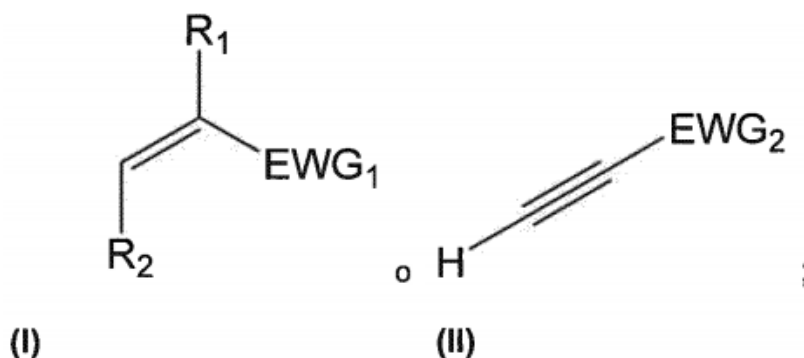
DESCRIPCIÓN DETALLADA DE CIERTAS REALIZACIONES PREFERENTES DE LA INVENCION

Como se analizó anteriormente, sigue existiendo la necesidad de resinas escalables para la producción de materiales/composiciones poliméricos en varios pasos, y sistemas de polimerización que permitan controlar las propiedades de la resina durante la fabricación de los materiales y adaptar esas propiedades a diferentes pasos del proceso en función del material deseado. En este contexto, se proporcionan en este documento métodos de polimerización eficaces que pueden cumplir este objetivo.

1) Descripción general de sistema y métodos de polimerización de la invención

En un aspecto, según la presente invención, se proporciona un proceso de polimerización de curado doble que comprende las etapas de:

- i) reaccionar un monómero electrófilo que tiene estructura (I) o (II):



en donde:

R₁ representa H, metilo o CN;

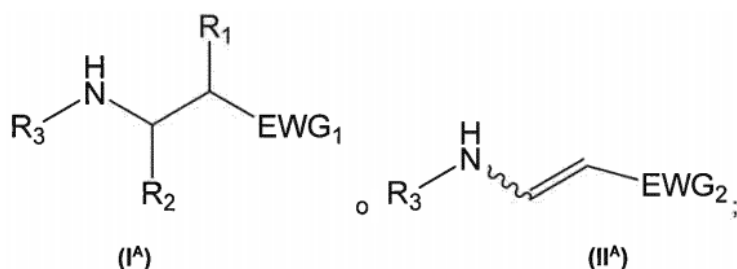
R₂ representa H o, cuando EWG₁ representa -C(=O)NHR^A, R₂ y R^A juntos representan un resto oxo -C(=O)-;

5 EWG₁ y EWG₂ representan independientemente un grupo retirador electrónico que contiene opcionalmente uno o más dobles enlaces aceptores Michael adicionales y/o dobles enlaces polimerizables radicalariamente;

con un monómero nucleófilo, R₃-NH₂, que lleva un grupo funcional amina primaria en donde R₃ representa el radical monómero nucleófilo;

10 en donde los dobles enlaces aceptores Michael del monómero electrófilo están en exceso estequiométrico relativo a los grupos funcionales amina primaria del monómero nucleófilo;

15 formando así un aducto Michael amina secundaria (I^A) o (II^A) que tiene la estructura:



20 ii) someter el producto obtenido en la etapa i) a una fuente luminosa adecuada para efectuar fotopolimerización de dobles enlaces aceptores Michael sin reaccionar y/o dobles enlaces polimerizables radicalariamente; y

25 iii) permitir que los grupos funcionales amina secundaria aducto Michael experimenten adición Michael adicional con dobles enlaces aceptores Michael sin reaccionar residuales.

Las etapas i) a iii) se realizan en orden secuencial i) -> ii) -> iii). Ventajosamente, la etapa irradiación ii) se realiza cuando la etapa i) está sustancialmente completa. Como se usa aquí, el término "completo" significa que la reacción aza Michael de la etapa i) ha alcanzado estado estacionario donde la tasa de conversión (I)->(I^A) o (II)->(II^A) es aproximadamente cero. La tasa de conversión puede determinarse por métodos convencionales, tal como siguiendo la reacción por RMN.

30 Como se informa ampliamente en la bibliografía, la reactividad de aminas en el caso de adición Michael es como sigue: amina secundaria (original) > amina primaria > 2 ° amina (formada). Por tanto, cuando la reactividad entre aminas primarias (monómero nucleófilo inicial) y aminas secundarias (aducto Michael obtenido en etapa ii)) es suficientemente diferente, el proceso de polimerización puede considerarse un método multietapa. En este caso, aprovechando la reacción aza-Michael, es decir, aprovechando la diferencia de reactividad entre AZ1 (etapa (i)) y AZ2 (etapa (iii)), puede insertarse una etapa fotoquímica (ii) entre las dos etapas aza-Michael para reforzar las propiedades mecánicas (Figura 1). En otras palabras, la diferencia de reactividad entre AZ1 y AZ2 permite usar fotoquímica de forma controlable y reproducible para ajustar finamente las propiedades del producto final.

Monómero electrófilo

40 Ventajosamente, el monómero electrófilo si de fórmula (I) anterior, en donde R₁ representa H o metilo. Cuando R₁ es metilo, el doble enlace del monómero (I) es menos reactivo a la adición Michael. En este caso, puede usarse un catalizador en la mezcla de reacción para permitir transcurrir la adición Michael en etapas (i) y (iii). Por tanto, cuando R₁ es metilo, las etapas (i) y (iii) pueden realizarse en presencia de un catalizador adecuado. Puede usarse cualquier catalizador usado convencionalmente en química de adición Michael. Catalizadores ejemplares incluyen:

- una base Bronsted, por ejemplo:

50 - amina terciaria y secundaria tal como TBD: 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, MTBD: 7-Metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, DBU: 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, DBN: 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno, TMG: 1,1,3,3-tetrametilguanidina, 1-Azabicyclo[2.2.2]octano, TMP: 2,2,6,6-Tetrametilpiperidina, tributilamina, N-Metilmorfolina, piridina, DABCO: 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, Tetrametiletildiamina, trimetilamina, TED: 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octano, Trimetilpiridina, dimetilpiridina, 1,2,2,6,6-Pentametilpiperidina

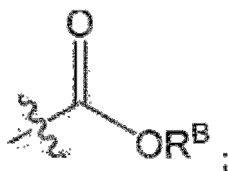
55 - bases hidróxido
- bases metóxido

- carbonato sódico y potásico
- *terc*-butóxido potásico
- un ácido Bronsted tal como ácido bórico, ácido peracético, ácido poliestirenosulfónico, ácido tungstofosfórico, bis(trifluorometanosulfon)-imida (Tf_2NH), ácido trifílico (es decir, ácido trifluorometanosulfónico), ácido tetrafluorobórico, ácidos sulfónicos, ácidos acuosos o hidratados;
- un ácido Lewis tal como $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, InCl_3 , $\text{Yb}(\text{OTf}_3)$, LiClO_4 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ZnO , MgO , ácido perclórico soportado en sílice, circonia sulfatada, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Otros catalizadores tales como nitrato cérico amónico, Líquido iónico básico [bmim]OH (hidróxido de 1-butil-3-metilimidazolio), líquidos iónicos DBU, lantánidos, o fosfinas.

Ventajosamente, R_1 es H. En ese caso, el doble enlace de monómero (I) es reactivo a adición Michael sin necesidad de catalizador. De hecho, las aminas actúan como catalizadores de adición Michael. Por tanto, el monómero nucleófilo $\text{R}_3\text{-NH}_2$ actúa como catalizador *in situ*.

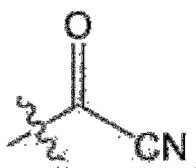
- 15 Ventajosamente, el monómero electrófilo (I) representa un monómero éster acrilato, un monómero acrilonitrilo, un monómero acrilamida, un monómero maleimida, un monómero cianoacrilato, un monómero vinilsulfona, un monómero cetona α,β -insaturada, un monómero aldehído α,β -insaturado, un monómero nitroetileno, un monómero vinilfosfonato, un monómero vinilpiridina, un monómero β -cetoacetileno, o un monómero acetileno éster. Cualquier éster acrilato, acrilonitrilo, acrilamida, maleimida, cianoacrilato, vinilsulfona, cetona α,β -insaturada, aldehído α,β -insaturado, nitroetileno, vinilfosfonato, vinilpiridina, β -cetoacetileno, monómero acetileno éster adecuado para adición Michael puede usarse en el contexto de la presente invención.

Por ejemplo, el monómero electrófilo (I) puede representar un monómero éster acrilato en donde R_1 y R_2 son cada uno H y EWG_1 representa

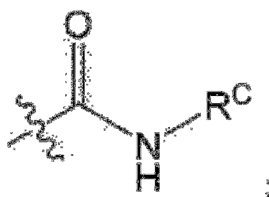


- 25 en donde R^B representa alquilo C_{1-20} , alquenilo C_{2-20} , alquinilo C_{2-20} , heteroalquilo C_{1-20} , heteroalquenilo C_{2-20} , heteroalquinilo C_{2-20} , aralquilo C_{7-20} , heteroalquil C_{1-20} arilo C_{6-10} , arilo C_{6-10} , heteroarilo de 5 o 6 miembros o heterociclo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con halógeno, -CN, alquilo C_{1-6} , arilo C_{6-10} , o $-\text{OR}^{B1}$ donde R^{B1} representa alquilo C_{1-6} ; y cada resto alquilo, alquenilo y alquinilo puede ser lineal, ramificado o cíclico. Por ejemplo, R^B puede representar alquilo C_{1-20} , heteroalquilo C_{1-20} , aralquilo C_{7-20} , heteroalquil C_{1-20} arilo C_{6-10} , arilo C_{6-10} , heteroarilo de 5 o 6 miembros o heterociclo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C_{1-6} , arilo C_{6-10} , o $-\text{OR}^{B1}$ donde R^{B1} representa alquilo C_{1-6} ; y cada resto alquilo puede ser lineal, ramificado o cíclico. Preferentemente R^B representa un

35 resto alquilo C_{1-6} lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo C_{6-10} . El monómero electrófilo (I) puede representar un monómero acrilonitrilo en donde R_1 y R_2 son cada uno H y EWG_1 representa



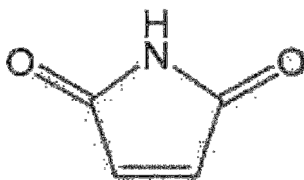
- 40 El monómero electrófilo (I) puede representar un monómero acrilamida en donde R_1 y R_2 son cada uno H y EWG_1 representa



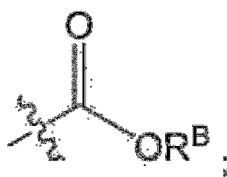
- 45 en donde R^C representa H, alquilo C_{1-20} , alquenilo C_{2-20} , alquinilo C_{2-20} , heteroalquilo C_{1-20} , heteroalquenilo C_{2-20} , heteroalquinilo C_{2-20} , aralquilo C_{7-20} , heteroalquil C_{1-20} arilo C_{6-10} , arilo C_{6-10} , heteroarilo de 5 o 6 miembros o heterociclo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con halógeno, -

CN, alquilo C₁₋₆, arilo C₆₋₁₀, o -OR^{C1} donde R^{C1} representa alquilo C₁₋₆; y cada resto alquilo, alqueno y alquino puede ser lineal, ramificado o cíclico. Preferentemente R^C representa un resto alquilo C₁₋₆ lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo C₆₋₁₀.

5 El monómero electrófilo (I) puede representar un monómero maleimida que tiene la estructura



10 El monómero electrófilo (I) puede representar un monómero cianoacrilato en donde R₁ es -CN, R₂ es H, y EWG₁ representa

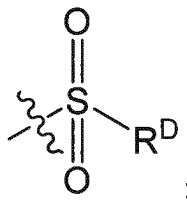


15 en donde R^B representa alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀, alquino C₂₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀, heteroalqueno C₂₋₂₀, heteroalquino C₂₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀, heteroalquil C₁₋₂₀ arilo C₆₋₁₀, arilo C₆₋₁₀, heteroarilo de 5 o 6 miembros o heterociclo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con halógeno, -CN, alquilo C₁₋₆, arilo C₆₋₁₀, o -OR^{B1} donde R^{B1} representa alquilo C₁₋₆; y cada resto alquilo, alqueno y alquino puede ser lineal, ramificado o cíclico. Por ejemplo, R^B puede representar alquilo C₁₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀, heteroalquil C₁₋₂₀ arilo C₆₋₁₀, arilo C₆₋₁₀, heteroarilo de 5 o 6 miembros o heterociclo de 5 o 6 miembros; en

20 donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₆, arilo C₆₋₁₀, o -OR^{B1} donde R^{B1} representa alquilo C₁₋₆; y cada resto alquilo puede ser lineal, ramificado o cíclico. Preferentemente R^B representa un resto alquilo C₁₋₆ lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo C₆₋₁₀.

El monómero electrófilo (I) puede representar un monómero vinilsulfona en donde R₁ y R₂ son cada uno H y EWG₁

25 representa

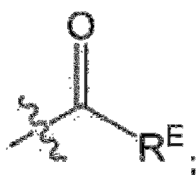


30 en donde R^D representa alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀, alquino C₂₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀, heteroalqueno C₂₋₂₀, heteroalquino C₂₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀, heteroalquil C₁₋₂₀ arilo C₆₋₁₀, arilo C₆₋₁₀, heteroarilo de 5 o 6 miembros o heterociclo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con halógeno, -CN, alquilo C₁₋₆, arilo C₆₋₁₀, o -OR^{D1} donde R^{D1} representa alquilo C₁₋₆; y cada resto alquilo, alqueno y alquino puede ser lineal, ramificado o cíclico. Por ejemplo, R^D puede representar alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀, heteroalqueno C₂₋₂₀, o arilo C₆₋₁₀; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₆, arilo C₆₋₁₀, o -OR^{D1} donde R^{D1} representa alquilo C₁₋₆; y cada resto alquilo y alqueno puede ser lineal,

35 ramificado o cíclico. Preferentemente R^D representa un resto alquilo C₁₋₆ lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo C₆₋₁₀, o un resto vinilo.

El monómero electrófilo (I) puede representar un monómero cetona α,β-insaturada en donde R₁ y R₂ son cada uno H y EWG₁ representa

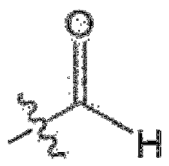
40



en donde R^E representa alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀, alquino C₂₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀, heteroalqueno C₂₋₂₀, heteroalquino C₂₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀, heteroalquil C₁₋₂₀ arilo C₆₋₁₀, arilo C₆₋₁₀, heteroarilo de 5 o 6 miembros o

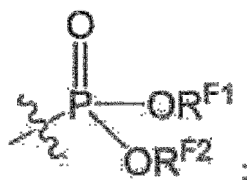
heterociclo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con halógeno, -CN, alquilo C₁₋₆, arilo C₆₋₁₀, o -OR^{E1} donde R^{E1} representa alquilo C₁₋₆; y cada resto alquilo, alqueno y alquino puede ser lineal, ramificado o cíclico. Por ejemplo, R^E puede representar alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀, heteroalqueno C₂₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀, arilo C₆₋₁₀, o heteroarilo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₆, arilo C₆₋₁₀, o -OR^{E1} donde R^{E1} representa alquilo C₁₋₆; y cada resto alquilo y alqueno puede ser lineal, ramificado o cíclico. Preferentemente R^E representa un resto alquilo C₁₋₆ lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo C₆₋₁₀.

El monómero electrófilo (I) puede representar un monómero aldehído α,β-insaturado en donde R₁ y R₂ son cada uno H y EWG₁ representa



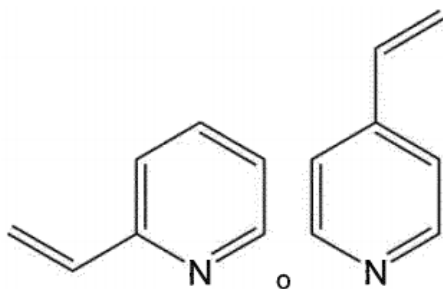
El monómero electrófilo (I) puede representar un monómero nitroetileno en donde R₁ y R₂ son cada uno H y EWG₁ representa -NO₂.

El monómero electrófilo (I) puede representar un monómero vinilfosfonato en donde R₁ y R₂ son cada uno H y EWG₁ representa

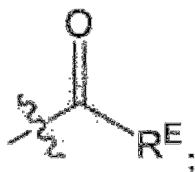


en donde R^{F1} y R^{F2} representan independientemente alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀, alquino C₂₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀, o arilo C₆₋₁₀; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con halógeno, -CN, alquilo C₁₋₆, arilo C₆₋₁₀, o -OR^{FF1} donde R^{FF1} representa alquilo C₁₋₆; y cada resto alquilo, alqueno y alquino puede ser lineal, ramificado o cíclico. Por ejemplo, R^{F1} y R^{F2} pueden representar independientemente alquilo C₁₋₂₀ o arilo C₆₋₁₀; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₆, arilo C₆₋₁₀, o -OR^{FF1} donde R^{FF1} representa alquilo C₁₋₆; y cada resto alquilo puede ser lineal, ramificado o cíclico. Preferentemente R^{F1} y R^{F2} representan independientemente alquilo C₁₋₆.

El monómero electrófilo (I) puede representar un monómero vinilpiridina que tiene la estructura

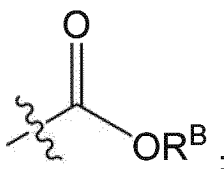


El monómero electrófilo (I) puede representar un monómero β-cetoacetileno en donde EWG₂ representa

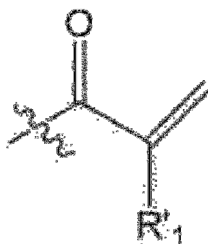


en donde R^E representa alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀, alquino C₂₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀, heteroalqueno C₂₋₂₀, heteroalquino C₂₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀ arilo C₆₋₁₀, arilo C₆₋₁₀, heteroarilo de 5 o 6 miembros o

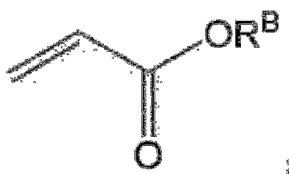
- heterociclo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con halógeno, -CN, alquilo C₁₋₆, arilo C₆₋₁₀, o -OR^{E1} donde R^{E1} representa alquilo C₁₋₆; y cada resto alquilo, alqueno y alquino puede ser lineal, ramificado o cíclico. Por ejemplo, R^E puede representar alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀, heteroalqueno C₂₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀, arilo C₆₋₁₀, o heteroarilo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₆, arilo C₆₋₁₀, o -OR^{E1} donde R^{E1} representa alquilo C₁₋₆; y cada resto alquilo y alqueno puede ser lineal, ramificado o cíclico. Preferentemente R^E representa un resto alquilo C₁₋₆ lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo C₆₋₁₀.
- El monómero electrófilo (I) puede representar un monómero acetileno éster en donde EWG₂ representa



- 10 en donde R^B representa alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀, alquino C₂₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀, heteroalqueno C₂₋₂₀, heteroalquino C₂₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀, arilo C₆₋₁₀, arilo C₆₋₁₀, heteroarilo de 5 o 6 miembros o heterociclo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con halógeno, -CN, alquilo C₁₋₆, arilo C₆₋₁₀, o -OR^{B1} donde R^{B1} representa alquilo C₁₋₆; y cada resto alquilo, alqueno y alquino puede ser lineal, ramificado o cíclico. Por ejemplo, R^B puede representar alquilo C₁₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀, arilo C₆₋₁₀, arilo C₆₋₁₀, heteroarilo de 5 o 6 miembros o heterociclo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₆, arilo C₆₋₁₀, o -OR^{B1} donde R^{B1} representa alquilo C₁₋₆; y cada resto alquilo puede ser lineal, ramificado o cíclico. Preferentemente R^B representa un resto alquilo C₁₋₆ lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo C₆₋₁₀.
- 15 Ventajosamente, cada sustituyente anterior R^B, R^C, R^D, R^E, R^{F1} y R^{F2} puede llevar además uno o más dobles enlaces aceptores Michael adicionales y/o dobles enlaces polimerizables radicalariamente. Por ejemplo, cada sustituyente anterior R^B, R^C, R^D, R^E, R^{F1} y R^{F2} puede llevar además uno o más grupos acrilato o metacrilato:

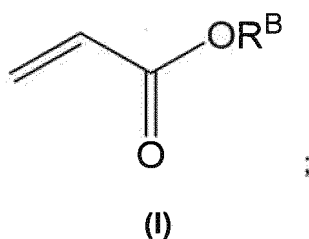


- 25 en donde R¹ representa H o metilo, preferentemente H. Más preferentemente, cada sustituyente R^B, R^C, R^D, R^E, R^{F1} y R^{F2} puede llevar además uno o más grupos acrilato o metacrilato, lo más preferentemente grupos acrilato.
- 30 Ventajosamente, el monómero electrófilo (I) puede ser un monómero éster acrilato, acrilonitrilo, acrilamida, maleimida, cianoacrilato, vinilsulfona, o cetona α,β-insaturada, como se definió anteriormente. Ventajosamente, el monómero electrófilo (I) puede ser un éster acrilato, como se definió anteriormente. Más ventajosamente, el monómero electrófilo (I) puede ser un éster acrilato que tiene la estructura:



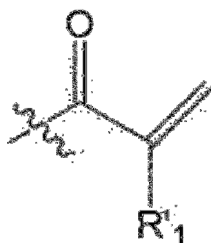
- 35 en donde R^B es como se definió anteriormente.
Por tanto, se proporciona un proceso de polimerización de curado doble que comprende las etapas de:

- 40 (i) reaccionar un monómero electrófilo que tiene la estructura (I):



en donde:

- 5 en donde R^B representa alquilo C_{1-20} , alquenilo C_{2-20} , alquinilo C_{2-20} , heteroalquilo C_{1-20} , heteroalquenilo C_{2-20} , heteroalquinilo C_{2-20} , aralquilo C_{7-20} , heteroalquil C_{1-20} arilo C_{6-10} , arilo C_{6-10} , heteroarilo de 5 o 6 miembros o heterociclo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con halógeno, -CN, alquilo C_{1-6} , arilo C_{6-10} , o $-OR^{B1}$ donde R^{B1} representa alquilo C_{1-6} ; y cada resto alquilo, alquenilo y alquinilo puede ser lineal, ramificado o cíclico; y en donde R^B contiene uno o más dobles enlaces aceptores Michael adicionales y/o dobles enlaces polimerizables radicalariamente, por ejemplo uno o más grupos acrílico o metacrílico:

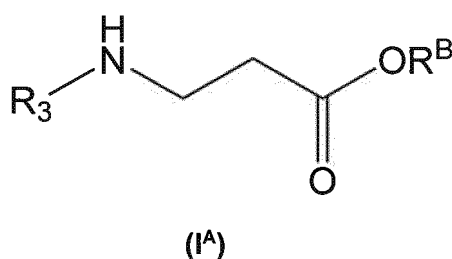


- 15 en donde R^1 representa H o metilo, preferentemente H; más preferentemente, R^B tiene opcionalmente uno o más grupos acrílico o metacrílico, lo más preferentemente grupos acrílico;

con un monómero nucleófilo, R_3-NH_2 , que lleva un grupo funcional amina primaria en donde R_3 representa el radical monómero nucleófilo;

- 20 en donde los dobles enlaces aceptores Michael del monómero electrófilo están en exceso estequiométrico relativo a los grupos funcionales amina primaria del monómero nucleófilo;

25 formando así un aducto Michael amina secundaria (I^A) o (II^A) que tiene la estructura:



- 30 (ii) someter el producto obtenido en la etapa i) a una fuente luminosa adecuada para efectuar fotopolimerización de dobles enlaces aceptores Michael sin reaccionar residuales y/o dobles enlaces polimerizables radicalariamente; y

(iii) permitir que los grupos funcionales amina secundaria aducto Michael experimenten adición Michael adicional con dobles enlaces aceptores Michael sin reaccionar residuales.

- 35 Por ejemplo, R^B puede representar alquilo C_{1-20} , heteroalquilo C_{1-20} , aralquilo C_{7-20} , heteroalquil C_{1-20} arilo C_{6-10} , arilo C_{6-10} , heteroarilo de 5 o 6 miembros o heterociclo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C_{1-6} , arilo C_{6-10} , o $-OR^{B1}$ donde R^{B1} representa alquilo C_{1-6} ; y cada resto alquilo puede ser lineal, ramificado o cíclico. Preferentemente R^B representa un resto alquilo C_{1-6} lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo C_{6-10} . El monómero acrílico puede ser cualquier resina acrílica conocida en la técnica. Por ejemplo, el monómero electrófilo puede ser un monómero acrílico, poliéster acrílico, uretano acrílico, epoxi acrílico, o silicón acrílico. Tales resinas acrílicas están disponibles comercialmente, por ejemplo en Sartomer, o Allnex.

40 Como ejemplos de monómeros acrílicos, podemos mencionar:

✓ Monómeros acrilato monofuncionales

- acrilato de terc-butilciclohexanol (TBCHA) SR217®
- 5 - acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo (EOEOEA) SR256®
- acrilato de alquilo C16/C18 SR257C®
- acrilato de tetrahidrofurfurilo (THFA) SR285®
- acrilato de alquilo C12 (acrilato de laurilo) SR335®
- acrilato C12/C14 SR336®
- 10 - acrilato de 2-fenoxietilo (2-PEA) SR339C®
- acrilato de isodecilo (IDA) SR395®
- acrilato de fenilo etoxilado 4 (P4EOA) SR410®
- acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexanol (TMCHA) SR420®
- acrilato de isooctilo (IOA) SR440®
- 15 - acrilato de octildecilo (ODA) SR484®
- acrilato de tridecilo (TDA) SR489®
- acrilato de policaprolactona (CAPA) SR495B®
- acrilato de nonilfenol etoxilado 4 (NP4EOA) SR504D®
- acrilato de isobornilo (IBOA) SR506D®
- 20 - acrilato de trimetilolpropano formal cíclico (CTFA) SR531®
- diacrilato de hexanodiol etoxilado (5) (HD5EODA) SR561®
- acrilato de alquilo C18 (acrilato de estearilo) SR586®
- acrilato de alquilo C18/C22 (acrilato de behenilo) SR587®

25 ✓ Monómeros acrilato difuncionales

- diacrilato de 1,6-hexanodiol (HDDA) SR238®
- diacrilato de polietilenglicol (200) (PEG200DA) SR259®
- diacrilato de tetraetilenglicol (TTEGDA) SR268G®
- 30 - diacrilato de trietilenglicol (TIEGDA) SR272®
- diacrilato de tripropilenglicol (TPGDA) SR306®
- diacrilato de polibutadieno (PBDDA) SR307®
- diacrilato de 3-metil 1,5-pentanodiol (MPDA) SR341®
- diacrilato de polietilenglicol (400) (PEG400DA) SR344®
- 35 - diacrilato de bisfenol A etoxilado 3 (BPA3EODA) SR349®
- diacrilato de dipropilenglicol (DPGDA) SR508®
- diacrilato de 1,10-decanodiol (DDDA) SR595®
- diacrilato de bisfenol A etoxilado 4 (BPA4EODA) SR601E®
- diacrilato de bisfenol A etoxilado 10 (BPA10EODA) SR602®
- 40 - diacrilato de esterdiol (EDDA) SR606A®
- diacrilato de polietilenglicol 600 (PEG600DA) SR610®
- diacrilato alcoxilado SR802®
- diacrilato de triciclododecanodimetanol (TCDDMDA) SR833S®
- diacrilato de neopentilglicol propoxilado 2 (PONPGDA) SR9003®

45

✓ Monómeros acrilato trifuncionales

- triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) SR351®
- isocianurato triacrilato de tris(2-hidroxi)etilo (THEICTA) SR368®
- 50 - triacrilato de pentaeritritol (PETIA) SR444D®
- triacrilato de trimetilolpropano etoxilado 3 (TMP3EOTA) SR415®
- triacrilato de trimetilolpropano propoxilado 3 (TMP3POTA) SR492®
- triacrilato de trimetilolpropano etoxilado 6 (TMP6EOTA) SR499®
- triacrilato de trimetilolpropano etoxilado 9 (TMP9EOTA) SR502®
- 55 - triacrilato de glicerilo propoxilado 3 (GPTA) SR9020®
- triacrilato de trimetilolpropano etoxilado 15 (TMP15EOTA) SR9035®
- triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) SR351®
- triacrilato de glicerilo etoxilado 12 (G12EOTA) SR9046®
- triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (20) (TMP20EOTA)

60

✓ Monómeros acrilato tetrafuncionales

- tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado 4 (PETTA) SR494®
- 65 - tetraacrilato de di-trimetilolpropano (Di TMPTTA) SR355®

✓ Monómeros acrilato mayores (funcionalidad >4)

- pentaacrilato de dipentaeritritol (Di PEPA) SR399®

5 Como ejemplos de monómeros poliéster acrilatos, podemos mencionar: monómeros poliéster acrilato monofuncionales, monómeros poliéster acrilato difuncionales (tales como, CN2036®, CN2203®, CN2267®, CN2505®, CN2609®, CN2610®), monómeros poliéster acrilato trifuncionales tales como CN2634®, monómeros poliéster acrilato tetrafuncionales tales como CN203®, CN2555®, CN2560®, CN2295®, CN2303®, CN2305®, CN2562®, CN291®, CN293®.

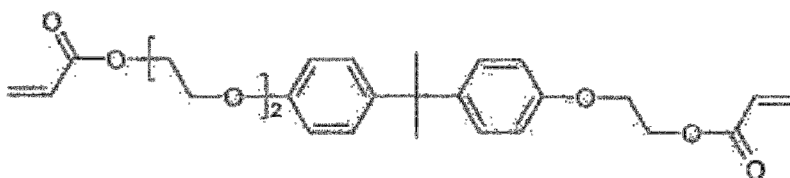
15 Como ejemplos de monómeros uretano acrilato, podemos mencionar: monómeros uretano acrilato monofuncionales; monómeros uretano acrilato difuncionales tales como CN9001®, CN9002®, CN910A70®, CN9167®, CN9170A86®, CN9200®, CN963B80®, CN964A85®, CN965®, CN966H90®, CN9761®, CN9761A75®, CN981®, CN991®, CN996®; monómeros uretano acrilato trifuncionales tales como CN9245S®, CN9250A75®, CN9260D75®, CN970A60®, CN998B80®; monómeros uretano acrilato tetrafuncionales tales como CN9165A®, CN925®, CN9276®; monómeros uretano acrilatos mayores (funcionalidad >4) tales como CN9210®, CN9215®, CN9400®.

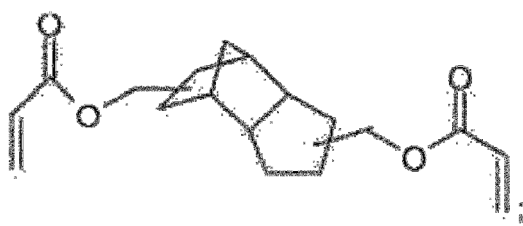
20 Como ejemplos de monómeros epoxi acrilato, podemos mencionar: monómeros epoxi acrilato monofuncionales tales como CN131B®, CN152®; monómeros epoxi acrilato difuncionales tales como CN UVE150/80®, CN UVE151M®, CN104®, CN104A60®, CN104A80®, CN104B80®, CN104D80®, CN109®, CN110®, CN116®, CN132®, CN164®, CN186®, CN2003EU®; monómeros epoxi acrilato trifuncionales tales como CN112C60®, CN113D70®, CN122A80®, CN127®; monómeros epoxi acrilato tetrafuncionales; monómeros epoxi acrilato mayores (funcionalidad >4) tales como CN111®.

25 Como ejemplos de monómeros silicona acrilatos, podemos mencionar monómeros silicona acrilato difuncionales tales como CN9800®.

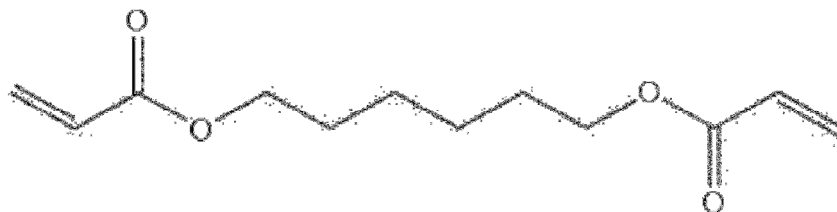
30 Por ejemplo, el monómero electrófilo puede ser acrilato de terc-butilciclohexanol (TBCHA), acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo (EOEOEA), acrilato de alquilo C16/C18, acrilato de tetrahydrofurilo (THFA), acrilato de alquilo C12 (acrilato de laurilo), acrilato C12/C14, acrilato de 2-fenoxietilo (2-PEA), acrilato de isodecilo (IDA), acrilato de fenilo etoxilado 4 (P4EOA), acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexanol (TMCHA), acrilato de isooctilo (IOA), acrilato de octildecilo (ODA), acrilato de tridecilo (TDA), acrilato de policaprolactona (CAPA), acrilato de nonilfenol etoxilado 4 (NP4EOA), acrilato de isobornilo (IBOA), acrilato de trimetilolpropano formal cíclico (CTFA), diacrilato de hexanodiol etoxilado (5) (HD5EODA), acrilato de alquilo C18 (acrilato de estearilo), acrilato de alquilo C18/C22 (acrilato de behenilo), diacrilato de 1,6-hexanodiol (HDDA), diacrilato de polietilenglicol (200) (PEG200DA), diacrilato de tetraetilenglicol (TTEGDA), diacrilato de trietilenglicol (TIEGDA), diacrilato de tripropilenglicol (TPGDA), diacrilato de polibutadieno (PBDDA), diacrilato de 3-metil 1,5-pentanodiol (MPDA), diacrilato de polietilenglicol (400) (PEG400DA), diacrilato de bisfenol A etoxilado 3 (BPA3EODA), diacrilato de dipropilenglicol (DPGDA), diacrilato de 1,10-decanodiol (DDDA), diacrilato de bisfenol A etoxilado 4 (BPA4EODA), diacrilato de bisfenol A etoxilado 10 (BPA10EODA), diacrilato de esterdiol (EDDA), diacrilato de polietilenglicol 600 (PEG600DA), diacrilato alcoxilado, diacrilato de triciclodecandimetanol (TCDDMDA), diacrilato de neopentilglicol propoxilado 2 (PONPGDA), triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), isocianurato triacrilato de tris(2-hidroxietilo) (THEICTA), triacrilato de pentaeritritol (PETIA), triacrilato de trimetilolpropano etoxilado 3 (TMP3EOTA), triacrilato de trimetilolpropano propoxilado 3 (TMP3POTA), triacrilato de trimetilolpropano etoxilado 6 (TMP6EOTA), triacrilato de trimetilolpropano etoxilado 9 (TMP9EOTA), triacrilato de glicerilo propoxilado 3 (GPTA), triacrilato de trimetilolpropano etoxilado 15 (TMP15EOTA), triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), triacrilato de glicerilo etoxilado 12 (G12EOTA), triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (20) (TMP20EOTA), tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado 4 (PETTA), tetraacrilato de di-trimetilolpropano (Di TMPTTA), pentaacrilato de dipentaeritritol (Di PEPA),

50





o

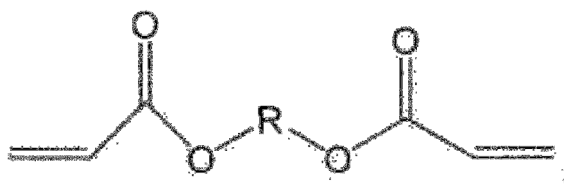


5

Ventajosamente, el monómero electrófilo contiene un doble enlace aceptor Michael, y el monómero nucleófilo contiene un grupo funcional amina primaria.

10 Ventajosamente, el monómero electrófilo contiene dos dobles enlaces aceptores Michael, y el monómero nucleófilo contiene dos grupos funcionales amina primaria.

Ventajosamente, el monómero electrófilo puede tener la estructura:



15

en donde R representa alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀, alquino C₂₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀, heteroalqueno C₂₋₂₀, heteroalquino C₂₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀, heteroalquil C₁₋₂₀ arilo C₆₋₁₀, arilo C₆₋₁₀, heteroarilo de 5 o 6 miembros o heterociclo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con halógeno, -CN, alquilo C₁₋₆, arilo C₆₋₁₀, -OR^A donde R^A representa alquilo C₁₋₆; y cada resto alquilo, alqueno y alquino puede ser lineal, ramificado o cíclico. Por ejemplo, R puede representar alquilo C₁₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀, heteroalquil C₁₋₂₀ arilo C₆₋₁₀ o arilo C₆₋₁₀; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₆, arilo C₆₋₁₀, -OR^A donde R^A representa alquilo C₁₋₆; y cada resto alquilo puede ser lineal, ramificado o cíclico. Ventajosamente, este monómero electrófilo puede reaccionar con una diamina en la etapa (i) del método de la invención.

20

25

Monómero nucleófilo

El monómero nucleófilo R₃-NH₂ puede ser cualquier compuesto que lleva un grupo funcional amina primaria. Preferentemente, el monómero nucleófilo puede no contener grupos funcionales que pueden ser más reactivos hacia los dobles enlaces aceptores Michael presentes en el monómero electrófilo que aminas primarias, para no competir con la reacción Aza-Michael. Así pues, el monómero nucleófilo puede contener grupos funcionales -OH o -SH que son menos reactivos que grupos funcionales amina primaria hacia adición Michael.

30

Ventajosamente, R₃ representa alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀, alquino C₂₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀, heteroalqueno C₂₋₂₀, heteroalquino C₂₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀, arilo C₆₋₁₀, heteroarilo de 5 o 6 miembros, o heterociclo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con -NH₂, halógeno, -CN, alquilo C₁₋₆, -C(=O)OR^{3A} donde R^{3A} representa alquilo C₁₋₆ o arilo C₆₋₁₀, o -OR^{3B} donde R^{3B} representa H, alquilo C₁₋₆ o arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido además con -NH₂; y cada resto alquilo, alqueno y alquino puede ser lineal, ramificado o cíclico. Por ejemplo, R₃ puede representar alquilo C₁₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀ o arilo C₆₋₁₀; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con -NH₂, alquilo C₁₋₆, -C(=O)OR^{3A} donde R^{3A} representa alquilo C₁₋₆ o arilo C₆₋₁₀, o -OR^{3B} donde R^{3B} representa H, alquilo C₁₋₆ o arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido además con -NH₂; y cada resto alquilo puede ser lineal, ramificado o cíclico. El monómero nucleófilo R₃-NH₂ puede ser una amina primaria alifática o cicloalifática, tal como:

35

40

- 45
- aminas monofuncionales: por ejemplo, hexilamina, dietilaminopropilamina, 1,3-Dimetilamilamina, Etanolamina, Isobutilamina, Tiramina;
 - aminas difuncionales: por ejemplo, 1,2-diaminoetano NH₂-(CH₂)₂-NH₂, 1,4-diaminobutano NH₂-(CH₂)₄-NH₂,

1,6-diaminohexano NH₂-(CH₂)₆-NH₂, 1,8-diaminooctano NH₂-(CH₂)₈-NH₂, 1,12-diaminododecano NH₂-(CH₂)₁₂-NH₂, 1,16-diaminohexadecano NH₂-(CH₂)₁₆-NH₂, isoforonadiamina (IPDA), 3,3'-Dimetil-4,4'-diaminodiclohexilmetano, Neopentanodiamina, 3,3'-Diamino-N-metildipropilamina, 1,3-Ciclohexanobis(metilamina), 1,2-Diaminociclohexano, 2,2-Bis(aminoetoxi)propano, 1,5-Diamino-2-metilpentano, 4,4'-Metilbis(ciclohexilamina),
 5 4,4'-Metilbis(2,6-dietilanilina), 3,3'-Metilendianilina, 4,4'-(1,4-Fenilendiisopropilideno)bisanilina, 4,4'-(1,3-Fenilendioxi)dianilina, Poli(1,4-butanodiol)bis(4-aminobenzoato), 2,4,6-Trimetil-m-fenilendiamina;
 - aminas trifuncionales: por ejemplo, tris(2-aminoetil)amina N[(CH₂)₂-NH₂]₃

El monómero nucleófilo R₃-NH₂ puede ser una amina primaria aromática, tal como: Ar-CH₂-NH₂, NH₂-Ar-NH₂, NH₂-CH₂-Ar-CH₂-NH₂, -NH₂-Ar-CH₂-NH₂, Ar-CH₂-NH-(CH₂)₂-NH₂, NH₂-Ar-Ar-NH₂ o NH₂-Ar-O-Ar-NH₂, en donde Ar representa un resto fenilo opcionalmente sustituido. Por ejemplo, el monómero nucleófilo R₃-NH₂ puede ser una amina primaria aromática, tal como:

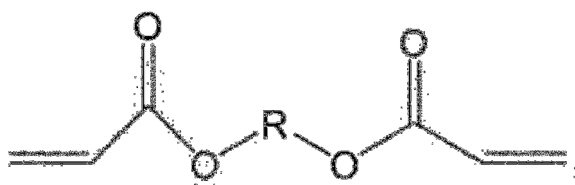
- aminas aromáticas monofuncionales: por ejemplo, bencilamina (Ph-CH₂-NH₂), anilina (Ph-NH₂), toluenoamina, disulfuro de 2-Aminofenilo, disulfuro de 4-Aminofenilo;
 - aminas aromáticas difuncionales: por ejemplo, 1,2-benzenodiamina (NH₂-Ph-NH₂), 1,3-benzenodiamina (NH₂-Ph-NH₂), 1,4-benzenodiamina (NH₂-Ph-NH₂), 1,2-benzenodimetanamina (NH₂-CH₂-Ph-CH₂-NH₂), 1,3-benzenodimetanamina (NH₂-CH₂-Ph-CH₂-NH₂), 1,4-benzenodimetanamina (NH₂-CH₂-Ph-CH₂-NH₂), 2-aminobencilamina (NH₂-Ph-CH₂-NH₂), bifenildiamina (NH₂-Ph-Ar-NH₂), 4,4'-oxidianilina (NH₂-Ph-O-Ph-NH₂), -4,4'-(1,1'-Bifenil-4,4'-diildioxi)dianilina, 3,4-Diaminobenzofenona, 4,4'-Diaminobenzofenona, 4,4'-Diaminooctafluorobifenilo, 2,4-Diaminotolueno, 4,4'-(Hexafluoroisopropilideno)dianilina, 4,4'-(4,4'-Isopropilidendifenil-1,1'-diildioxi)dianilina; o
 - aminas aromáticas mayores (funcionalidad >3): por ejemplo, 1,2,4,5-benzenotetracarboxamida.

El monómero nucleófilo R₃-NH₂ también puede ser un amino éter compuesto, tal como: 4,9-Dioxadodecano-1,12-diamina, 4,7,10-Trioxatridecano-1,13-diamina, 2,2'-(Etilendioxi)bis(etilamina), Poli(etilenglicol)bis(amina), Polieteramina D 230, Polieteramina D 400, Polieteramina D 2000 o Polieteramina T 403, todo disponible comercialmente en BASF.

El monómero nucleófilo R₃-NH₂ también puede ser un aminoácido, un aminoalcohol (por ejemplo, etanolamina) o un aminofosfato.

Ventajosamente, el monómero nucleófilo puede ser 1-hexilamina o 1,5-diaminopentano, preferentemente 1,5-diaminopentano.

Ventajosamente, el monómero electrófilo contiene dos dobles enlaces aceptores Michael, y el monómero nucleófilo contiene dos grupos funcionales amina primaria, en donde el monómero electrófilo puede tener la estructura:



en donde R representa alquilo C₁₋₂₀, alquenilo C₂₋₂₀, alquinilo C₂₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀, heteroalquenilo C₂₋₂₀, heteroalquinilo C₂₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀, heteroalquil C₁₋₂₀ arilo C₆₋₁₀, arilo C₆₋₁₀, heteroarilo de 5 o 6 miembros o heterociclo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con halógeno, -CN, alquilo C₁₋₆, arilo C₆₋₁₀, -OR^A donde R^A representa alquilo C₁₋₆; y cada resto alquilo, alquenilo y alquinilo puede ser lineal, ramificado o cíclico;

y el monómero nucleófilo tiene la estructura NH₂R'NH₂, en donde R' representa alquilo C₁₋₂₀, alquenilo C₂₋₂₀, alquinilo C₂₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀, heteroalquenilo C₂₋₂₀, heteroalquinilo C₂₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀, arilo C₆₋₁₀, o heteroarilo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con halógeno, -CN, alquilo C₁₋₆, -OR^A donde R^A representa alquilo C₁₋₆; y cada resto alquilo, alquenilo y alquinilo puede ser lineal, ramificado o cíclico.

Por ejemplo R puede representar alquilo C₁₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀, heteroalquil C₁₋₂₀ arilo C₆₋₁₀ o arilo C₆₋₁₀; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₆, arilo C₆₋₁₀, -OR^A donde R^A representa alquilo C₁₋₆; y cada resto alquilo puede ser lineal, ramificado o cíclico;

y R' puede representar alquilo C₁₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀ o arilo C₆₋₁₀; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₆, -OR^A donde R^A representa alquilo C₁₋₆; y cada resto alquilo puede ser lineal, ramificado o cíclico.

Ventajosamente, en la mezcla de reacción de polimerización inicial (etapa (i)), la relación (dobles enlaces aceptores Michael del monómero electrófilo)/(grupos funcionales amina primaria del monómero nucleófilo) puede variar de 1,1/1 a 100/1, más preferentemente la relación puede ser 1,5/1 a 20/1; lo más preferentemente la relación puede ser

2/1 a 10/1. Ventajosamente, la fuente luminosa usada en la etapa ii) puede ser una fuente luminosa UV o visible, tal como LED, lámpara de arco, lámpara incandescente o luz natural. Tal como se ha tratado anteriormente, ventajosamente, la etapa irradiación ii) se realiza cuando la etapa i) está sustancialmente completa.

Ventajosamente, la etapa ii) se realiza en presencia de un fotoiniciador. Puede usarse cualquier fotoiniciador usado convencionalmente en la técnica. Por ejemplo, el fotoiniciador puede seleccionarse entre:

o fotoiniciadores de radicales libres tipo I

■ de la familia de acetofenonas, alcoxiacetofenonas y derivados, tales como 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona y 2,2-dietil-2-fenilacetofenona;

■ de la familia de hidroxiacetofenonas y derivados, tales como 2,2-dimetil-2-hidroxiacetofenona, 1-hidroxiciclohexilfenil etona, 2-hidroxi-4'-(2-hidroxietoxi)-2-metil-propiofenona y 2-hidroxi-4'-(2-hidroxipropoxi)-2-metil-propiofenona;

■ de la familia de alquilaminoacetofenonas y derivados, tales como 2-metil-4'-(metiltio)-2-morfolino-propiofenona, 2-bencil-2-(dimetilamino)-4-morfolino-butirofenona y 2-(4-(metilbencil)-2-(dimetilamino)-4-morfolino-butirofenona);

■ de la familia de benzoína éteres y derivados, tales como benzoína bencil, metil e isopropil éteres;

■ de la familia de óxidos de fosfina y derivados, tales como óxido de difenil-(2,4,6-trimetilbenzoi)fosfina (TPO), óxido de etil-(2,4,6-trimetilbenzoi)fenilfosfina (TPO-L) y óxido de bis-(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilfenilfosfina (BAPO);

o fotoiniciadores de radicales libres tipo II

■ de la familia de benzofenonas y derivados, tales como 4-fenilbenzofenona, 4-(4'-metilfeniltio)benzofenona, 1-[4-[(4-benzoi)fenil]tio]fenil]-2-metil-2-[(4-metilfenil)sulfonil]-1-propanona;

■ de la familia de tioxantonas y derivados, tales como isopropiltioxantona (ITX), 2,4-dietiltioxantona, 2,4-dimetiltioxantona, 2-clorotioxantona y 1-cloro-4-isopropiltioxantona;

■ de la familia de quinonas y derivados, tales como antraquinonas incluyendo 2-etilantraquinona y alcanforquinonas;

■ de la familia de ésteres formiato de benzoílo y derivados, tales como metilbenzoilformiato;

■ de la familia de metalocenos y derivados, tales como ferroceno, titanio bis(eta 5-2,4-ciclopentadien-1-il)-bis(2,6-difluoro)-3-(1H-pirrol-1-il)-fenil) y hierro (cumeno)ciclopentadienilo hexafluorofosfato;

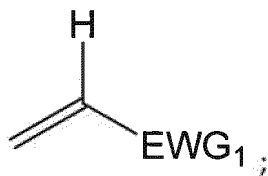
■ de la familia de dibencilidenocetonas y derivados, tales como p-dimetilaminocetona;

■ de la familia de cumarinas y derivados, tales como 5-metoxicumarina, 7-metoxicumarina, 7-dietilaminocumarina y N-fenilglicincumarina;

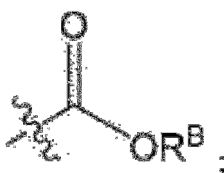
o fotoiniciadores de la familia de colorantes tales como triazinas y derivados, fluoronas y derivados, cianinas y derivados, safraninas y derivados, 4,5,6,7-tetracloro-3',6'-dihidroxi-2',4',5',7'-tetrayodo-3H-espiro[isobenzofuran-1,9'-xanten]-3-ona, pirilio o tiopirilio y derivados, tiazinas y derivados, flavinas y derivados, pironinas y derivados, oxazinas y derivados, rodaminas y derivados;

o una mezcla de al menos dos de los fotoiniciadores anteriores.

Ventajosamente, el método según este primer aspecto de la invención puede realizarse en ausencia de catalizador y el monómero electrófilo tiene la estructura:

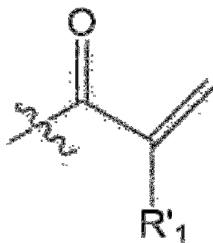


en donde EWG₁ representa



en donde R^B representa alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀, alquino C₂₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀, heteroalqueno C₂₋₂₀, heteroalquino C₂₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀, heteroalquil C₁₋₂₀ arilo C₆₋₁₀, arilo C₆₋₁₀, heteroarilo de 5 o 6 miembros o heterociclo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con halógeno, -CN, alquilo C₁₋₆, arilo C₆₋₁₀, o -OR^{B1} donde R^{B1} representa alquilo C₁₋₆; y cada resto alquilo, alqueno y alquino

- puede ser lineal, ramificado o cíclico; preferentemente, R^B puede representar alquilo C_{1-20} , heteroalquilo C_{1-20} , aralquilo C_{7-20} , heteroalquil C_{1-20} arilo C_{6-10} , arilo C_{6-10} , heteroarilo de 5 o 6 miembros o heterociclo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C_{1-6} , arilo C_{6-10} , o $-OR^{B1}$ donde R^{B1} representa alquilo C_{1-6} ; y cada resto alquilo puede ser lineal, ramificado o cíclico; más preferentemente R^B representa un resto alquilo C_{1-6} lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo C_{6-10} ; en donde R^B puede llevar además uno o más grupos acilo o metacrilato:



- 10 en donde $R'1$ representa H o metilo, preferentemente H; más preferentemente R^B puede llevar además uno o más grupos acrilato o metacrilato, lo más preferentemente grupos acrilato.

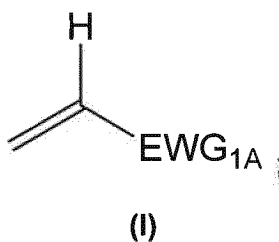
Ventajosamente, los monómeros electrófilo y nucleófilo son líquidos a temperatura ambiente, así que el proceso se realiza a temperatura ambiente en ausencia de disolvente. Esta variante sin disolvente es particularmente ventajosa ya que responde a demandas crecientes para procesos ecológicos y rentables.

15 Si uno del monómero electrófilo o nucleófilo es sólido a temperatura ambiente puede usarse disolvente en el proceso. Puede usarse cualquier disolvente usado convencionalmente en química polimérica. Disolventes típicos para la reacción Aza-Michael incluyen metanol, etanol, cresol, m-cresol, dietil éter, tetrahidrofurano, benceno, xileno, dioxano, agua, trifluoroetanol (TFE), alcohol hexafluoroisopropílico (HFIP), acetonitrilo, 1,2-Dicloroetano, diclorometano, poli(etilenglicol), Dimetilformamida, hexafluorofosfato de 1-Butil-3-metilimidazolio, tetrafluoroborato de 20 1-Butil-3-metilimidazolio, 2-propanol (iPrOH) \pm 2H₂O, bromuro de tetra-n-butilamonio, dimetilsulfóxido, ácido acético, Dimetilacetamida, mezclas de dos o más de estos disolventes.

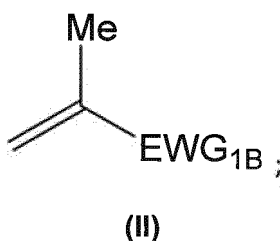
Ventajosamente, la etapa iii) se realiza sin energía adicional o etapa de procesamiento distinta de dejar transcurrir la reacción de adición aza- Michael secundaria a temperatura ambiente, permitiendo así consolidar espontáneamente el producto polimérico.

En un segundo aspecto, también se describe en este documento un proceso de polimerización de cura doble para preparar redes poliméricas interpenetradas ("IPN"), que comprende las etapas de:

- 30 i) proporcionar una mezcla que comprende:
- un monómero electrófilo (I) que tiene la estructura:



- 35 - un monómero electrófilo (II) que tiene la estructura:

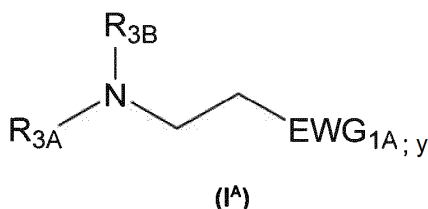


- 40 en donde EWG_{1A} y EWG_{1B} representa independientemente un grupo retirador electrónico que contiene opcionalmente uno o más dobles enlaces aceptores Michael adicionales y/o dobles enlaces polimerizables

radicalariamente;

- un monómero nucleófilo, $R_{3A}\text{-NH-R}_{3B}$, que lleva un grupo funcional amina primaria o secundaria en donde R^{3A} representa alquilo C_{1-20} , alquenilo C_{2-20} , alquinilo C_{2-20} , heteroalquilo C_{1-20} , heteroalquenilo C_{2-20} , heteroalquinilo C_{2-20} , aralquilo C_{7-20} , arilo C_{6-10} , o heteroarilo de 5 o 6 miembros; R^{3B} representa H, alquilo C_{1-20} , alquenilo C_{2-20} , alquinilo C_{2-20} , heteroalquilo C_{1-20} , heteroalquenilo C_{2-20} , heteroalquinilo C_{2-20} , aralquilo C_{7-20} , arilo C_{6-10} , o heteroarilo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con -NH_2 , halógeno, -CN , alquilo C_{1-6} , -C(=O)OR^{2A} donde R^{2A} representa alquilo C_{1-6} o arilo C_{6-10} , o -OR^{2B} donde R^{2B} representa H, alquilo C_{1-6} o arilo C_{6-10} opcionalmente sustituido además con -NH_2 ; y cada resto alquilo, alquenilo y alquinilo puede ser lineal, ramificado o cíclico; en donde los dobles enlaces aceptores Michael del monómero electrófilo (I) están en cantidad estequiométrica relativa a los grupos funcionales amina primaria del monómero nucleófilo; y en donde el monómero electrófilo (II) es no reactivo hacia adición Michael del monómero nucleófilo;

(ii) permitir que el monómero nucleófilo experimente adición Michael con el monómero electrófilo (I) en condiciones adecuadas formando así un primer aducto Michael (I^A) que tiene la estructura:



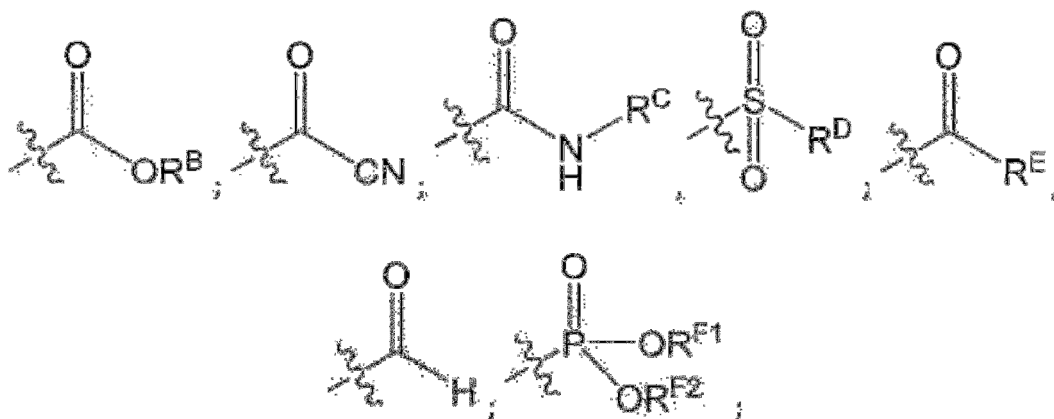
(iii) someter el producto obtenido en la etapa ii) a una fuente luminosa adecuada para efectuar fotopolimerización de monómero (II), formando así una red polimérica interpenetrada.

Todas las realizaciones descritas anteriormente para el primer aspecto de la invención, con respecto a:

- los grupos electrorretiradores;
- la presencia de dobles enlaces aceptores Michael adicionales opcionales y/o dobles enlaces polimerizables radicalariamente en grupos electrorretiradores EWG_1 ;
- los monómeros acrilato que pueden usarse
- las aminas primarias que pueden usarse como monómero nucleófilo;
- realizaciones donde el monómero electrófilo contiene un doble enlace aceptor Michael, y el monómero nucleófilo contiene un grupo funcional amina
- realizaciones donde el monómero electrófilo contiene dos dobles enlaces aceptores Michael, y el monómero nucleófilo contiene dos grupos funcionales amina
- el tipo de fuente luminosa que puede usarse
- el tipo de fotoiniciador que puede usarse
- la presencia opcional de catalizador, y el tipo de catalizador que puede usarse
- la temperatura de trabajo (temperatura ambiente)
- el uso opcional de disolvente, por ejemplo cuando uno del monómero electrófilo o amina es sólido temperatura ambiente

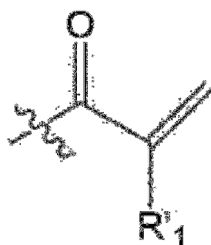
son aplicables haciendo cambios necesarios a este segundo aspecto de la divulgación, y no se repiten aquí por brevedad.

Ventajosamente, EWG_1 y EWG_2 independientemente pueden representar:



en donde R^B , R^C , R^D , R^E , R^{F1} y R^{F2} son como se definen en la reivindicación 2;
 en donde cada sustituyente R^B , R^C , R^D , R^E , R^{F1} y R^{F2} puede llevar además uno o más grupos acrílo o metacrilo:

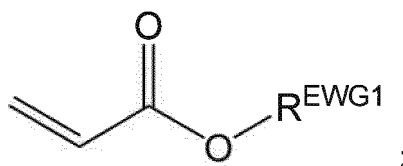
5



en donde R^1 representa H o metilo, preferentemente H; más preferentemente cada sustituyente R^B , R^C , R^D , R^E , R^{F1} y R^{F2} puede llevar además uno o más grupos acrilato o metacrilato, lo más preferentemente grupos acrilato.

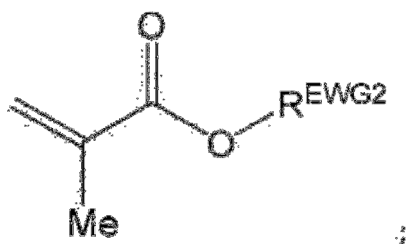
10

Ventajosamente, el monómero electrófilo (I) puede ser un monómero acrilato que tiene la estructura:



15

y el monómero electrófilo (II) es un monómero metacrilato que tiene la estructura:



20

en donde R^{EWG1} y R^{EWG2} independientemente representan alquilo C_{1-20} , alquenilo C_{2-20} , alquinilo C_{2-20} , heteroalquilo C_{1-20} , heteroalquenilo C_{2-20} , heteroalquinilo C_{2-20} , aralquilo C_{7-20} , heteroalquil C_{1-20} arilo C_{6-10} , arilo C_{6-10} , heteroarilo de 5 o 6 miembros o heterociclo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con halógeno, -CN, alquilo C_{1-6} , arilo C_{6-10} , -OR^{2A} donde R^{2A} representa alquilo C_{1-6} ; y cada resto alquilo, alquenilo y alquinilo puede ser lineal, ramificado o cíclico; en donde R^{EWG1} puede llevar además uno o más grupos acrilato y R^{EWG2} puede llevar además uno o más grupos metacrilato.

25

El monómero metacrilato (II) puede ser cualquier monómero metacrilato adecuado usado habitualmente en la técnica. Por ejemplo, el monómero metacrilato (II) puede ser un monómero metacrilato, un monómero uretano metacrilato, o un monómero epoxi metacrilato. Tales resinas metacrilato están disponibles comercialmente, por ejemplo en Sartomer, o Allnex (con nombre comercial Ebecryl®).

30

Como ejemplos de monómeros metacrilato, podemos mencionar:

✓ *Monómeros metacrilato monofuncionales tales como*

- 5 - metacrilato de tetrahidrofurfurilo (THFMA) SR03H®
- metacrilato de metilo (MMA)
- metacrilato de terc-butilciclohexanol (TBCHMA) SR218®
- metacrilato de isodecilo (IDMA) SR242®
- metacrilato de alquilo C12 (metacrilato de laurilo) SR313A®
- 10 - metacrilato de alquilo C12/C14 SR313E®
- metacrilato de alquilo C12/C15 SR314®
- metacrilato de alquilo C16/C18 SR324®
- metacrilato de 2-fenoxietil (2-PEMA) SR340®
- metacrilato de fenilo etoxilado 4 (P4EOMA) SR411®
- metacrilato de 3,3,5-trimetil-ciclohexanol (TMCHMA) SR421A®
- 15 - metacrilato de isotridecilo (ITDMA) SR493®
- metacrilato de metoxipolietilenglicol (350) (MPEG350MA) SR550®
- metacrilato C22 etoxilado 25 (Etoxilated Behenil MA) SR567P®
- metacrilato de polipropilenglicol (PPGMA) SR604®
- metacrilato de etiltriglicol (ETMA) SR730®

20

✓ *Monómeros metacrilato difuncionales tales como*

- dimetacrilato de trietilenglicol (TIEGDMA) SR205H®
- 25 - dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA) SR206H®
- dimetacrilato de tetraetilenglicol (TTEGDMA) SR209®
- dimetacrilato de polietilenglicol (200) (PEG200DMA) SR210HH®
- 30 - dimetacrilato de 1,4-butanodiol (BDDMA) SR214®
- dimetacrilato de dietilenglicol (DEGDMA) SR231®
- 35 - dimetacrilato de 1,6-hexanodiol (HDDMA) SR239A®
- dimetacrilato de polietilenglicol (600) (PEG600DMA) SR252®
- dimetacrilato de 1,12-dodecanodiol (DDDDMA) SR262®
- 40 - dimetacrilato de 1,3-butilenglicol (BGDMA) SR297J®
- dimetacrilato de bisfenol A etoxilado 3 (BPA3EODMA) SR348C®
- 45 - dimetacrilato de bisfenol A etoxilado 2 (BPA2EODMA) SR348L®
- dimetacrilato de bisfenol A etoxilado 10 (BPA10EODMA) SR480®
- dimetacrilato de bisfenol A etoxilado 4 (BPA4EODMA) SR540®
- 50 - dimetacrilato de triciclodecandimetanol (TCDDMDMA) SR834®

✓ *Monómeros metacrilato trifuncionales tales como*

- 55 - trimetacrilato de trimetilopropano (TMPTMA)SR350D®

✓ *Monómeros metacrilato tetrafuncionales tales como*

- 60 - tetrametacrilato de pentaeritritol alcoxilado (PETTMA) SR596®

Como ejemplos de monómeros uretano metacrilato, podemos mencionar monómeros uretano metacrilato difuncionales tales como CN1963®.

Como ejemplos de monómeros epoxi metacrilato, podemos mencionar monómeros epoxi metacrilato difuncionales tales como CN159®.

- 65 El monómero nucleófilo R_{3A}-NH-R_{3B} puede ser cualquier compuesto que lleva un grupo funcional amina primaria o

- secundaria. Preferentemente, el monómero nucleófilo puede no contener grupos funcionales que pueden ser más reactivos hacia dobles enlaces aceptores Michael presentes en el monómero electrófilo que aminas primarias o secundarias, para no competir con la reacción Aza-Michael. Así pues, el monómero nucleófilo puede contener grupos funcionales -OH o -SH que son menos reactivos que grupos funcionales amina primaria o secundaria hacia adición Michael.
- 5 El monómero nucleófilo $R_{3A}\text{-NH-R}_{3B}$ puede ser cualquier amina primaria descrita anteriormente en relación a la invención.
- 10 El monómero nucleófilo $R_{3A}\text{-NH-R}_{3B}$ puede ser una amina secundaria alifática, cicloalifática o aromática. Los ejemplos incluyen: N,N'-Dimetil-1,6-hexanodiamina, N,N'-Dietil-2-buten-1,4-diamina, N,N'-Diisopropiletildiamina, N,N'-Diisopropil-1,3-propanodiamina, N,N'-Dimetil-1,3-propanodiamina, N,N'-Difenil-p-fenilendiamina, 1,4,8,12-Tetraazaciclopentadecano.
- 15 Realizaciones comunes a la invención y al segundo aspecto de la divulgación, descritas anteriormente: Ventajosamente, el método según la invención puede realizarse generalmente usando métodos convencionales para mezclar los componentes descritos anteriormente en un dispositivo mezclador adecuado tal como, pero sin limitación, tanques agitados, disolventes, homogeneizadores, microfluidizadores, extrusores, u otro equipo usado convencionalmente en el campo.
- 20 Cuando el método de la invención se usa en preparación de compuestos y/o artículos laminados, el proceso puede comprender además una etapa de añadir material/refuerzo diseñado para este fin usando métodos conocidos.
- 25 Ventajosamente, el método comprende además una etapa de impregnar refuerzos compuestos con el material obtenido en la etapa (i) en un molde, tal como molde de silicona, antes de la aplicación de la fuente luminosa.
- Ventajosamente, los refuerzos compuestos pueden ser cualquier refuerzo usado convencionalmente en la fabricación e implementación de materiales compuestos. Por ejemplo, los refuerzos compuestos pueden seleccionarse de:
- 30
- fibras de vidrio
 - fibras de carbono
- 35
- fibras de aramida (Kevlar®)
 - fibras de basalto
- 40
- fibras de sílice
 - fibras de carburo de silicio
- 45
- fibras poliméricas
 - fibras vegetales (cáñamo, lino...)
 - cargas minerales, metálicas u orgánicas (por ejemplo grava, arena, perlas de vidrio, polvo de carbonato, polvo de hidrato de alúmina, polvo de acero, polvo de aluminio, partículas poliméricas, óxido de titanio, alúmina, etc.)
- 50 Ventajosamente, los refuerzos compuestos pueden seleccionarse de fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de aramida, fibras de basalto, fibras de sílice, fibras poliméricas (tales como poliésteres, poli(p-fenileno-2,6 - benzobisoxazol), poliamidas alifáticas y aromáticas, polietileno, metacrilato de polimetilo, politetrafluoroetileno), fibras naturales (tal como fibras de ortiga, lino o cáñamo)...
- 55 Ventajosamente, los refuerzos compuestos pueden disponerse previamente en un molde, y después impregnarse con la composición obtenida en etapa(i), antes de aplicación de radiación luminosa (etapa (ii)).
- Alternativamente, los refuerzos compuestos pueden preimpregnarse con la composición obtenida en la etapa (i). Después, la mezcla puede depositarse/extenderse uniformemente sobre el molde, manualmente o usando un robot automatizado, en caso de producción en masa.
- 60 El proceso puede incluir además una etapa de añadir cualquier otro aditivo usado convencionalmente en el campo de resinas, materiales compuestos y aplicaciones. Ejemplos de aditivos adecuados incluyen:
- 65
- pigmentos, tales como pigmentos coloreados, pigmentos fluorescentes, pigmentos eléctricamente conductores, pigmentos magnéticamente protectores, polvos metálicos, pigmentos antiarañazos, colorantes orgánicos o sus mezclas;

- fotoestabilizadores tales como benzotriazoles u oxalanilides
- catalizadores reticuladores tales como dilaurato de dibutilestaño o decanoato de litio;
- 5 - aditivos de deslizamiento;
- desespumantes;
- 10 - emulsionadores, especialmente emulsionadores no iónicos tales como alcanoles y polioles alcoxilados, fenoles y alquilfenoles o emulsionadores aniónicos, tales como sales metálicas alcalinas o sales amónicas de ácidos alcanocarboxílicos, ácidos alcanosulfónicos, ácidos alcanolsulfónicos o polioles alcoxilados, fenoles o alquilfenoles;
- 15 - agentes humectantes tales como siloxanos, compuestos fluorados, monoésteres carboxílicos, ésteres fosfóricos, ácidos poliacrílicos o sus copolímeros, poliuretanos o copolímeros de acrilato, que están disponibles comercialmente con el nombre MODAFLOW ® o DISPERLON ®;
- promotores de adhesión tales como triciclodecano-dimetanol;
- 20 - agentes niveladores:
- adyuvantes formadores de película tales como derivados de celulosa;
- 25 - retardantes de llama;
- agentes de control de pandeo tales como ureas, ureas modificadas y/o sílices,
- aditivos controladores de reología tales como los descritos en los documentos de patente WO 94/22968 [1], EP0276501A1 [2], EP0249201A1 [3], y WO 97/12945 [4];
- 30 - micropartículas poliméricas reticuladas, como se describe por ejemplo en el documento EP0008127A1 [5];
- filosilicatos inorgánicos tales como silicato aluminio magnífico, silicatos magnesio sódico o filosilicatos magnesio fluoruro sódico litio de tipo montmorillonita;
- 35 - sílices tales como sílices aerosils®;
- agentes aplanantes tales como estearato de magnesio; y/o
- 40 - pegamentos.

Mezclas de al menos dos de estos aditivos también son adecuadas en el contexto de la invención.

- 45 Como se usa en este documento, el término "pegamento" se refiere a polímeros que aumentan las propiedades adherentes, es decir, viscosidad intrínseca o autoadhesión, las composiciones de modo que, tras una ligera presión un corto periodo, se adhieren firmemente a superficies.

50 En otro aspecto, la invención proporciona artículos obtenibles mediante un proceso de polimerización según una variante del método según la invención, como se describe anteriormente.

55 En otro aspecto más, se proporciona el uso de un proceso de polimerización según la invención en fabricación de artículos poliméricos de memoria forma. Ventajosamente, los artículos poliméricos de memoria forma pueden ser un compuesto, un material/artículo curador de heridas, o un material revestidor antiarañazos.

La presente invención ofrece muchas ventajas, incluyendo:

- Preparación de una resina para la producción de un material/composición polimérico en varias etapas distintas, permitiendo control total en cada etapa. Así pues, las propiedades de la resina pueden controlarse en la
- 60 fabricación del material y pueden adaptarse a diferentes etapas del proceso dependiendo del material deseado. La viscosidad de la resina puede controlarse así en una primera etapa para tener una consistencia deseada para aplicación mediante un proceso de deposición particular. En una segunda etapa, el producto depositado está completamente reticulado fotoquímicamente. Después, puede tener lugar una post-consolidación a temperatura ambiente sin intervención adicional (sin entrada de energía u operación adicional).
- 65 - El proceso es aplicable al campo amplio de química de materiales adhesivos, pegamento, materiales compuestos

- flexibilidad del proceso (velocidad y propiedades adecuadas de resinas para las etapas deseadas)
 - versatilidad de propiedades obtenidas (termoestable, termoplástico, IPN...)
 - acceso a nuevas propiedades termomecánicas de los materiales/composiciones poliméricos
 - rentabilidad (el proceso puede realizarse a temperatura ambiente)
- 5 - ecología (sin disolvente necesario, con materiales iniciales seleccionados adecuadamente + etapa (i) realizada a temperatura ambiente mediante "química clic")

Otras ventajas también pueden surgir a expertos en la materia tras leer los siguientes ejemplos, con referencia a las figuras adjuntas, que se proporcionan como ilustraciones.

10 EQUIVALENTES

Los ejemplos representativos que siguen están destinados a ayudar a ilustrar la invención.

15 EJEMPLIFICACIÓN

Los materiales/composiciones poliméricos de esta invención y su preparación pueden comprenderse mejor mediante los ejemplos que ilustran algunos de los procesos mediante los cuales estos materiales/composiciones poliméricos se preparan o utilizan.

20 Materiales

Los materiales iniciales usados en los Ejemplos se representan en la Figura 2.

- 25 Diacrilato de Bisfenol A etoxilado ("EBAD", también denominado SR349®) se obtuvo en Sartomer, Irgacure 819® se obtuvo en BASF. 1,5-diaminopentano ("DP", cadaverina) se obtuvo en Sigma Aldrich.

Ejemplo Comparativo 1

- 30 Para polimerización estándar Aza-Michael, el monómero electrófilo (por ejemplo, EBAD) se añadió al monómero nucleófilo (por ejemplo, DP) y se mezcló vigorosamente en un pillbox.

Ejemplo 1 - sistema de polimerización de tres etapas (cadaverina + EBAD)

- 35 Una polimerización de tres etapas con relación molar alimentada de 1:4,2 se estudió mediante RT-FTIR, DSC, RMN y DMA. En resumen, Irgacure 819® (2,5 % en peso) se añadió primero al acrilato y después, la mezcla se mezcló con DP en un pillbox.

Después de un tiempo de reacción dado, la mezcla se:

- 40 - extendió entre dos películas de polipropileno y se laminó entre dos microgránulos de CaF₂ (grosor de película: 50 µm). Las muestras laminadas se curaron finalmente usando un Roithner LaserTechnik LED395-66-60-110 (395 nm) a 70 mW/cm² (datos FTIR y DSC),
- 45 - extendió sobre una película de polipropileno (grosor de película: 70 µm), las muestras se curaron finalmente usando un LED (395 nm) sobre una cinta transportadora con una dosis de 7 J/cm² (datos DMA).

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

- 50 Las propiedades térmicas de diferentes componentes se evaluaron usando Q200 de TA Instruments. Los productos se pusieron en cestas de aluminio selladas herméticamente (entre 5 y 10 mg) y se calentaron de -80 a 30 °C para caracterización de etapa 1, de -40 a 40 °C para caracterización de etapa 2 y de -20 a 70 °C para caracterización de etapa 2 (rampa 10 °C.min⁻¹).

55 Espectroscopia infrarroja de transformada Fourier en tiempo real (RT-FTIR)

- Las formulaciones, aplicadas sobre polipropileno, se estudiaron con RT-FTIR; su reactividad se monitorizó bajo control de intensidad luminosa. Para evitar cualquier error debido a variaciones finales de grosor, las muestras se laminaron entre dos microgránulos de CaF₂ usando un espaciador de Teflon. Las fotopolimerizaciones se siguieron usando un espectrofotómetro Vertex 70 FT-IR de Bruker Optics en modo "barrido rápido" y equipado con un detector MCT. Los espectros se registraron con un tiempo de resolución de 0,261 s y con una resolución espectral de 4 cm⁻¹. El análisis de IR *in situ* se realizó en configuración de transmisión, simultáneamente con irradiación LED disparando el proceso de polimerización. La desaparición de dobles enlaces acrilato a 1640 cm⁻¹ (estiramiento de C=C) se siguió frente al tiempo de irradiación. Después se calculó la conversión de dobles enlaces según 10 y se representó frente al tiempo de irradiación:
- 65

$$\text{Conversión de acrilato (\%)} = \left(1 - \frac{A_t^{1640}}{A_0^{1640}}\right) \times 100$$

10

Análisis mecánico dinámico (DMA)

5 Las propiedades termomecánicas dinámicas de los materiales curados con UV se investigaron con un DMA Q800 (TA Instruments) en configuración de tracción. Las muestras fueron películas libres rectangulares (12,8 *5,3 *0,070 mm) retiradas de sustratos de polipropileno. Las temperaturas variaron de -20 a 100 °C (ejemplo 1) y -20 a 140 °C (ejemplo 2) y la tasa de calentamiento se ajustó a 2 °C/min. La amplitud y frecuencia de deformaciones oscilatorias se ajustaron a 15 µm y 1 Hz, respectivamente

10

Resultados y discusión:

15 La transformación de % calculado de RMN de especies diferentes consumidas o generadas en diferente etapa de polimerización se presenta en la Figura 3 y Tabla 1. La temperatura de transición vítrea polimérica (Tg) y conversión EBAD se muestran en la Tabla 2. La cinética de conversión EBAD durante etapa 2 y etapa 3 se presenta en la Figura 4. El polímero de etapa 1 exhibe una baja Tg de -31 °C y una conversión EBAD de 19 %. La fotopolimerización de acrilatos residuales permitió etapa 2 para aumentar Tg y conversión EBAD. De hecho, se observó un aumento significativo en Tg (16 °C) y conversión EBAD (79 %) durante etapa 2 (etapa de foto-curado), en contraste con la primera etapa. Además, es posible ajustar las propiedades observadas durante la segunda etapa de curado cambiando la cantidad de grupos acrilato remanentes después de la etapa 1.

20

Tabla 1:

	Tiempo	EBAD (%)	DP-EBAD (%)	EBAD-DP-EBAD (%)
	0	100,0	0,0	0,0
	1	92,8	6,2	0,0
	10	88,7	9,2	0,3
	20	83,6	15,4	0,3
	30	80,5	17,4	1,0
	40	75,1	16,4	1,2
min	50	76,5	17,4	1,2
	60	74,1	17,4	1,2
	70	74,4	17,4	1,0
	80	74,4	19,0	1,2
	120	71,7	19,0	1,7
	150	72,7	19,0	1,9
	180	70,6	19,0	1,9
	5	70,6	18,5	2,0
h	7	69,6	18,5	2,9
	1	65,9	14,9	4,8
	2	64,2	12,8	7,0
	3	63,5	12,3	8,2
	6	59,0	7,7	12,3
j	10	58,0	4,6	14,2
	20	53,2	0	19,1
	22	53,2	0	19,1
	26	53,2	0	19,1

25 Sin embargo, debido a vitrificación fue imposible alcanzar 100 % de conversión al final de la etapa 2. De hecho, durante la reacción de foto-curado, la temperatura de transición vítrea del polímero aumenta muy rápido. Esto conduce a una vitrificación del sistema y finalmente a una limitación de la conversión, debido a movilidad restringida. [8, 9] Entonces es difícil alcanzar en la segunda etapa la Tg más alta. De eso se trata esta etapa 3. Sin entrada de energía anterior, la conversión y Tg del polímero formado aumentó con el tiempo. Al final de la etapa 3 (10 días), el polímero consigue una Tg de 39 °C y una conversión EBAD de 91 %. Una de las ventajas de esta polimerización de tres etapas reside en el hecho de que la etapa 3 conserva la capacidad de polimerizar en un medio vitrificado. El problema de vitrificación que tiene lugar en la fotopolimerización estándar ya no es un factor limitante. Esta reticulación es, de otro modo, controlable según la relación inicial y la conversión obtenida después de la etapa 2.

30

35 Esto ejemplifica un sistema polimérico que está formado por tres reacciones capaces de generar polímeros distintos de primera, segunda y tercera etapa (véase la Figura 1). La primera etapa aprovecha la poderosa reacción clic llamada AZ1 que es ortogonal a la reacción de la segunda etapa deseada. La reacción AZ1 forma un polímero casi lineal cuyas propiedades pueden ajustarse cambiando las cadenas, funcionalidad de acrilato y/o amina. Llevando esta reacción a un estado no estequiométrico, estarán presentes restos acrilato reactivos en el medio al final de la

etapa uno. La etapa 2 es una fotopolimerización que se realiza en un tiempo de ventana particular (entre el final de AZ1 y el comienzo de AZ2). En presencia de un fotoiniciador y luz, los restos acrílicos remanentes polimerizan para aumentar la densidad de reticulación, así como las propiedades mecánicas.[11-13] En la etapa 3, la reacción de AZ2 toma el control y alcanza una conversión casi total. De hecho, dejando tiempo suficiente para acabar la reacción global aza-Michael, es posible realizar AZ2 en un medio rígido. Esta tercera reacción actúa como otra forma de reticular el material y ayuda a alcanzar una mayor conversión y una red más homogénea. De hecho, la Figura 5 muestra una disminución de la anchura pico $\tan(\delta)$ durante la etapa 3.

Para mostrar aún más el interés y relevancia del método de la invención, el sistema óptimo de tres etapas se comparó con un sistema de dos etapas (AZ1 + AZ2) y dos sistemas de tres etapas: AZ1 + AZ2 + hv, y AZ1 + hv (50) + AZ2 (Tabla 2). La conversión acrilato comparativa y Tg obtenidas al cambiar el orden de la etapa de fotopolimerización se reúnen en la Tabla 3.

Tabla 2:

1:4	Etapa 1		Etapa 2		Etapa 3	
	Conv (%)	Tg (°C)	Conv (%)	Tg (°C)	Conv (%)	Tg (°C)
	19	-31	78	16	91	39

Tabla 3:

	Etapa 1		Etapa 2		Etapa 3		(Etapa 4)	
	Conv (%)	Tg (°C)	Conv (%)	Tg (°C)	Conv (%)	Tg (°C)	Conv (%)	Tg (°C)
AZ ₁ + AZ ₂	25	-31	50	-11				
AZ ₁ + AZ ₂ + hv	25	-31	50	-11	78	16		
AZ ₁ + hv(75) + AZ ₂	25	-31	78	16	91	39		
AZ ₁ + hv(50) + AZ ₂ (+ hv)	25	-31	53	-16	76	9	78	16

La comparación con el sistema de dos etapas muestra claramente la ventaja de agregar una tercera etapa para mejorar las propiedades mecánicas. El estudio del sistema AZ1 + AZ2 + hv destaca la importancia del orden de los pasos. Al realizar la fotopolimerización después de las reacciones AZ1 y AZ2, las propiedades mecánicas obtenidas disminuyen (Tg = 16 °C).

Como para la comparación con el sistema AZ1 + hv (50) + AZ2, muestra la importancia de impulsar la fotopolimerización al máximo. De hecho, al reducir la tasa de conversión de acrilato al 50 % después de la fotopolimerización, la Tg obtenida después de las tres etapas es solo 9 °C.

En conclusión, la Tg y las tasas de conversión más altas se obtuvieron con el método según la invención.

Ejemplo 2 - sistema de polimerización de tres etapas (cadaverina + SR833s®)

Se usó el mismo protocolo de reacción que el Ejemplo 1, reemplazando EBAD (SR349®) con SR833s (DP/SR833S relación 1:4). La polimerización de tres etapas con relación molar alimentada de 1:4 se estudió con RMN y DMA. En resumen, Irgacure 819® (2,5 % en peso) se añadió primero al acrilato y después, la mezcla se mezcló con DP en un pillbox. Después de un tiempo de reacción determinado, la mezcla se extendió sobre una película de polipropileno (grosor de película: 70 µm), las muestras se curaron finalmente usando un LED (395 nm) sobre una cinta transportadora con una dosis de 7 J/cm² (datos DMA), Se obtuvieron resultados similares al Ejemplo 1. (Figura 6, y Tabla 4).

Tabla 4:

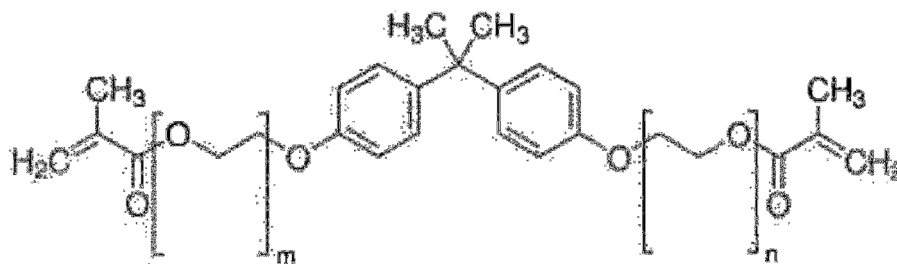
Tiempo (d)	Tg (°C) = max (Tan(δ))
0	92
3	99
7	100
13	101
25	101

Ejemplo 3 - sistema de polimerización de tres etapas (cadaverina + HDDA)

Se usó el mismo protocolo de reacción que el Ejemplo 1, reemplazando EBAD (SR349®) con HDDA. Se obtuvieron resultados similares al Ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 4 - sistema de polimerización AZ1 + AZ2: (hexilamina + EBAD) contra (DP + EBAD)

Se usó el mismo protocolo de reacción que el Ejemplo comparativo 1, usando DP (DP/EBAD relación 1:4) o hexilamina (hexilamina/EBAD relación 1:4) como monómero nucleófilo. Las Tg obtenidas después de AZ1 y AZ2 con una monoamina son mucho menores que una diamina, que es lo esperado (menos reticulación en la red polimérica). (Figura 7)

Ejemplo 5A - IPN (DP+ EBAD + SR348C®)**SR348C®**

5 Se estudió la formación de red IPN con RT-FTIR, DSC y DMA. En resumen, Irgacure 819® (2,5 % en peso) se añadió primero al acrilato y/o metacrilato y después, la mezcla (acrilato+metacrilato+irgacure819®) se mezcló con DP en un pillbox respetando una relación amina:acrilato de 1:1. Después de un tiempo de reacción determinado, la mezcla se:

- 10 - extendió entre dos películas de polipropileno y laminó entre dos microgránulos de CaF₂ (grosor de película: 50 µm). Las muestras laminadas se curaron finalmente usando un Roithner LaserTechnik LED395-66-60-110 (395 nm) a 70 mW/cm² (datos FTIR y DSC),
- 15 - extendió sobre una película de polipropileno (grosor de película: 70 µm), las muestras se curaron finalmente usando un LED (395 nm) sobre una cinta transportadora con una dosis de 7 J/cm² (datos DMA).

Las películas resultantes combinaron las propiedades termomecánicas de las redes de poliácrlato y polimetacrilato. Por tanto, en un segundo aspecto, el método de la invención proporciona un nuevo método para sintetizar IPN: un método de dos etapas que combina una etapa de polimerización térmica a temperatura ambiente (reacción clic Aza-Michael) y una etapa de fotopolimerización.

Ejemplo 5B - IPN (N,N'-dimetil-1,6-hexanodiamina + EBAD + SR348C®)

25 Se usó el mismo protocolo de reacción que el Ejemplo 5A, reemplazando DP con N,N'-dimetil-1,6-hexanodiamina. Se obtuvieron resultados similares al Ejemplo 5A.

Ejemplo 5B - IPN (N,N-dimetil-1,6-hexanodiamina + divinilsulfona + SR348C®)

30 Se usó el mismo protocolo de reacción que el Ejemplo 5A, reemplazando DP-EBAD con una mezcla N,N'-dimetil-1,6-hexanodiamina-divinilsulfona en una relación 1:1. Se obtuvieron resultados similares al Ejemplo 5A.

Ejemplo 6 - Revestimientos flexibles

35 Método: En resumen, Irgacure 819® (2,5 % en peso) se añadió primero al acrilato y después, la mezcla se mezcló con DP en un pillbox. Después de un tiempo de reacción determinado, la mezcla se:

- 40 - 1º: extendió (70 µm) sobre una placa de aluminio (ensayo de flexibilidad) o una placa de vidrio (ensayo de Persoz)
- 2º: fotopolimerizada

Dureza Persoz

45 Se determinó la dureza Persoz usando un aparato Elcometer® Persoz Pendulum Hardness modelo 220 V (la dureza Persoz del vidrio es 420 s). Para caracterizar nuestras muestras, se caracterizó el tiempo que tardó la amplitud de oscilación en disminuir de 12° a 4°.

Flexibilidad

50 La flexibilidad/elongación es la flexibilidad o rigidez de un material. Expresa el grado en que resiste el doblado. La flexibilidad se investigó a través de un ensayo de doblado. Se usó un mandril con un diámetro de 8 mm. Por tanto, las muestras hechas en placas de aluminio se doblaron uniformemente en este mandril y las muestras se examinaron (a simple vista) para señalar la aparición de grietas o fallas.

55

Sistema ensayado:

- EBAD + 2,5 % en peso BAPO (hv solo) - Ejemplo comparativo 6A
- 5 - EBAD + HDDA (relación 1:4) + 2,5 % en peso BAPO (hv solo) - Ejemplo comparativo 6B
- EBAD /DP (cadaverina) (relación 1:4) + 2,5 % en peso BAPO (AZ1+hv+AZ2) - Ejemplo 6C.

10 En el Ejemplo comparativo 6B, HDDA funciona como diluyente. Este ejemplo comparativo se realizó para simular la adición de una red polimérica aumentando las propiedades de flexibilidad.

Los resultados de los ensayos de flexibilidad se proporcionan en la Figura 8: la película hecha según la invención (Ejemplo 6C) fue flexible y no se rompió. Las otras dos se rompieron (Ejemplos comparativos 6A y 6B).

15 Los resultados de los ensayos de Persoz se proporcionan en la Tabla 5 (para referencia, la dureza Persoz del vidrio es 420 s).

20

Tabla 5:

Dureza Persoz (s)	t = 0 d	t = 2 d	t = 7 d	t = 14 d	t = 21 d
EBAD	232	234	231	232	229
	234	235	230 234	232	231 231
	238		239	233	234
EBAD + HDDA (relación 1:4)	190		195		
	192	193	194	193	
	198		190		
AZ1 + hv +AZ2	110		316	364	368
	112	113	315 314	362	362
	118		311	360	375 370
				375 370	370 373
				367	374

25 En conclusión, la película hecha según la invención exhibe alta dureza y elasticidad aumentada. Esto ilustra la ventaja de las dos redes (AZ y fotopolimerización): la película resultante hereda las propiedades mecánicas de ambas. De forma más notable, la película del Ejemplo 6C no se rompió después de completar la etapa 3 (AZ2), aunque la película tenía una dureza mayor.

Además, la película exhibió propiedades de memoria forma, como se evidencia en la Figura 9.

Ejemplo 7 - Compuestos

30

En resumen, Irgacure 819® (2,5 % en peso) se añadió primero al acrilato y después, la mezcla se mezcló con DP en un pillbox. Después de un tiempo de reacción determinado, la mezcla se impregnó manualmente en 6 capas de fibras de vidrio unidireccionales (450 g/m²). Las muestras de 6 capas se curaron finalmente usando un LED (395 nm) sobre una cinta transportadora con una dosis de 14 J/cm². Las muestras finales tenían un grosor de 2 mm y se ensayaron en una máquina de tracción Instron según ISO 14130: Determinación de la resistencia aparente al cizallamiento interlaminar por el método de haz corto.

35

Muestras ensayadas:

- 40 - muestra 1: SR833s + 2,5 % en peso BAPO (hv solo) - Ejemplo comparativo 7A
- muestra 2: SR833s + cadaverina (relación 1:4) +2,5 % en peso BAPO (AZ1+ hv +AZ2)

Ejemplo 7B

45

La resistencia a la flexión obtenida en diferentes etapas se muestra en la Tabla 6. Los resultados muestran que las resistencias a la flexión obtenidas fueron las mismas para ambas muestras justo después de la irradiación. Sin embargo, después de 7 días, la resistencia a la flexión de la muestra 2 aumentó en un factor 1,6, lo que demuestra el interés de la reacción AZ2 que, en ese caso, sirve para fortalecer uniones entre capas.

50

Tabla 6:

	Resistencia a la flexión (MPa)	
SR833s + 2,5 % en peso BAPO	331	+ 13

t = 0 j	SR833s + cadaverina (relación 1:4) +2,5 % en peso BAPO	385	± 17
(continuación)			
		Resistencia a la flexión (MPa)	
	SR833s + 2,5 % en peso BAPO	341	± 25
t = 7 j	SR833s + cadaverina (relación 1:4) +2,5 % en peso BAPO	530	± 23

Aunque los inventores han descrito numerosas realizaciones de esta invención, se apreciará que el alcance de la presente invención es para definirse en las reivindicaciones adjuntas más bien que por las realizaciones específicas que se han representado a modo de ejemplo.

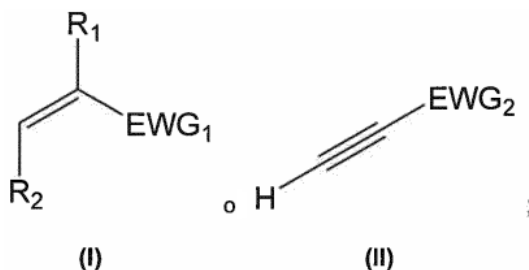
Lista de referencias

1. WO 94/22968
5. EP0276501A1
6. EP0249201A1
7. WO 97/12945
8. EP0008127A1
9. J. Kloosterboer, en *Electronic Applications*, Vol. 84, Springer Berlin Heidelberg, 1988, págs. 1-61.
10. J. G. Kloosterboer, G. F. C. M. Lijten, en *Biological and Synthetic Polymer Networks* (Ed.: O. Kramer), Springer Netherlands, 1988, págs. 345-355.
11. D. P. Nair, N. B. Cramer, J. C. Gaipa, M. K. McBride, E. M. Matherly, R. R. McLeod, R. Shandas, C. N. Bowman, *Advanced Functional Materials* 2012, 22, 1502-1510.
12. D. P. Nair, N. B. Cramer, M. K. McBride, J. C. Gaipa, R. Shandas, C. N. Bowman, *Polimer* 2012, 53, 2429-2434.
13. D. P. Nair, N. B. Cramer, M. K. McBride, J. C. Gaipa, N. C. Lee, R. Shandas, C. N. Bowman, *Macromolecular Symposia* 2013, 329, 101-107.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de polimerización de cura doble que comprende las etapas de:

5 (i) hacer reaccionar un monómero electrófilo que tiene la estructura (I) o (II):

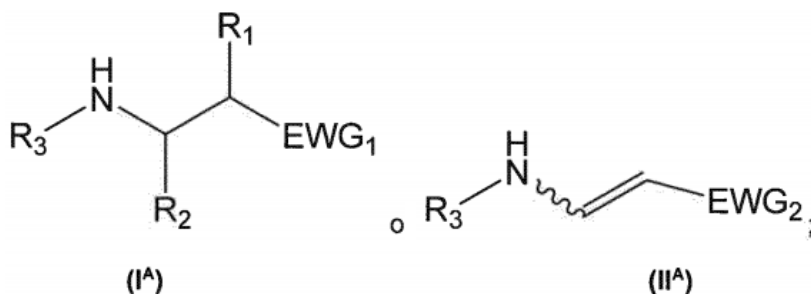


en donde:

10 R₁ representa H, metilo o CN;
 R₂ representa H o, cuando EWG₁ representa -C(=O)NHR^A, R₂ y R^A juntos representan un resto oxo -C(=O)-;
 EWG₁ y EWG₂ representan independientemente un grupo retirador electrónico que contiene opcionalmente
 15 uno o más dobles enlaces aceptores Michael adicionales y/o dobles enlaces polimerizables radicalariamente;

con un monómero nucleófilo, R₃-NH₂, que lleva un grupo funcional amina primaria en donde R₃ representa el
 radical monómero nucleófilo;
 en donde los dobles enlaces aceptores Michael del monómero electrófilo están en exceso estequiométrico
 relativo

20 a los grupos funcionales amina primaria del monómero nucleófilo;
 formando así un aducto Michael amina secundaria (I^A) o (II^A) que tiene la estructura:

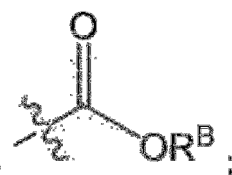


25 (I) someter el producto obtenido en la etapa i) a una fuente luminosa adecuada para efectuar fotopolimerización
 de dobles enlaces aceptores Michael sin reaccionar residuales y/o dobles enlaces polimerizables
 radicalariamente; y

(II) permitir que los grupos funcionales amina secundaria del aducto Michael experimenten adición Michael
 30 adicional con dobles enlaces aceptores Michael sin reaccionar residuales.

2. Un proceso de polimerización según la reivindicación 1, en donde:

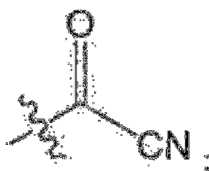
- el monómero electrófilo (I) representa un monómero éster acrilato en donde R₁ y R₂ son cada uno H y EWG₁
 35 representa



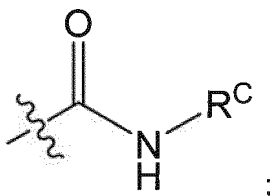
en donde R^B representa alquilo C₁₋₂₀, alquenoilo C₂₋₂₀, alquinilo C₂₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀, heteroalquenoilo C₂₋₂₀,
 heteroalquinoilo C₂₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀, heteroalquil C₁₋₂₀ arilo C₆₋₁₀, arilo C₆₋₁₀, heteroarilo de 5 o 6 miembros o

heterociclo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con halógeno, -CN, alquilo C₁₋₆, arilo C₆₋₁₀, o -OR^{B1} donde R^{B1} representa alquilo C₁₋₆; y cada resto alquilo, alqueno y alquinilo puede ser lineal, ramificado o cíclico; preferentemente, R^B representa alquilo C₁₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀, heteroalquil C₁₋₂₀ arilo C₆₋₁₀, arilo C₆₋₁₀, heteroarilo de 5 o 6 miembros o heterociclo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₆, arilo C₆₋₁₀, o -OR^{B1} donde R^{B1} representa alquilo C₁₋₆; y cada resto alquilo puede ser lineal, ramificado o cíclico; más preferentemente R^B representa un resto alquilo C₁₋₆ lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo C₆₋₁₀;

- el monómero electrófilo (I) representa un monómero acrilonitrilo en donde R₁ y R₂ son cada uno H y EWG₁ representa

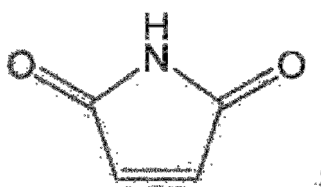


- el monómero electrófilo (I) representa un monómero acrilamida en donde R₁ y R₂ son cada uno H y EWG₁ representa

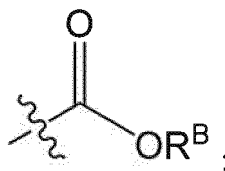


en donde R^C representa H, alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀, alquinilo C₂₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀, heteroalqueno C₂₋₂₀, heteroalquinilo C₂₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀, heteroalquil C₁₋₂₀ arilo C₆₋₁₀, arilo C₆₋₁₀, heteroarilo de 5 o 6 miembros o heterociclo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con halógeno, -CN, alquilo C₁₋₆, arilo C₆₋₁₀, o -OR^{C1} donde R^{C1} representa alquilo C₁₋₆; y cada resto alquilo, alqueno y alquinilo puede ser lineal, ramificado o cíclico; preferentemente R^C representa un resto alquilo C₁₋₆ lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo C₆₋₁₀;

- el monómero electrófilo (I) representa un monómero maleimida que tiene la estructura

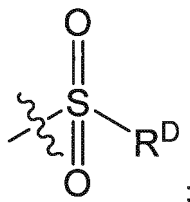


- el monómero electrófilo (I) representa un monómero cianoacrilato en donde R₁ es -CN, R₂ es H, y EWG₁ representa



en donde R^B representa alquilo C₁₋₂₀, alqueno C₂₋₂₀, alquinilo C₂₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀, heteroalqueno C₂₋₂₀, heteroalquinilo C₂₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀, heteroalquil C₁₋₂₀ arilo C₆₋₁₀, arilo C₆₋₁₀, heteroarilo de 5 o 6 miembros o heterociclo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con halógeno, -CN, alquilo C₁₋₆, arilo C₆₋₁₀, o -OR^{B1} donde R^{B1} representa alquilo C₁₋₆; y cada resto alquilo, alqueno y alquinilo puede ser lineal, ramificado o cíclico; preferentemente, R^B representa alquilo C₁₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀, heteroalquil C₁₋₂₀ arilo C₆₋₁₀, arilo C₆₋₁₀, heteroarilo de 5 o 6 miembros o heterociclo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₆, arilo C₆₋₁₀, o -OR^{B1} donde R^{B1} representa alquilo C₁₋₆; y cada resto alquilo puede ser lineal, ramificado o cíclico; más

preferentemente R^B representa un resto alquilo C_{1-6} lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo C_{6-10} ;
 - el monómero electrófilo (I) representa un monómero vinylsulfona en donde R_1 y R_2 son cada uno H y EWG_1 representa

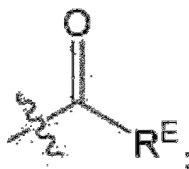


5

en donde R^D representa alquilo C_{1-20} , alqueno C_{2-20} , alquino C_{2-20} , heteroalquilo C_{1-20} , heteroalqueno C_{2-20} , heteroalquino C_{2-20} , aralquilo C_{7-20} , heteroalquil C_{1-20} arilo C_{6-10} , arilo C_{6-10} , heteroarilo de 5 o 6 miembros o heterociclo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con halógeno, -CN, alquilo C_{1-6} , arilo C_{6-10} , o $-OR^{D1}$ donde R^{D1} representa alquilo C_{1-6} ; y cada resto alquilo, alqueno y alquino puede ser lineal, ramificado o cíclico; preferentemente R^D representa un resto alquilo C_{1-6} lineal, ramificado o cíclico, un resto arilo C_{6-10} o un resto vinilo;
 - el monómero electrófilo (I) representa un monómero cetona α,β -insaturada en donde R_1 y R_2 son cada uno H y EWG_1 representa

10

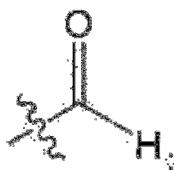
15



en donde R^E representa alquilo C_{1-20} , alqueno C_{2-20} , alquino C_{2-20} , heteroalquilo C_{1-20} , heteroalqueno C_{2-20} , heteroalquino C_{2-20} , aralquilo C_{7-20} , heteroalquil C_{1-20} arilo C_{6-10} , arilo C_{6-10} , heteroarilo de 5 o 6 miembros o heterociclo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con halógeno, -CN, alquilo C_{1-6} , arilo C_{6-10} , o $-OR^{E1}$ donde R^{E1} representa alquilo C_{1-6} ; y cada resto alquilo, alqueno y alquino puede ser lineal, ramificado o cíclico; preferentemente, R^E puede representar alquilo C_{1-20} , alqueno C_{2-20} , heteroalquilo C_{1-20} , heteroalqueno C_{2-20} , aralquilo C_{7-20} , arilo C_{6-10} , o heteroarilo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C_{1-6} , arilo C_{6-10} , o $-OR^{E1}$ donde R^{E1} representa alquilo C_{1-6} ; y cada resto alquilo y alqueno puede ser lineal, ramificado o cíclico; más preferentemente R^E representa un resto alquilo C_{1-6} lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo C_{6-10} ;
 - el monómero electrófilo (I) representa un monómero aldehído α,β -insaturado en donde R_1 y R_2 son cada uno H y EWG_1 representa

20

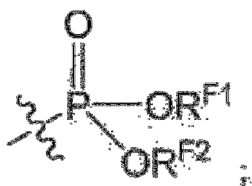
25



30

- el monómero electrófilo (I) representa un monómero nitroetileno en donde R_1 y R_2 son cada uno H y EWG_1 representa $-NO_2$;
 - el monómero electrófilo (I) representa un monómero vinylfosfonato en donde R_1 y R_2 son cada uno H y EWG_1 representa

35

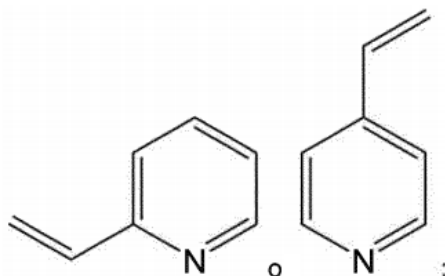


en donde R^{F1} y R^{F2} representan independientemente alquilo C_{1-20} , alqueno C_{2-20} , alquino C_{2-20} , aralquilo C_{7-20} , o arilo C_{6-10} ; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con halógeno, -CN, alquilo C_{1-6} , arilo C_{6-10} , o $-OR^{FF1}$ donde R^{FF1} representa alquilo C_{1-6} ; y cada resto alquilo, alqueno y alquino puede ser lineal,

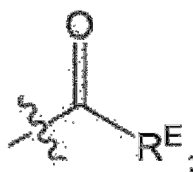
40

ramificado o cíclico; preferentemente, R^{F1} y R^{F2} pueden representar independientemente alquilo C_{1-20} o arilo C_{6-10} ; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C_{1-6} , arilo C_{6-10} , o $-OR^{FF1}$ donde R^{FF1} representa alquilo C_{1-6} ; y cada resto alquilo puede ser lineal, ramificado o cíclico: más preferentemente R^{F1} y R^{F2} representan independientemente alquilo C_{1-6} ;

5 - el monómero electrófilo (I) representa un monómero vinilpiridina que tiene la estructura

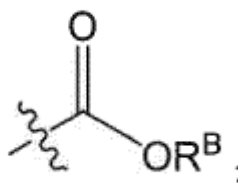


10 - el monómero electrófilo (II) representa un monómero β -cetoacetileno en donde EWG_2 representa



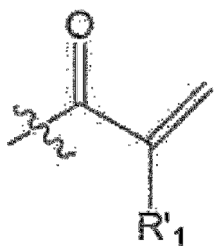
15 en donde R^E representa alquilo C_{1-20} , alquenoilo C_{2-20} , alquinoilo C_{2-20} , heteroalquilo C_{1-20} , heteroalquenoilo C_{2-20} , heteroalquinoilo C_{2-20} , aralquilo C_{7-20} , heteroalquil C_{1-20} arilo C_{6-10} , arilo C_{6-10} , heteroarilo de 5 o 6 miembros o heterociclo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con halógeno, $-CN$, alquilo C_{1-6} , arilo C_{6-10} , o $-OR^{E1}$ donde R^{E1} representa alquilo C_{1-6} ; y cada resto alquilo, alquenoilo y alquinoilo puede ser lineal, ramificado o cíclico; preferentemente, R^E puede representar alquilo C_{1-20} , alquenoilo C_{2-20} , heteroalquilo C_{1-20} , heteroalquenoilo C_{2-20} , aralquilo C_{7-20} , arilo C_{6-10} , o heteroarilo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C_{1-6} , arilo C_{6-10} , o $-OR^{E1}$ donde R^{E1} representa alquilo C_{1-6} ; y cada resto alquilo y alquenoilo puede ser lineal, ramificado o cíclico: más preferentemente R^E representa un resto alquilo C_{1-6} lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo C_{6-10} ;

20 - el monómero electrófilo (II) representa un monómero acetileno éster en donde EWG_2 representa



25 en donde R^B representa alquilo C_{1-20} , alquenoilo C_{2-20} , alquinoilo C_{2-20} , heteroalquilo C_{1-20} , heteroalquenoilo C_{2-20} , heteroalquinoilo C_{2-20} , aralquilo C_{7-20} , heteroalquil C_{1-20} arilo C_{6-10} , arilo C_{6-10} , heteroarilo de 5 o 6 miembros o heterociclo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con halógeno, $-CN$, alquilo C_{1-6} , arilo C_{6-10} , o $-OR^{B1}$ donde R^{B1} representa alquilo C_{1-6} ; y cada resto alquilo, alquenoilo y alquinoilo puede ser lineal, ramificado o cíclico; preferentemente, R^B representa alquilo C_{1-20} , heteroalquilo C_{1-20} , aralquilo C_{7-20} , heteroalquil C_{1-20} arilo C_{6-10} , arilo C_{6-10} , heteroarilo de 5 o 6 miembros o heterociclo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C_{1-6} , arilo C_{6-10} , o $-OR^{B1}$ donde R^{B1} representa alquilo C_{1-6} ; y cada resto alquilo puede ser lineal, ramificado o cíclico; más preferentemente R^B representa un resto alquilo C_{1-6} lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo C_{6-10} ;

35 en donde cada sustituyente R^B , R^C , R^D , R^E , R^{F1} y R^{F2} puede llevar además uno o más grupos acrílico o metacrílico:



en donde R¹ representa H o metilo, preferentemente H; más preferentemente cada sustituyente R^B, R^C, R^D, R^E, R^{F1} y R^{F2} puede llevar además uno o más grupos acrilato o metacrilato, lo más preferentemente grupos acrilato.

5

3. Un proceso de polimerización según la reivindicación 1 o 2, en donde R₃ representa alquilo C₁₋₂₀, alqueniilo C₂₋₂₀, alquinilo C₂₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀, heteroalqueniilo C₂₋₂₀, heteroalquinilo C₂₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀, arilo C₆₋₁₀, heteroarilo de 5 o 6 miembros, o heterociclo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con -NH₂, halógeno, -CN, alquilo C₁₋₆, -C(=O)OR^{3A} donde R^{3A} representa alquilo C₁₋₆ o arilo C₆₋₁₀, o -OR^{3B} donde R^{3B} representa H, alquilo C₁₋₆ o arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido además con -NH₂; y cada resto alquilo, alqueniilo y alquinilo puede ser lineal, ramificado o cíclico; preferentemente R₃ representa alquilo C₁₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀ o arilo C₆₋₁₀; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con -NH₂, alquilo C₁₋₆, -C(=O)OR^{3A} donde R^{3A} representa alquilo C₁₋₆ o arilo C₆₋₁₀, o -OR^{3B} donde R^{3B} representa H, alquilo C₁₋₆ o arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido además con -NH₂; y cada resto alquilo puede ser lineal, ramificado o cíclico.

10

15

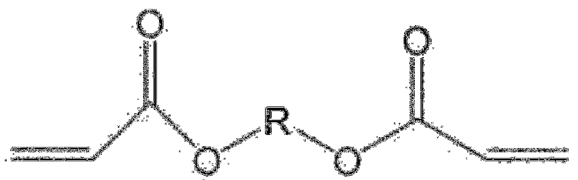
4. Un proceso de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el monómero electrófilo contiene un doble enlace aceptor Michael, y el monómero nucleófilo contiene un grupo funcional amina primaria.

20

5. Un proceso de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el monómero electrófilo contiene dos dobles enlaces aceptores Michael, y el monómeros nucleófilo contiene dos grupos funcionales amina primaria.

25

6. Un proceso de polimerización según la reivindicación 5, en donde el monómero electrófilo tiene la estructura:



en donde R representa alquilo C₁₋₂₀, alqueniilo C₂₋₂₀, alquinilo C₂₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀, heteroalqueniilo C₂₋₂₀, heteroalquinilo C₂₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀, heteroalquil C₁₋₂₀ arilo C₆₋₁₀, arilo C₆₋₁₀, heteroarilo de 5 o 6 miembros o heterociclo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con halógeno, -CN, alquilo C₁₋₆, arilo C₆₋₁₀, -OR^A donde R^A representa alquilo C₁₋₆; y cada resto alquilo, alqueniilo y alquinilo puede ser lineal, ramificado o cíclico; preferentemente R representa alquilo C₁₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀, heteroalquil C₁₋₂₀ arilo C₆₋₁₀ o arilo C₆₋₁₀; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₆, arilo C₆₋₁₀, -OR^A donde R^A representa alquilo C₁₋₆; y cada resto alquilo puede ser lineal, ramificado o cíclico;

30

35

y el monómero nucleófilo tienen la estructura NH₂R'NH₂, en donde R' representa alquilo C₁₋₂₀, alqueniilo C₂₋₂₀, alquinilo C₂₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀, heteroalqueniilo C₂₋₂₀, heteroalquinilo C₂₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀, arilo C₆₋₁₀, o heteroarilo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con halógeno, -CN, alquilo C₁₋₆, -OR^A donde R^A representa alquilo C₁₋₆; y cada resto alquilo, alqueniilo y alquinilo puede ser lineal, ramificado o cíclico; preferentemente R' representa alquilo C₁₋₂₀, heteroalquilo C₁₋₂₀, aralquilo C₇₋₂₀ o arilo C₆₋₁₀; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C₁₋₆, -OR^A donde R^A representa alquilo C₁₋₆; y cada resto alquilo puede ser lineal, ramificado o cíclico.

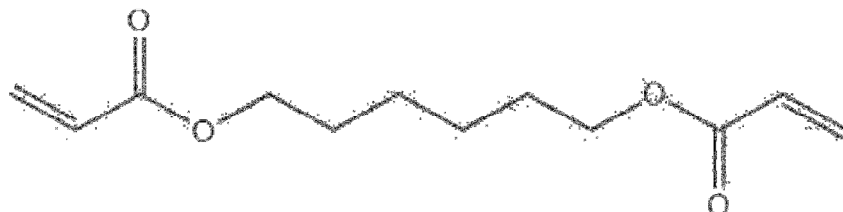
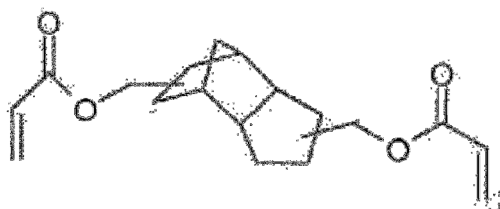
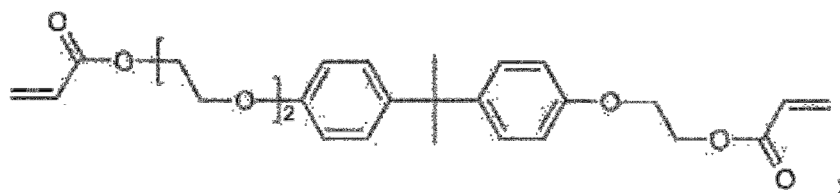
40

45

7. Un proceso de polimerización según la reivindicación 6, en donde el monómero electrófilo es un monómero poliéster acrilato, uretano acrilato, epoxi acrilato o acrilato tal como uno de los siguientes: acrilato de terc-butilciclohexanol (TBCHA), acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo (EOEOEA), acrilato de alquilo C16/C18, acrilato de tetrahydrofurfurilo (THFA), acrilato de alquilo C12 (acrilato de laurilo), acrilato C12/C14, acrilato de 2-fenoxietilo (2-PEA), acrilato de isodecilo (IDA), acrilato de fenilo etoxilado 4 (P4EOA), acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexanol (TMCHA), acrilato de isooctilo (IOA), acrilato de octildecilo (ODA), acrilato de tridecilo (TDA), acrilato de policaprolactona (CAPA), acrilato de nonilfenol etoxilado 4 (NP4EOA), acrilato de isobornilo (IBOA), acrilato de trimetilolpropano formal cíclico (CTFA), diacrilato de hexanodiol etoxilado (5) (HD5EODA), acrilato de alquilo C18 (acrilato de estearilo), acrilato de alquilo C18/C22 (acrilato de behenilo), diacrilato de 1,6-hexanodiol (HDDA),

50

diacrilato de polietilenglicol (200) (PEG200DA), diacrilato de tetraetilenglicol (TTEGDA), diacrilato de trietilenglicol (TIEGDA), diacrilato de tripropilenglicol (TPGDA), diacrilato de polibutadieno (PBDDA), diacrilato de 3-metil 1,5-pentanodiol (MPDA), diacrilato de polietilenglicol (400) (PEG400DA), diacrilato de bisfenol A etoxilado 3 (BPA3EODA), diacrilato de dipropilenglicol (DPGDA), diacrilato de 1,10-decanodiol (DDDA), diacrilato de bisfenol A etoxilado 4 (BPA4EODA), diacrilato de bisfenol A etoxilado 10 (BPA10EODA), diacrilato de esterdiol (EDDA), diacrilato de polietilenglicol 600 (PEG600DA), diacrilato alcoxilado, diacrilato de triciclohexanodimetanol (TCDDMDA), diacrilato de neopentilglicol propoxilado 2 (PONPGDA), triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), isocianurato triacrilato de tris(2-hidroxietilo) (THEICTA), triacrilato de pentaeritritol (PETIA), triacrilato de trimetilolpropano etoxilado 3 (TMP3EOTA), triacrilato de trimetilolpropano propoxilado 3 (TMP3POTA), triacrilato de trimetilolpropano etoxilado 6 (TMP6EOTA), triacrilato de trimetilolpropano etoxilado 9 (TMP9EOTA), triacrilato de glicerilo propoxilado 3 (GPTA), triacrilato de trimetilolpropano etoxilado 15 (TMP15EOTA), triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), triacrilato de glicerilo etoxilado 12 (G12EOTA), triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (20) (TMP20EOTA), tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado 4 (PETTA), tetraacrilato de di-trimetilolpropano (Di TMPTTA), pentaacrilato de dipentaeritritol (Di PEPA),



8. Un proceso de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el monómero nucleófilo es:

• una amina primaria alifática o cicloalifática, tal como:

- aminas monofuncionales tales como hexilamina, dietilaminopropilamina, 1,3-Dimetilamilamina, Etanolamina, Isobutilamina, Tiramina;

- aminas difuncionales tales como 1,2-diaminoetano $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH}_2$, 1,4-diaminobutano $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-NH}_2$, 1,6-diaminohexano $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH}_2$, 1,8-diaminooctano $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-NH}_2$, 1,12-diaminododecano $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-NH}_2$, 1,16-diaminohexadecano $\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-NH}_2$, isoforonodiamina (IPDA), 3,3'-Dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano, Neopentandiamina, 3,3'-Diamino-N-metildipropilamina, 1,3-Ciclohexanobis(metilamina), 1,2-Diaminociclohexano, 2,2-Bis(aminoetoxi)propano, 1,5-Diamino-2-metilpentano, 4,4'-Metilenbis(ciclohexilamina), 4,4'-Metilenbis(2,6-dietilanilina), 3,3'-Metilendianilina, 4,4'-(1,4-Fenilendiisopropilideno)bisanilina, 4,4'-(1,3-Fenilendioxi)dianilina, Poli(1,4-butanodiol)bis(4-aminobenzoato), 2,4,6-Trimetil-m-fenilendiamina;

- aminas trifuncionales tales como tris(2-aminoetil)amina $\text{N}[(\text{CH}_2)_2\text{-NH}_2]_3$

• una amina primaria aromática, tal como $\text{Ar-CH}_2\text{-NH}_2$, $\text{NH}_2\text{-Ar-NH}_2$, $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-Ar-CH}_2\text{-NH}_2$, $\text{NH}_2\text{-Ar-CH}_2\text{-NH}_2$, $\text{Ar-CH}_2\text{-NH-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH}_2$, $\text{NH}_2\text{-Ar-Ar-NH}_2$ o $\text{NH}_2\text{-Ar-O-Ar-NH}_2$, en donde Ar representa un resto fenilo opcionalmente sustituido;

preferentemente 1-hexilamina o 1,5-diaminopentano, más preferentemente 1,5-diaminopentano.

9. Un proceso de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en la mezcla de

polimerización inicial de reacción, la relación (enlaces dobles aceptores Michael del monómero electrófilo)/(grupos funcionales amina primaria del monómero nucleófilo) varía de 1,1/1 a 100/1, más preferentemente la relación es 1,5/1 a 20/1; lo más preferentemente la relación es 2/1 a 10/1.

5 10. Un proceso de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la fuente luminosa usada en la etapa ii) es una fuente luminosa UV o visible, tal como LED, lámpara de arco, lámpara incandescente o luz natural.

10 11. Un proceso de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa ii) se realiza en presencia de un fotoiniciador.

12. Un proceso de polimerización según la reivindicación 11, en donde el fotoiniciador se selecciona entre:

o fotoiniciadores de radicales libres tipo I

15 ■ de la familia de acetofenonas, alcoxiacetofenonas y derivados, tales como 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona y 2,2-dietil-2-fenilacetofenona;

20 ■ de la familia de hidroxiacetofenonas y derivados, tales como 2,2-dimetil-2-hidroxiacetofenona, 1-hidroxiciclohexilfenil etona, 2-hidroxi-4'-(2-hidroxietoxi)-2-metil-propiofenona y 2-hidroxi-4'-(2-hidroxipropoxi)-2-metil-propiofenona;

■ de la familia de alquilaminoacetofenonas y derivados, tales como 2-metil-4'-(metiltio)-2-morfolino-propiofenona, 2-bencil-2-(dimetilamino)-4-morfolino-butiropfenona y 2-(4-(metilbencil)-2-(dimetilamino)-4-morfolino-butiropfenona);

■ de la familia de benzoína éteres y derivados, tales como benzoína bencil, metil e isopropil éteres;

25 ■ de la familia de óxidos de fosfina y derivados, tales como óxido de difenil-(2,4,6-trimetilbenzoi)fosfina (TPO), óxido de etil-(2,4,6-trimetilbenzoi)fenilfosfina (TPO-L) y óxido de bis-(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilfenilfosfina (BAPO);

o fotoiniciadores de radicales libres tipo II

30 ■ de la familia de benzofenonas y derivados, tales como 4-fenilbenzofenona, 4-(4'metilfeniltio)benzofenona, 1-[4-[(4-benzoilfenil)tio]fenil]-2-metil-2-[(4-metilfenil)sulfonil]-1-propanona;

■ de la familia de tioxantonas y derivados, tales como isopropiltioxantona (ITX), 2,4-dietiltioxantona, 2,4-dimetiltioxantona, 2-clorotioxantona y 1-cloro-4-isopropiltioxantona;

35 ■ de la familia de quinonas y derivados, tales como antraquinonas incluyendo 2-etilantraquinona y alcanforquinonas;

■ de la familia de ésteres formiato de benzoílo y derivados, tales como metilbenzoilformiato;

■ de la familia de metalocenos y derivados, tales como ferroceno, titanio bis(eta 5-2,4-ciclopentadien-1-il)-bis(2,6-difluoro)-3-(1H-pirrol-1-il)-fenil) y hierro (cumeno)ciclopentadienilo hexafluorofosfato;

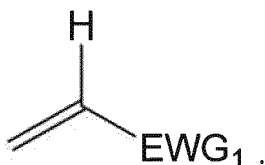
40 ■ de la familia de dibencilidenocetonas y derivados, tales como p-dimetilaminocetona;

■ de la familia de cumarinas y derivados, tales como 5-metoxicumarina, 7-metoxicumarina, 7-dietilaminocumarina y N-fenilglicincumarina;

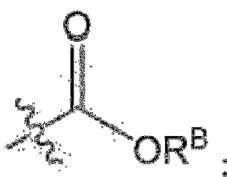
45 o fotoiniciadores de la familia de colorantes tales como triazinas y derivados, fluoronas y derivados, cianinas y derivados, safraninas y derivados, 4,5,6,7-tetracloro-3',6'-dihidroxi-2',4',5',7'-tetrayodo-3H-espiro[isobenzofuran-1,9'-xanten]-3-ona, pirilio o tiopirilio y derivados, tiazinas y derivados, flavinas y derivados, pironinas y derivados, oxazinas y derivados, rodaminas y derivados;

o una mezcla de al menos dos de los fotoiniciadores anteriores.

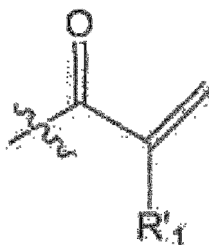
50 13. Un proceso de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el proceso se realiza en ausencia de catalizador y el monómero electrófilo tiene la estructura:



55 en donde EWG₁ representa



- 5 en donde R^B representa alquilo C_{1-20} , alquenilo C_{2-20} , alquinilo C_{2-20} , heteroalquilo C_{1-20} , heteroalquenilo C_{2-20} , heteroalquinilo C_{2-20} , aralquilo C_{7-20} , heteroalquil C_{1-20} arilo C_{6-10} , arilo C_{6-10} , heteroarilo de 5 o 6 miembros o heterociclo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con halógeno, -CN, alquilo C_{1-6} , arilo C_{6-10} , o $-OR^{B1}$ donde R^{B1} representa alquilo C_{1-6} ; y cada resto alquilo, alquenilo y alquinilo puede ser lineal, ramificado o cíclico; preferentemente, R^B representa alquilo C_{1-20} , heteroalquilo C_{1-20} , aralquilo C_{7-20} , heteroalquil C_{1-20} arilo C_{6-10} , arilo C_{6-10} , heteroarilo de 5 o 6 miembros o heterociclo de 5 o 6 miembros; en donde cada grupo anterior puede estar opcionalmente sustituido con alquilo C_{1-6} , arilo C_{6-10} , o $-OR^{B1}$ donde R^{B1} representa alquilo C_{1-6} ; y cada resto alquilo puede ser lineal, ramificado o cíclico; más preferentemente R^B representa un resto alquilo C_{1-6} lineal, ramificado o cíclico o un resto arilo C_{6-10} ;
- 10 en donde R^B puede llevar además uno o más grupos acrílo o metacrilo:



- 15 en donde R^B representa H o metilo, preferentemente H; más preferentemente R^B puede llevar además uno o más grupos acrilato o metacrilato, lo más preferentemente grupos acrilato.
- 20 14. Un proceso de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los monómeros electrófilo y nucleófilo son líquidos a temperatura ambiente, de modo que el proceso se realiza en ausencia de disolvente.
- 25 15. Un proceso de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde etapa iii) se realiza sin energía o etapa de procesamiento adicional distinta de dejar transcurrir la reacción de adición aza-Michael secundaria a temperatura ambiente, permitiendo así consolidar espontáneamente el producto polimérico.
- 30 16. Composición obtenible mediante un proceso de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 35 17. Artículo obtenible mediante un proceso de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
18. Uso de un proceso de polimerización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 en la fabricación de artículos poliméricos de memoria de forma.
19. Uso según la reivindicación 18, en donde los artículos poliméricos de memoria de forma son un compuesto, un material para curación de heridas, o un material de revestimiento antiarañazos.

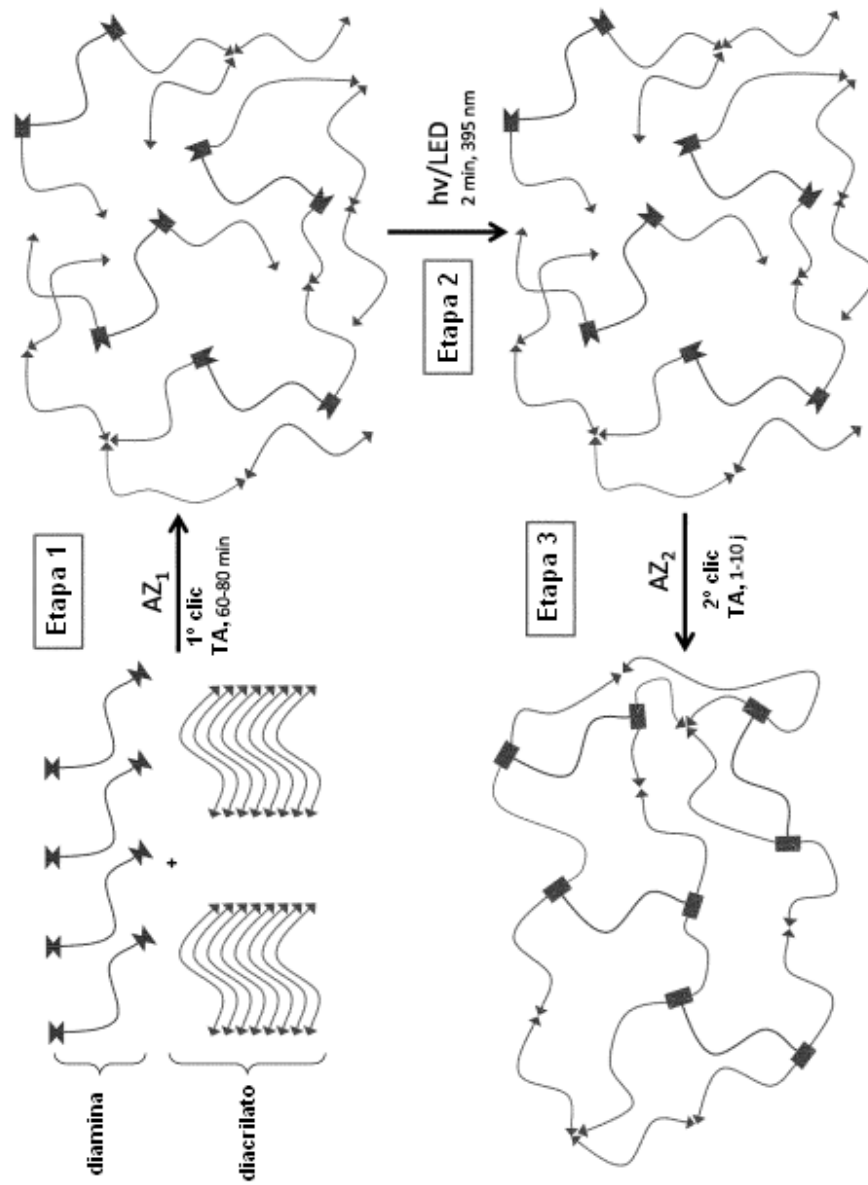


Figura 1

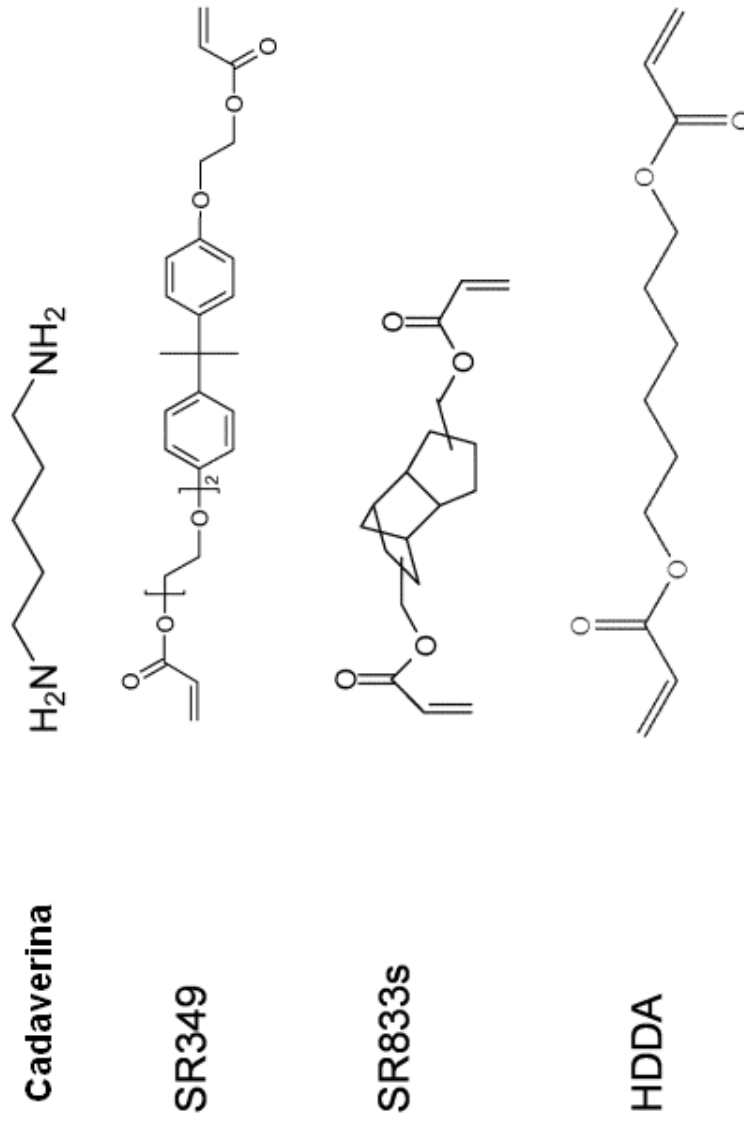


Figura 2

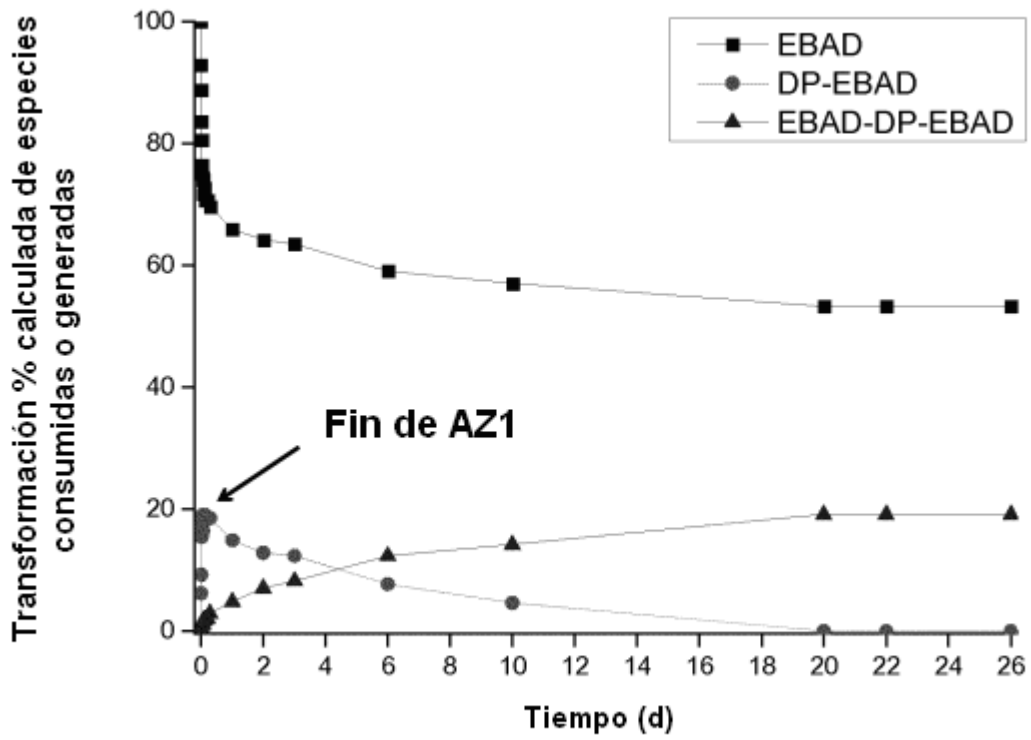


Figura 3

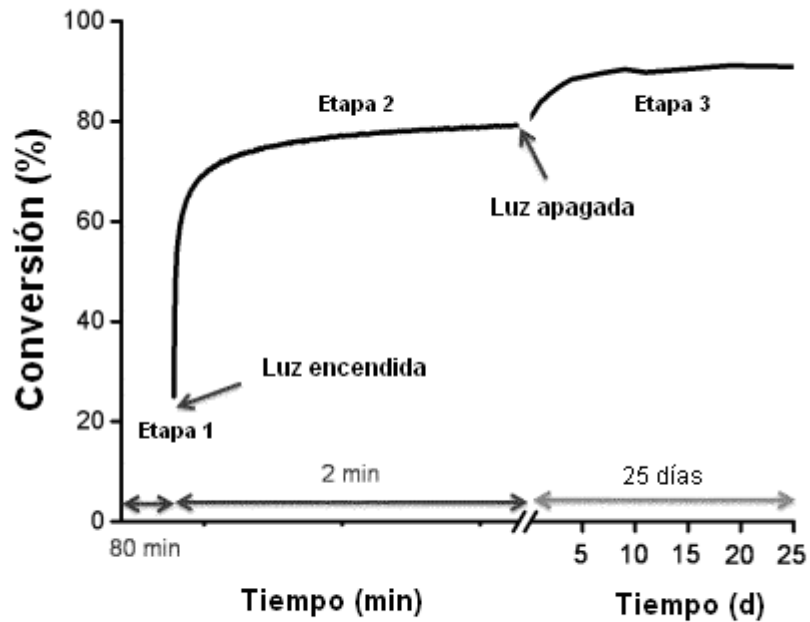


Figura 4

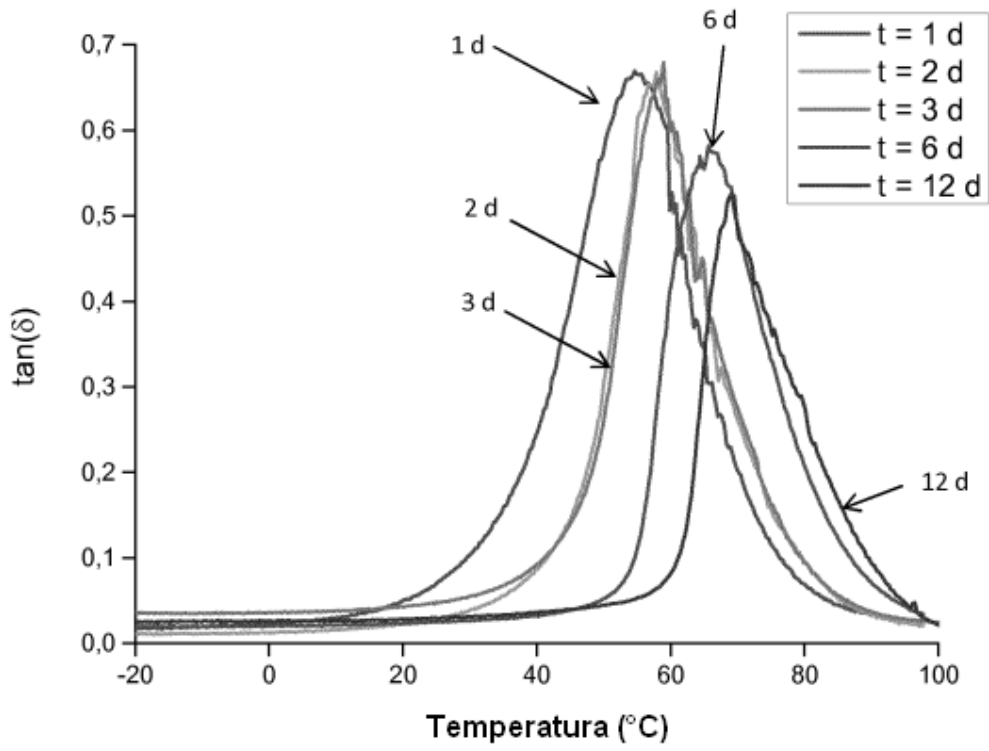


Figura 5

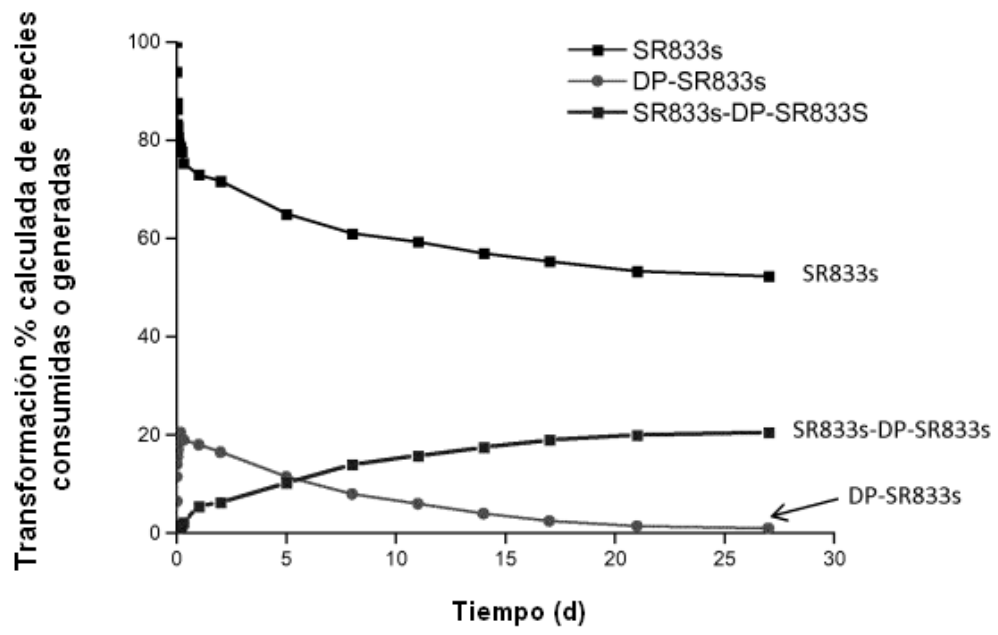


Figura 6

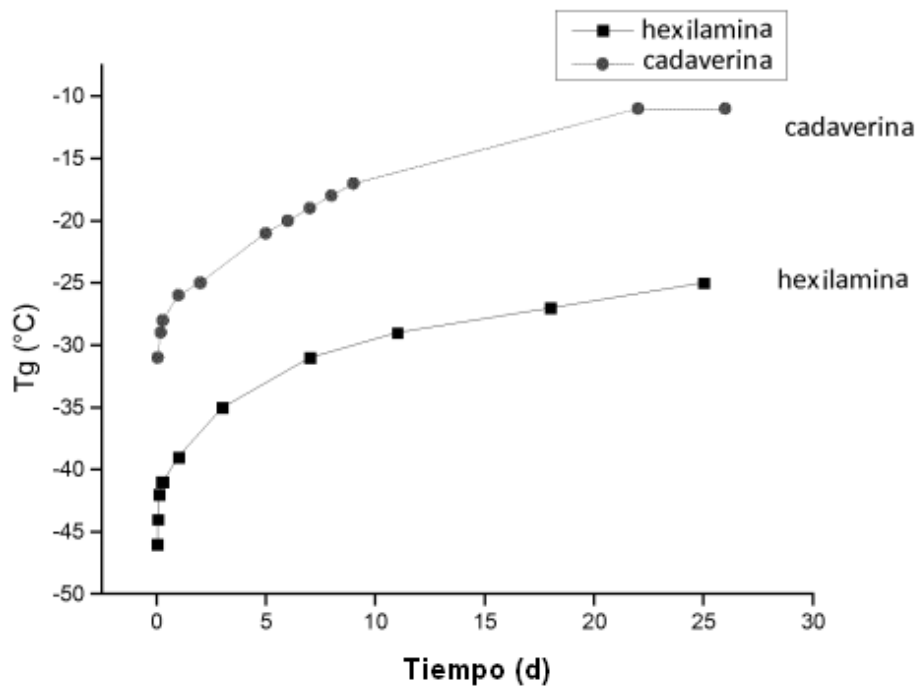


Figura 7

Ensayo de flexibilidad d = 0 j

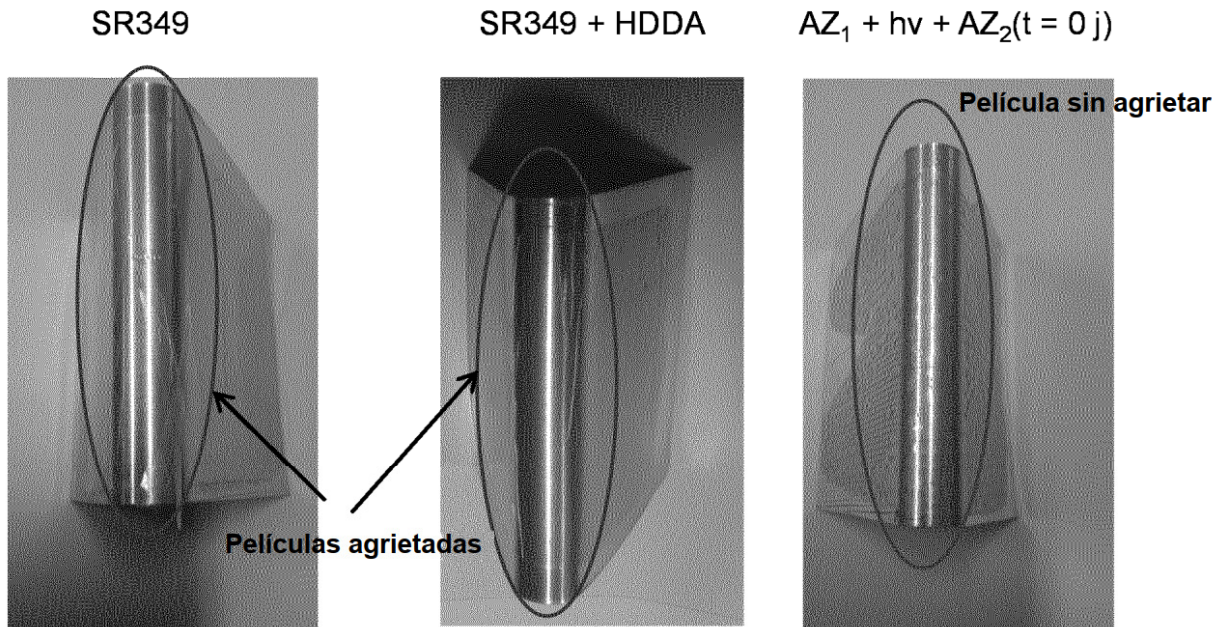


Figura 8

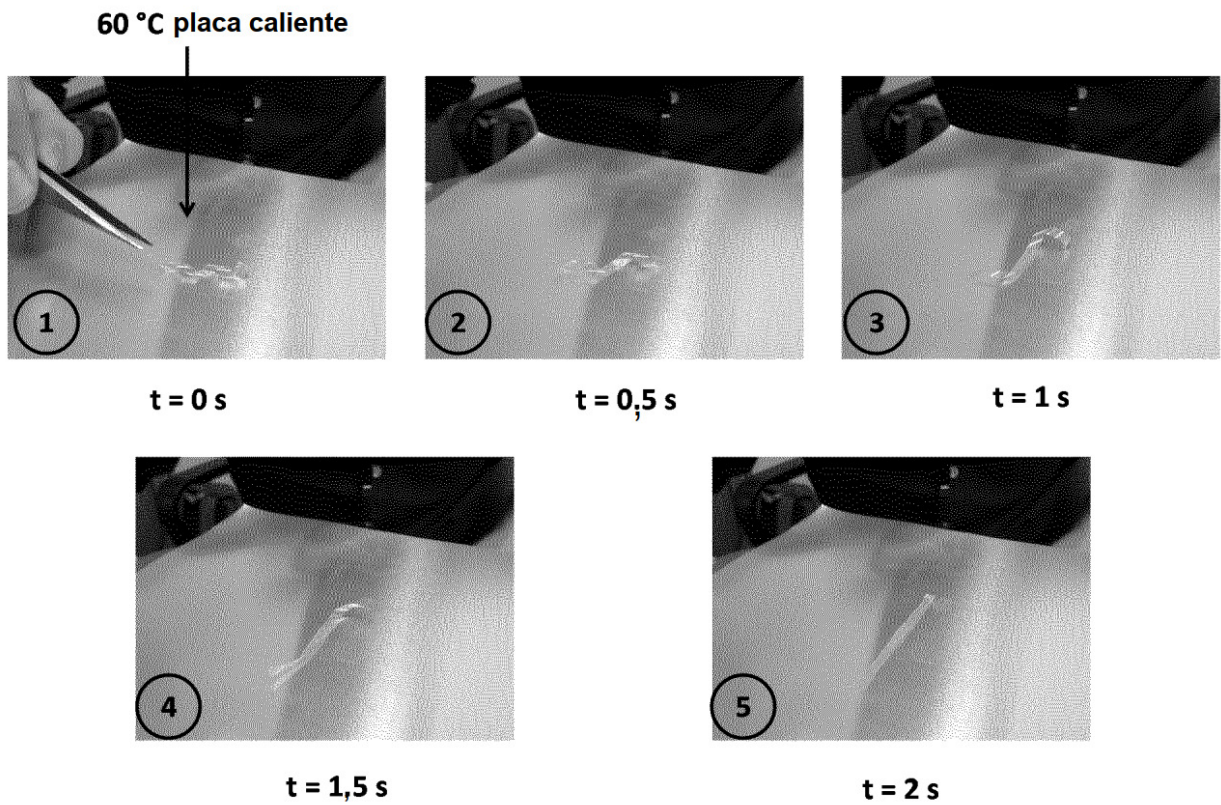


Figura 9