

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 664**

51 Int. Cl.:

C08F 2/50 (2006.01)

C08G 59/68 (2006.01)

C08F 122/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.03.2015 PCT/EP2015/054501**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.09.2015 WO15132295**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2015 E 15707398 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019 EP 3114148**

54 Título: **Método de fotopolimerización por radicales libres y/o catiónica inducida por luz**

30 Prioridad:

06.03.2014 EP 14158217

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

25.05.2020

73 Titular/es:

**UNIVERSITÉ DE HAUTE ALSACE (33.3%)
2, Rue des Frères Lumière
68093 Mulhouse Cedex, FR;
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (33.3%) y
UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE (33.3%)**

72 Inventor/es:

**LALVÉE, JACQUES;
XIAO, PU;
GIGMES, DIDIER y
DUMUR, FRÉDÉRIC**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 762 664 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de fotopolimerización por radicales libres y/o catiónica inducida por luz

5 Prioridad

Esta solicitud de patente reivindica prioridad para la solicitud de patente europea No. EP 14158217.1 presentada el 6 de marzo de 2014, cuyo contenido completo se incorpora en el presente documento como referencia.

10 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un nuevo método de fotopolimerización inducida por luz en condiciones de irradiación moderada, complejos iniciadores de cobre que se utilizarán en dicho método y polímeros obtenidos por dicho método.

15 En el presente documento, los números entre paréntesis ([]) se refieren al Listado de referencias que se proporciona al final del documento.

20 Antecedentes de la invención

En los últimos años, la fotopolimerización, incluida la fotopolimerización catiónica, ha sido objeto de una intensa investigación debido al continuo crecimiento de las aplicaciones académicas e industriales para nuevos monómeros y/o sistemas fotoiniciadores. El uso de fotoiniciadores aumenta constantemente no solo para aplicaciones tradicionales como recubrimientos, tintas y adhesivos, sino también más recientemente en aplicaciones de alta tecnología tales como optoelectrónica, estereolitografía y nanotecnología.

La fotopolimerización ofrece muchas ventajas en comparación con la polimerización térmica convencional, tal como el control espacial de la iniciación y el hecho de que la polimerización pueda llevarse a cabo sin disolvente y, por lo tanto, a un costo reducido. Otra ventaja importante es que se puede realizar a temperatura ambiente, a diferencia de la polimerización térmica que a menudo requiere una temperatura alta, lo que permite ganancias en términos de ahorro económico y de costos de energía. Finalmente, la polimerización catiónica generalmente no es sensible al oxígeno, lo cual es una gran ventaja porque no requiere el uso de una atmósfera inerte. Así, la fotopolimerización catiónica combina todas las ventajas mencionadas anteriormente.

35 Hasta ahora, la mayoría de las formulaciones utilizadas en la fotopolimerización se han podido usar solo con lámparas UV de alta intensidad. Esto genera problemas de seguridad para el operador debido a la longitud de onda utilizada, además de una eficiencia energética no óptima, lo que reduce el alcance de este enfoque. Para superar estos problemas, el uso de condiciones de irradiación suaves es, por lo tanto, un desafío importante y se busca activamente el desarrollo de nuevos agentes altamente absorbentes en la región visible y que permitan el uso de la emisores de luz en la región visible y bajo consumo de iniciadores, tanto a nivel industrial como académico.

40 Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de desarrollar nuevos sistemas iniciadores que desencadenen la fotopolimerización en condiciones suaves, por ejemplo, utilizando luz visible.

45 El documento GB 2 085 011 describe una composición de resina epóxica curable por calor que contiene un compuesto epóxico o una resina epóxica, una cantidad catalítica de una sal tipo onio aromática, una cantidad catalítica de un complejo de cobre orgánico, como cocatalizador, y opcionalmente, un estabilizador de luz.

50 El documento EP 1 837 352 describe una composición curable por rayos de energía activa que comprende como componentes esenciales un polímero de vinilo que tiene al menos un grupo terminal reactivo y al menos un iniciador de fotopolimerización de óxido de acilfosfina.

Breve descripción de los dibujos

55 Figura 1. (a) espectros de absorción UV-vis de E1, G1 y G2 en diclorometano y (b) espectros de absorción UV-vis de G1 en diclorometano (DCM) y acetonitrilo (ACN).

Figura 2. Espectros UV-vis de G1 en (a) DCM y (b) ACN después de diferentes tiempos de irradiación (diodo láser a 405 nm).

Figura 3. Voltamograma cíclico de E1 en acetonitrilo.

60 Figura 4. Espectros de ESR del radical generado en G1/lod1 tras la exposición a la lámpara halógena y atrapado por PBN en tolueno: (a) espectros experimentales y (b) simulados.

Figura 5. Fotólisis de estado estacionario de (a) E1/lod2, (b) G1/lod2 y (c) G2/lod2 ([Iod2] = 2,2 mM) en DCM tras la exposición con diodo láser a 405 nm; Espectros UV-vis registrados a diferentes tiempos de irradiación.

65 Figura 6. Trazo de decaimiento de E1 monitoreada a 480 nm inmediatamente después de la excitación con láser a 355 nm.

Figura 7. Curvas de decaimiento de G1 con la adición de diferentes cantidades de Iod1 monitoreadas a 600 nm inmediatamente después de la excitación con láser a 355 nm en diclorometano saturado con nitrógeno.

Figura 8. Perfiles de fotopolimerización de TMPTA en presencia de (a) E1/Iod2 (0,2%/2%, p/p) tras la exposición con diodo láser a 405 nm o 457 nm en laminado; (b) G1/Iod2 (0,2%/2% p/p) tras la exposición con diodo láser a 405 nm (curva 1) o 457 nm (curva 2), o con lámpara de halógeno (curva 3) en laminado; G1/Iod2/NVK (0,2%/2%/3%, p/p/p) tras la exposición con lámpara de halógeno en laminado (curva 4) o al aire (curva 5); (c) G2/Iod2 (0,2%/2% p/p) tras la exposición con diodo láser a 405 nm (curva 1) o 457 nm (curva 2), o con lámpara de halógeno (curva 3) en laminado.

Figura 9. (a) Perfil de fotopolimerización y (b) espectros IR registrados antes y después de la fotopolimerización de EPOX en presencia de G1/Iod1/NVK (0,2%/2%/3%, p/p/p) tras la exposición con lámpara de halógeno al aire.

Figura 10. Perfiles de fotopolimerización de la mezcla EPOX/TMPTA (50%/50%, p/p) en presencia de G1/Iod2/NVK (0,1%/3%/5%, p/p/p) (a) al aire o (b) en laminado tras la exposición con lámpara de halógeno.

Figura 11. El espectro de emisión de la lámpara de halógeno.

Figura 12. Espectros UV-vis de (a) E1 y (b) G2 en DCM después de diferentes tiempos de irradiación (diodo láser a 405 nm).

Figura 13. Espectros UV-vis de G1/Iod1 en DCM antes y después de los experimentos de LFP.

Figura 14. Red polimérica interpenetrada obtenida de la fotopolimerización de la mezcla TMPTA/EPOX (50%/50%) usando el sistema iniciador descrito en el Ejemplo 11. No se observa separación de fases por análisis óptico.

Definiciones

Para facilitar la comprensión de la presente invención, a continuación se definen varios términos y frases:

En general, el término "sustituido", precedido por el término "opcionalmente" o no, y los sustituyentes contenidos en las fórmulas de esta invención, se refieren a la sustitución de radicales de hidrógeno en una estructura dada con el radical de un sustituyente especificado. Cuando se puede sustituir más de una posición en cualquier estructura dada con más de un sustituyente seleccionado de un grupo específico, el sustituyente puede ser igual o diferente en cada posición. Como se usa en el presente documento, se contempla que el término "sustituido" incluya todos los sustituyentes permitidos de compuestos orgánicos.

Como se usa en el presente documento, el término "alifático" se refiere a fracciones alquilo, alqueno y alquino, como se define a continuación.

Como se usa en el presente documento, el término "alquilo" se refiere a grupos alquilo lineales y ramificados. Una convención análoga se aplica a otros términos genéricos tales como "alqueno", "alquino" y similares. En ciertas realizaciones, como se usa en el presente documento, "alquilo inferior" se usa para indicar aquellos grupos alquilo (sustituidos, no sustituidos, ramificados o no ramificados) que tienen aproximadamente 1-6 átomos de carbono. Los grupos alquilo ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, 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, fracciones y similares, que nuevamente pueden tener uno o más sustituyentes. Los grupos alqueno incluyen, pero no se limitan a, por ejemplo, etenilo, propenilo, butenilo, 1-metil-2-buten-1-ilo y similares. Los grupos alquino representativos incluyen, pero no se limitan a, etinilo, 2-propinilo (propargilo), 1-propinilo y similares. En general, el término "fracción aromática" o "arilo", como se usa en el presente documento, se refiere a fracciones hidrocarbonados mono o policíclicas insaturadas sustituidas o no sustituidas estables que tienen preferiblemente 3-14 átomos de carbono, que comprenden al menos un anillo que satisface la regla de Hückel para la aromaticidad. Los ejemplos de fracciones aromáticas incluyen, pero no se limitan a, fenilo, indanilo, indenilo, naftilo, fenantrilo y antracilo.

Como se usa en el presente documento, el término "alquilarilo" se refiere a una fracción arilo que contiene al menos un sustituyente alquilo, estando unida la fracción alquilarilo al resto de la molécula a través de cualquiera de los átomos del anillo arilo que ya no contiene un sustituyente. Como ejemplo, el término "alquilarilo C6-C14" se refiere a una fracción alquilarilo, tal como se definió anteriormente, que contiene un total de 6 a 14 átomos de carbono entre los grupos alquilo y arilo. Por ejemplo, una fracción metilfenilo es un alquilarilo C7. Por ejemplo, "alquilarilo C6-C14" abarca fracciones alquilarilo C0-C4 arilo C6-C10.

De manera similar, el término "aralquilo" se refiere a una fracción alquilo que contiene al menos un sustituyente arilo, estando unida la fracción aralquilo al resto de la molécula a través de cualquiera de los átomos de la cadena alquilo que no contienen ya un sustituyente. Como ejemplo, el término "aralquilo C6-C14" se refiere a una fracción aralquilo, como se definió anteriormente, que contiene un total de 6 a 14 átomos de carbono entre los grupos alquilo y arilo. Por ejemplo, una fracción feniletilo, que contiene un total de 8 átomos de carbono, es un aralquilo C8. Por ejemplo, "aralquilo C6-C14" abarca fracciones aril C6-C10 alquilo C0-C4.

En general, el término "fracción heteroaromático", "heteroarilo" o "heteroarilo", como se usa en el presente documento, se refiere a fracciones aromáticas estables sustituidas o no sustituidas, como se definió anteriormente, que tienen de aproximadamente cinco a aproximadamente diez átomos en el anillo de los cuales un átomo del anillo se selecciona de S, O y N; cero, uno o dos átomos del anillo son heteroátomos adicionales seleccionados independientemente de S, O y N; y los átomos restantes del anillo son carbono, el radical se une al resto de la molécula a través de cualquiera de los átomos del anillo, tales como, por ejemplo, piridilo, pirazinilo, pirimidinilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, tiazolilo, oxazolilo, isooxazolilo, tiadiazolilo, oxadiazolilo, tiofenilo, furanilo, quinolinilo, isoquinolinilo y similares.

Como se usa en el presente documento, el término "sililo" se refiere a una fracción $-\text{Si}(\text{R})_3$ o $-\text{Si}(\text{R}_2)-$ en el que cada aparición de R es independientemente una fracción alquilo C1-C6 o arilo C6-C10.

5 Como se usa en el presente documento, la expresión "C_x-C_y, preferiblemente C_{x1}-C_{y1}, alquilarilo, aralquilo o arilo", en la que x, y, x1 y y1 representan números enteros que indican el número de átomos de carbono en la fracción química a la que se refiere (por ejemplo, "alquilarilo", "aralquilo", "arilo"), significa alquilarilo "C_x-C_y, aralquilo C_x-C_y o arilo C_x-C_y, preferiblemente alquilarilo C_{x1}-C_{y1}, aralquilo C_{x1}-C_{y1} o arilo C_{x1}-C_{y1}". Del mismo modo, la expresión "alquilarilo, aralquilo o arilo C_x-C_y", significa alquilarilo "C_x-C_y, aralquilo C_x-C_y o arilo C_x-C_y".

10

Descripción detallada de ciertas realizaciones preferidas de la invención

15 Como se señaló anteriormente, ha habido un interés creciente en los últimos años en el desarrollo de iniciadores complejos que catalizan reacciones de polimerización en condiciones de irradiación suave, por ejemplo, bajo irradiación de luz visible. Se han informado complejos de iridio y rutenio que logran esto. Sin embargo, estas estructuras son costosas y difíciles de sintetizar y, por lo tanto, tienen un ámbito de aplicación muy limitado; específicamente, no son adecuadas para aplicaciones industriales. Se han realizado otros intentos con los complejos de Ni, Zn, Fe, Cr y Co. Pero estos intentos han fallado. Los inventores descubrieron que el campo es completamente impredecible, porque es difícil determinar la combinación correcta de átomos de metal y ligandos que producirán un complejo fotoiniciador con propiedades adecuadas para inducir la fotopolimerización bajo irradiación de luz suave, por ejemplo bajo luz visible. Específicamente, para ser útil para tal propósito, el complejo resultante debe tener un equilibrio de propiedades adecuadas, que incluyen:

- Capacidad para absorber la luz, preferiblemente en condiciones de irradiación moderada.
- 25 - Tiempo de vida del estado excitado que es compatible con el inicio de la polimerización por radicales libres
- Propiedades redox adecuadas
- Reversibilidad de la reacción redox.

Ventajosamente, el complejo resultante puede exhibir las siguientes propiedades:

- 30 - Una capacidad para absorber la luz en condiciones de irradiación moderada, tal como en el intervalo de 200-900 nm; por ejemplo en el intervalo visible 390-700 nm;
- Un tiempo de vida > 10 ps;
- Propiedades redox en el intervalo de -2 a 2 V;
- 35 - Reversibilidad de la reacción redox mejor que 50%.

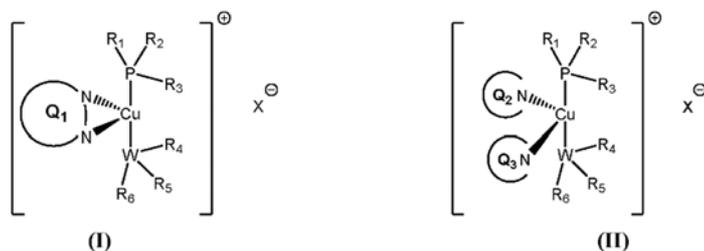
Los inventores han descubierto que el cobre con una selección adecuada de ligandos puede formar complejos que tienen las propiedades requeridas anteriormente mencionadas adecuadas para servir como fotoiniciador de la fotopolimerización por radicales libres; además de la fotopolimerización catiónica promovida por radicales libres cuando se usa junto con un iniciador de catión de vinilo adecuado.

40 En este contexto, se proporciona en el presente documento un nuevo método de fotopolimerización para la polimerización por radicales libres y/o catiónica bajo irradiación de luz suave, por ejemplo, bajo irradiación de luz visible, empleando además una nueva especie de catalizador. De acuerdo con la presente invención, en un aspecto, se proporciona un método para efectuar fotopolimerización por radicales libres y/o catiónica bajo condiciones de irradiación de luz que varían de $\lambda = 200-900$ nm, por ejemplo bajo irradiación de luz visible, que comprende la etapa de polimerización de al menos un componente polimerizable seleccionado del grupo que consiste en:

- 50 (i) un monómero etilénicamente insaturado, cuya polimerización puede efectuarse mediante polimerización por radicales libres; y/o
- (ii) un monómero etilénicamente insaturado o un monómero que contiene epoxi; cuya polimerización puede efectuarse por polimerización catiónica;

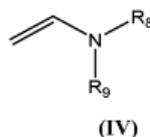
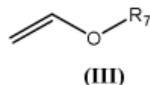
en presencia de:

- 55 A) irradiación de luz que varía de $\lambda = 200-900$ nm, por ejemplo en el intervalo visible $\lambda = 390-700$ nm;
- B) un complejo iniciador de fórmula I o II



en el que

- 5 Q₁ representa un sistema poliaromático conjugado que contiene dos átomos de nitrógeno cuyo par solitario de electrones forma un enlace con el átomo de cobre;
 Q₂ y Q₃ representan independientemente un sistema poliaromático conjugado que contiene un átomo de nitrógeno cuyo par solitario de electrones forma un enlace con el átomo de cobre;
 W representa un átomo de fósforo o nitrógeno;
 10 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆ representan cada uno independientemente una fracción alifática o aromática, preferiblemente una fracción alquilo C₆₋₂₀ o arilo C₆₋₁₀; en la que las fracciones alquilo y/o arilo pueden estar, individualmente, sustituidas adicionalmente con una o más fracciones alquilo C₁₋₆ lineales o ramificados o arilo C₆₋₁₀; y en las que R₃ y R₄, junto con los átomos P, Cu y W, pueden formar un anillo de 6 a 8 miembros;
 X representa un contraión adecuado; preferiblemente BF₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻ o Cl⁻;
 15 C) una sal de yodonio de fórmula (R^A)₂I⁺; en la que cada aparición de R^A representa independientemente una fracción arilo C₆₋₁₀; en la que la fracción arilo puede estar, individualmente, sustituida adicionalmente con una o más fracciones alifáticas o aromáticas, preferiblemente una o más fracciones alquilo C₁₋₆ lineales o ramificados o arilo C₆₋₁₀; y siempre que, cuando al menos un componente polimerizable sea un monómero etilénicamente insaturado o un monómero que contiene epoxi; cuya polimerización se efectúa por polimerización catiónica, el método de fotopolimerización se lleva a cabo adicionalmente en presencia de:
 20 D) un iniciador catiónico de vinilo que tiene la estructura III o IV:



- 25 en la que R₇ representa una fracción alquilo C₁₋₆ o heteroalqueno C₁₋₁₀ lineal o ramificada o una fracción arilo C₆₋₁₀; y R₈ y R₉ representan independientemente una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada o una fracción arilo C₆₋₁₀; en la que R₈ y R₉ juntos pueden formar una fracción heteroarilo cíclica.
- 30 Como comprenderá el lector, dependiendo del tipo de monómero o monómeros utilizados (es decir, si el monómero polimeriza de acuerdo con un mecanismo de radicales libres o un mecanismo catiónico), y dependiendo del uso o no de un catión de vinilo iniciador D) en combinación con el fotoiniciador de cobre B) y la sal de yodonio C), el método de fotopolimerización de acuerdo con la invención puede lograr:
- 35 - fotopolimerización por radicales libres
 - fotopolimerización catiónica; o
 - tanto polimerización por radicales libres como catiónica.

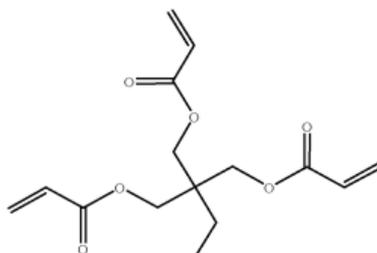
En otras palabras, el iniciador catiónico de vinilo D) es opcional y puede usarse si se desea la fotopolimerización catiónica. Como tal, el método de fotopolimerización de acuerdo con la invención puede comprender A), B) y C), como se definió anteriormente, y en variantes a continuación. Además, el método de fotopolimerización de acuerdo con la invención puede comprender A), B), C) y D), como se definió anteriormente, y en variantes a continuación.

45 Ventajosamente, cuando se usa D), el método de fotopolimerización comprende además, en combinación con el iniciador de catión de vinilo que tiene la estructura III o IV, una fracción silano de fórmula (R^B)₃SiH; en la que cada aparición de R^B representa independientemente -SiR₃ en la que cada aparición de R representa independientemente una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada.

50 a) Componente polimerizable

Ventajosamente, el componente polimerizable puede ser un monómero etilénicamente insaturado, cuya polimerización puede efectuarse por polimerización por radicales libres. Como se usa en el presente documento, el término "monómero etilénicamente insaturado" se refiere a un monómero que contiene al menos un doble enlace carbono-carbono. Preferiblemente, los monómeros etilénicamente insaturados cuya polimerización puede efectuarse mediante

5 polimerización por radicales libres, contiene al menos un doble enlace carbono-carbono que se conjuga con una fracción arilo (por ejemplo, fenilo), un grupo carboxilo (C = O) u otro doble enlace. Dichos monómeros en esta categoría incluyen, por ejemplo, acrilatos $-\text{[(ROCO)CHCH}_2\text{-]}$ (ácido acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, etc.), metacrilatos $-\text{[(ROCO)C(Me)CH}_2\text{-]}$ (ácido metacrílico, ácido metil metacrílico, etc.), estireno, etileno, propileno, N-vinil acrilamida, N-vinilpirrolidona. Por ejemplo, el componente polimerizable puede ser triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA):



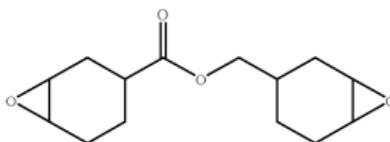
10 Ventajosamente, el componente polimerizable puede ser un monómero etilénicamente insaturado o un monómero que contiene epoxi cuya polimerización puede efectuarse mediante polimerización catiónica. Los ejemplos de estos monómeros incluyen vinil éteres $-\text{[ROCHCH}_2\text{-]}$ tales como vinil metil éter, vinil etil éter, vinil isobutil éter; y monómeros epoxi. Como se usa en el presente documento, el término "monómero epóxico" se refiere a una fracción que comprende una fracción oxirano que tiene la estructura:

15



en la que "*" denota el punto de unión de la fracción oxirano al resto del monómero. Por ejemplo, el componente polimerizable puede ser el monómero epóxico (EPOX) que tiene la siguiente estructura:

20



25 Ventajosamente, el componente polimerizable puede ser una mezcla de dos o más componentes que son polimerizables mediante diferentes mecanismos de polimerización: polimerización por radicales libres o polimerización catiónica, respectivamente. Por ejemplo, el componente polimerizable puede ser una mezcla de TMPTA y EPOX. Otros ejemplos incluyen mezclas de viniléter/acrilato y viniléter/epoxi.

30 Una ventaja importante de los complejos fotoiniciadores de cobre descritos en este documento es doble: (i) generan radicales libres en condiciones de irradiación que varían de $\lambda = 200\text{-}900\text{ nm}$, por ejemplo, dentro del intervalo de luz visible $\lambda = 390\text{-}700\text{ nm}$, y (ii) se someten a un ciclo catalítico fotorredox que inicia la fotopolimerización catiónica promovida por radicales libres, cuando se combina con un iniciador de vinilo catiónico adecuado. Por consiguiente, el uso de los complejos fotoiniciadores de cobre de la invención en condiciones de irradiación de luz suave permite las polimerizaciones concomitantes por radicales libres y catiónica cuando se usa una mezcla de monómeros con estos mecanismos de polimerización distintos. Esto permite la preparación de redes interpenetradas de polímeros que tienen diferentes mecanismos de polimerización (radicales libres y catiónica), con un solo fotoiniciador. Esta es una ventaja sorprendente, en comparación con los métodos existentes, que requieren el uso de dos iniciadores de polimerización diferentes: un fotoiniciador para la polimerización por radicales libres y un iniciador catiónico para la polimerización catiónica. Necesariamente, el uso de dos iniciadores diferentes significa tiempos de inicio diferentes, y por lo tanto polimerizaciones que pueden ir a diferentes velocidades y/o con diferentes eficiencias, lo que conduce a redes de polímeros interpenetrados mucho menos homogéneas que las obtenibles por el método de fotopolimerización de la invención.

40

b) irradiación con luz suave

45 Como se usa en el presente documento, el término "irradiación de luz" se refiere al espectro visible y UV medio a cercano, que varía de $200\text{-}900\text{ nm}$ en longitudes de onda.

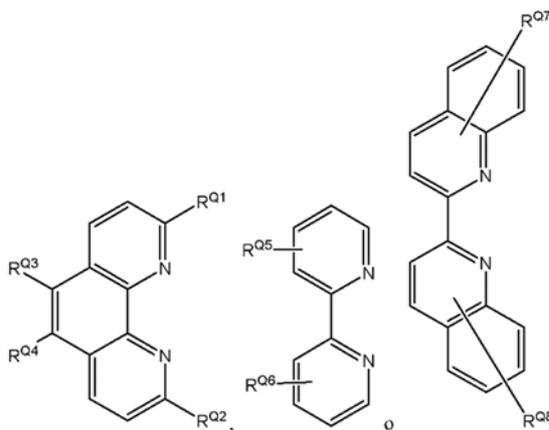
50 Ventajosamente, la irradiación de luz suave puede ser proporcionada por una fuente de luz visible. Ventajosamente, cualquier fuente de luz visible puede usarse para llevar a cabo el método de fotopolimerización de acuerdo con la invención. Por luz visible se entiende el espectro visible en las longitudes de onda de aproximadamente $390\text{ a }700\text{ nm}$. Por ejemplo, se puede utilizar la luz emitida por bombillas LED, diodos láser, bombillas fluorescentes verdes, lámparas halógenas, lámparas domésticas, incluidas lámparas de bajo consumo, o luz natural.

Ventajosamente, la irradiación de luz suave puede ser proporcionada por una fuente de luz UV de mediana a cercana. Ventajosamente, se puede usar cualquier fuente de luz UV media a cercana para llevar a cabo el método de fotopolimerización de acuerdo con la invención. Por luz UV media a cercana se entiende el espectro de luz en las longitudes de onda de aproximadamente 200 a 390 nm. Por ejemplo, se puede utilizar la luz emitida por lámparas de tipo BLB, lámparas de vapor de mercurio, lámparas de vapor de sodio o lámparas de arco de xenón.

Una ventaja importante de la invención es que la fotopolimerización puede realizarse bajo condiciones de irradiación muy suaves. Por ejemplo, se puede usar una lámpara halógena doméstica simple.

c) Complejo iniciador

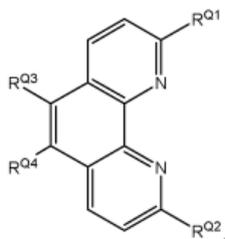
Ventajosamente, en el complejo iniciador de fórmula I: Q₁ puede tener la fórmula:



en la que

R^{Q1} y R^{Q2} representan independientemente H o una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada; R^{Q3} y R^{Q4} representan independientemente H o -NR^CR^D en la que R^C y R^D representan independientemente una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada o una fracción arilo C₆₋₁₀; en la que R^C y R^D juntos pueden formar una fracción heterocíclica de 5 o 6 miembros en la que la fracción heterocíclica puede estar adicionalmente sustituida con -CN, una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada, una fracción arilo C₆₋₁₀ o heteroarilo C₆₋₁₂; R^{Q5} y R^{Q6} representan independientemente H o una fracción alquilo C₁₋₁₀ lineal o ramificada; en la que las fracciones alquilo pueden estar independientemente sustituidas adicionalmente con -NR^ER^F en la que R^E y R^F representan independientemente una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada o una fracción arilo C₆₋₁₀, o en la que R^E y R^F junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman una fracción heterocíclica C₆₋₁₂ mono o policíclica; R^{Q7} y R^{Q8} representan independientemente H, una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada o una fracción arilo C₆₋₁₀.

Ventajosamente, en el complejo iniciador de fórmula I, Q₁ es una fracción heteroarilo policíclica condensada que tiene la fórmula:

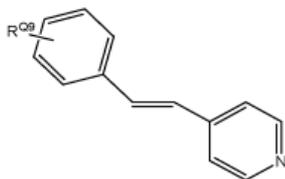


en la que

R^{Q1} y R^{Q2} representan independientemente H o una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada; y R^{Q3} y R^{Q4} representan independientemente H o -NR^CR^D en la que R^C y R^D representan independientemente una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada o una fracción arilo C₆₋₁₀; en la que R^C y R^D juntos pueden formar una fracción heterocíclica de 5 o 6 miembros en la que la fracción heterocíclica puede estar adicionalmente sustituida con -CN, una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada, una fracción arilo C₆₋₁₀ o heteroarilo C₆₋₁₂.

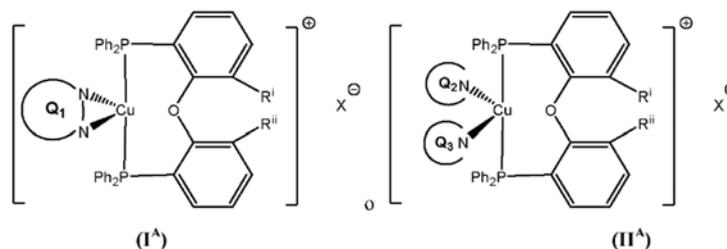
Ventajosamente, en el complejo iniciador de fórmula II:

Q₂ y Q₃ independientemente pueden tener la fórmula:



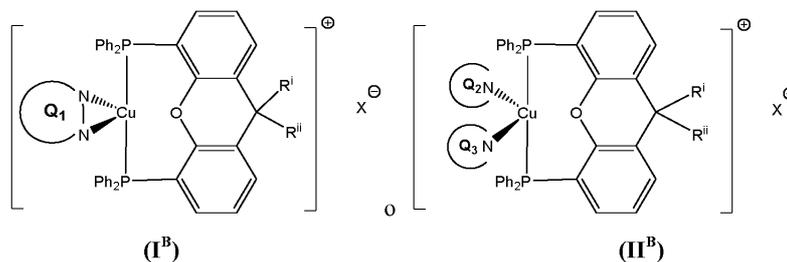
- 5 en la que R^{Q3} representa H o -NR^GR^H en la que R^G y R^H representan independientemente una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada o una fracción arilo C₆₋₁₀.

Ventajosamente, el complejo iniciador puede tener la fórmula I^A o II^A:



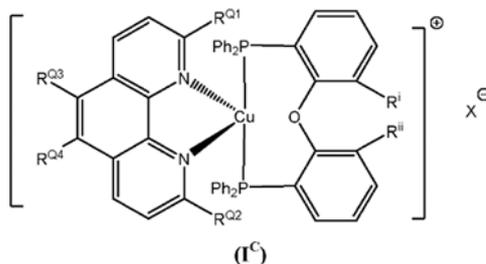
- 10 en la que Q₁, Q₂ y Q₃ son como se definió anteriormente; y Rⁱ y Rⁱⁱ representan independientemente H o una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada.

- 15 Ventajosamente, el complejo iniciador puede tener la fórmula I^B o II^B:



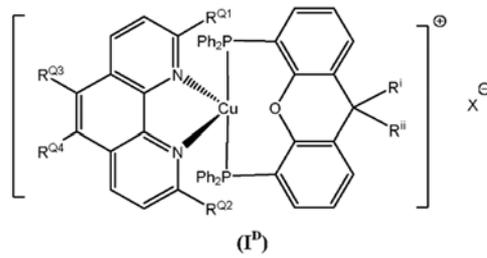
- 20 en la que Q₁, Q₂ y Q₃ son como se definieron anteriormente; y Rⁱ y Rⁱⁱ representan independientemente H o una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada.

Ventajosamente, el complejo iniciador puede tener la fórmula I^C:



- 25 en la que
- R^{Q1} y R^{Q2} representan independientemente H o una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada;
 R^{Q3} y R^{Q4} representan independientemente H o -NR^CR^D en la que R^C y R^D representan independientemente una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada o una fracción arilo C₆₋₁₀; en la que R^C y R^D juntos pueden formar una fracción heterocíclica de 5 o 6 miembros en la que la fracción heterocíclica puede estar adicionalmente sustituida con una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada o una fracción arilo C₆₋₁₀ o heteroarilo C₆₋₁₂; y Rⁱ y Rⁱⁱ representan independientemente H o una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada.

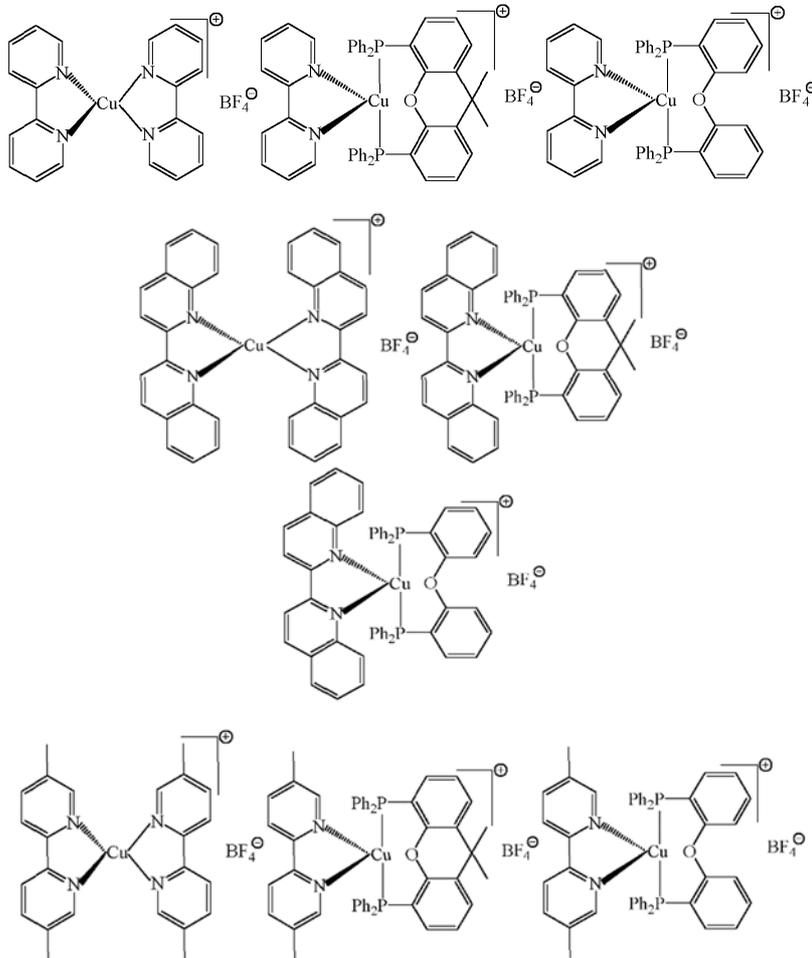
- 35 Ventajosamente, el complejo iniciador puede tener la fórmula I^D:

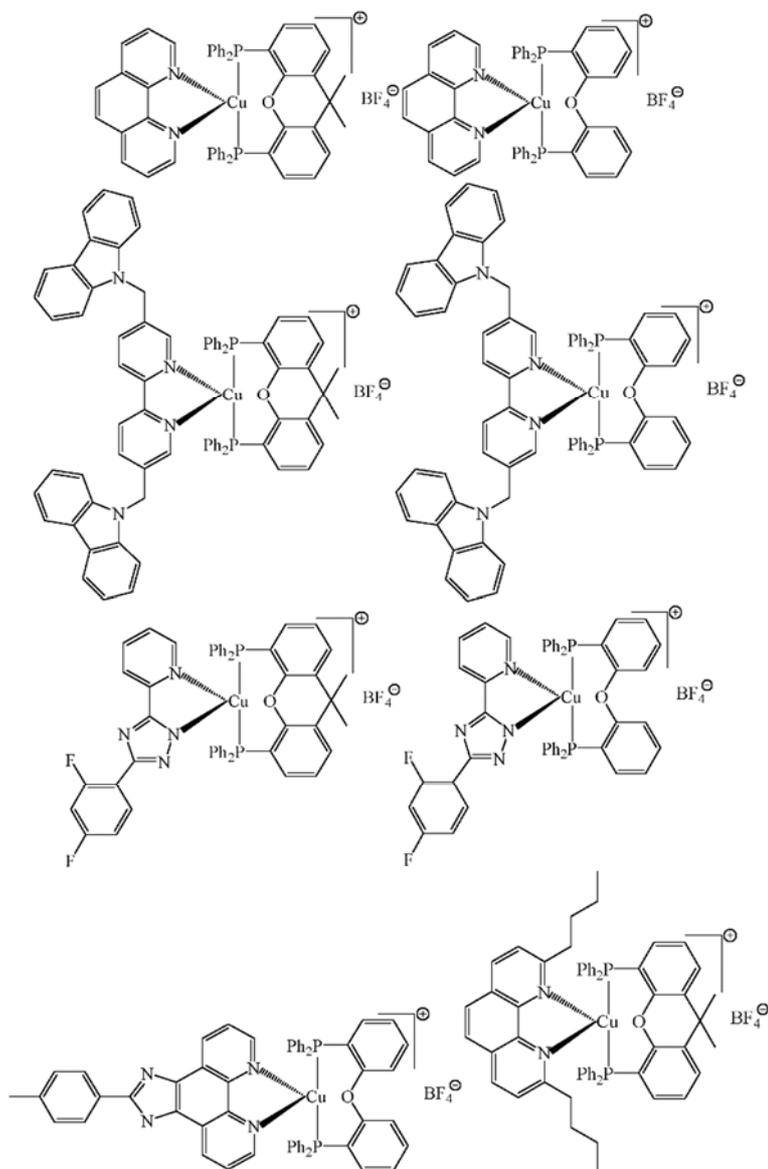


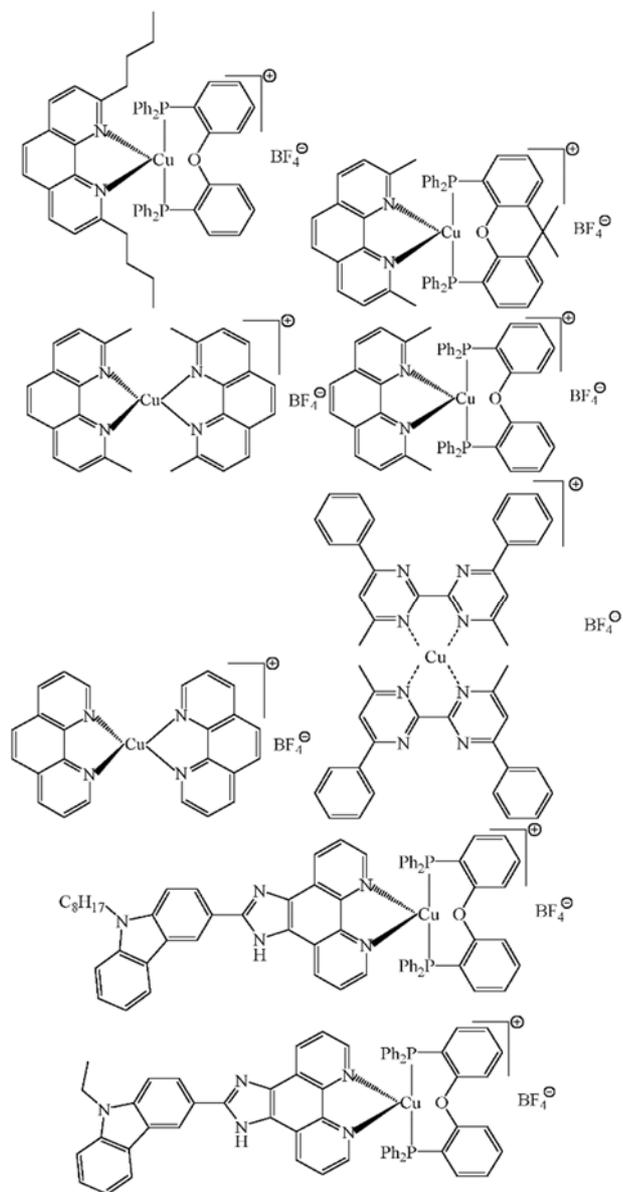
en la que

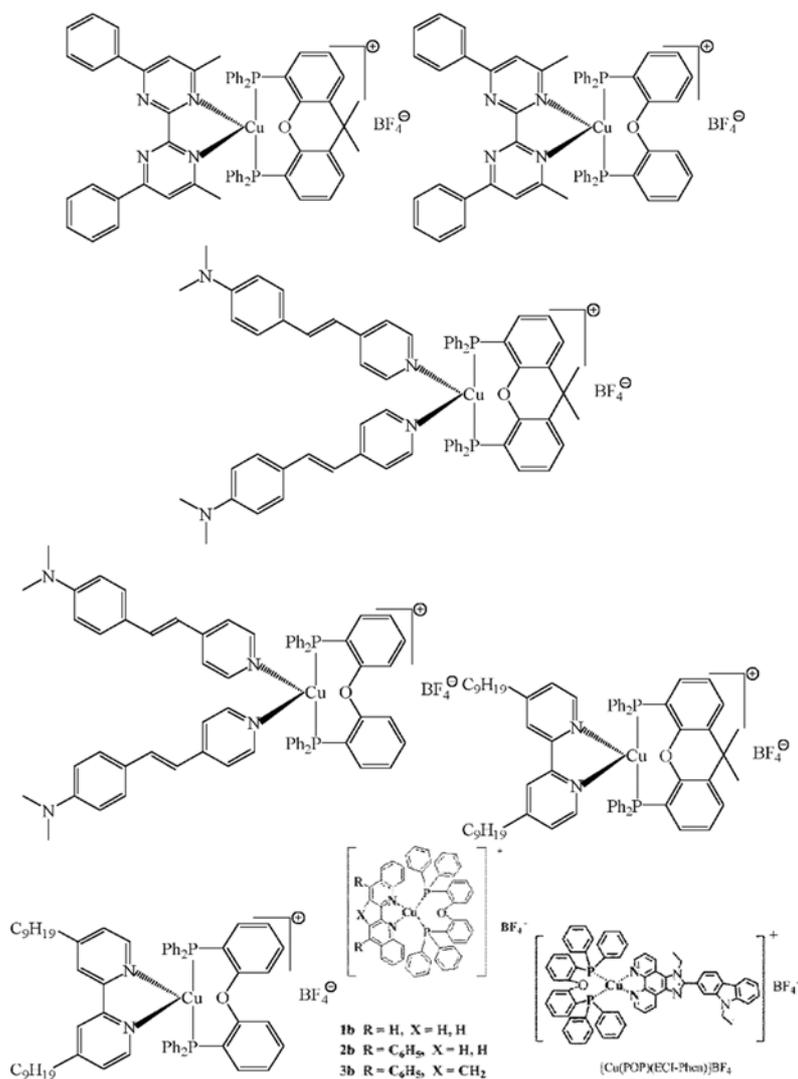
- 5 R^{Q1} y R^{Q2} representan independientemente H o una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada;
 R^{Q3} y R^{Q4} representan independientemente H o -NR^CR^D en la que R^C y R^D representan independientemente una
 fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada o una fracción arilo C₆₋₁₀; en la que R^C y R^D juntos pueden formar una fracción
 heterocíclica de 5 o 6 miembros en la que la fracción heterocíclica puede estar adicionalmente sustituida con una
 fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada o una fracción arilo C₆₋₁₀ o heteroarilo C₆₋₁₂; y
 10 Rⁱ y Rⁱⁱ representan independientemente H o una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada.

Ventajosamente, el complejo iniciador puede tener una de las siguientes estructuras:



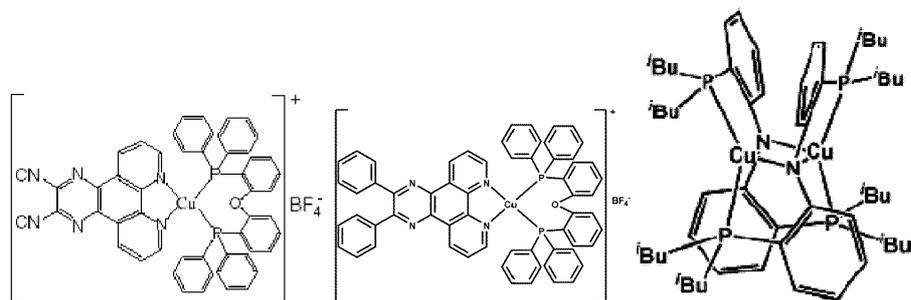




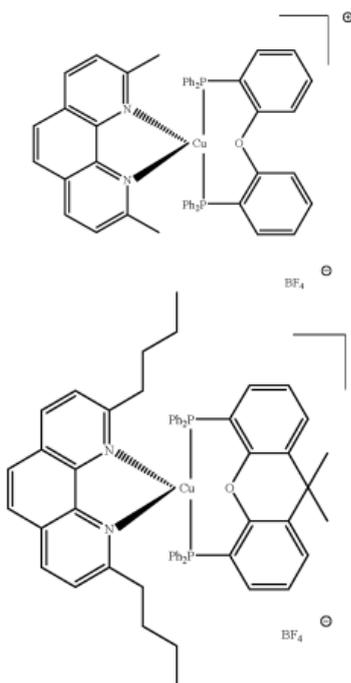


En los complejos 1b y 2b anteriores, «X=H,H» significa que las posiciones correspondientes en los grupos quinolinilo no están sustituidas.

5



Preferiblemente, el complejo iniciador puede tener una de las siguientes estructuras:



Ventajosamente, en el complejo iniciador de fórmula I o II, el contraión X^- puede representar BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- o Cl^- .

5

d) sal de yodonio

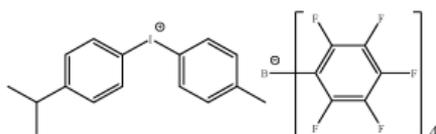
Ventajosamente, en la sal de yodonio de fórmula $(R^A)_2I^+$, cada aparición de R^A representa independientemente una fracción fenilo; en la que la fracción fenilo puede estar, individualmente, sustituida adicionalmente con una o más fracciones alquilo C_{1-6} lineales o ramificadas. Por ejemplo, la fracción fenilo puede tener grupos metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, t-butilo, preferiblemente en posición orto con respecto al átomo de yodo.

10

Ventajosamente, el contraión de la sal de yodonio de fórmula $(R^A)_2I^+$ puede ser cualquier contraión adecuado cargado negativamente. Por ejemplo, puede ser $B(PhF_6)_4^-$, PF_6^- , SbF_6^- o Cl^- .

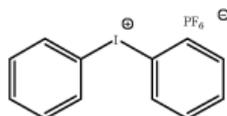
15

Ventajosamente, la sal de yodonio puede tener una de las siguientes estructuras:



o

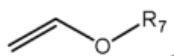
20



e) iniciador del catión de vinilo

Ventajosamente, el iniciador catiónico de vinilo puede tener la fórmula III

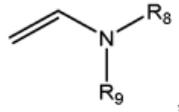
25



en la que R_7 puede representar $-(CH_2-CH_2)-O-(CH_2-CH_2)-O-(CH_2-CH_2)-O-CH=CH_2$ (es decir, el iniciador catiónico de vinilo puede ser trietilenglicol divinil éter).

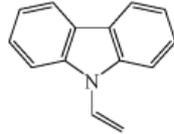
30

Ventajosamente, el iniciador catiónico de vinilo puede tener la fórmula IV



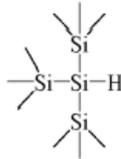
en la que R₈ y R₉ juntos pueden formar una fracción heteroarilo cíclica. Por ejemplo, el iniciador catiónico de vinilo tiene la siguiente estructura:

5



Ventajosamente, el iniciador catiónico de vinilo de fórmula III o IV se puede usar en combinación con una fracción de silano de fórmula (R^B)₃SiH; en la que cada aparición de R^B representa independientemente -SiR₃ en la que cada aparición de R representa independientemente una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada. Por ejemplo, la fracción de silano puede tener la siguiente estructura:

10



15 f) polímero

En otro aspecto, se proporciona un material polimérico obtenible por el método de fotopolimerización de acuerdo con la presente invención. Las variantes descritas anteriormente para los diversos componentes para el método de fotopolimerización son haciendo los cambios necesarios, aplicables a esta sección, y se entenderá que se aplican a la definición del material o los materiales poliméricos obtenidos por el método de la invención.

20

Ventajosamente, el material polimérico puede obtenerse fotopolimerizando al menos en parte un monómero etilénicamente insaturado cuya polimerización se efectúa por polimerización por radicales libres, y un monómero etilénicamente insaturado o un monómero que contiene epoxi cuya polimerización se efectúa por polimerización catiónica, de acuerdo con la fotopolimerización inducida por luz suave de acuerdo con la invención; para formar una red interpenetrada de polímeros generados por polimerizaciones concomitantes de radicales libres y catiónicas.

25

g) composiciones líquidas

En otro aspecto, se proporciona una composición líquida, curable por exposición a irradiación de luz que varía de λ = 200-900 nm, por ejemplo en el intervalo visible λ = 390-700 nm; que contiene:

30

(a) al menos un componente polimerizable seleccionado del grupo que consiste en:

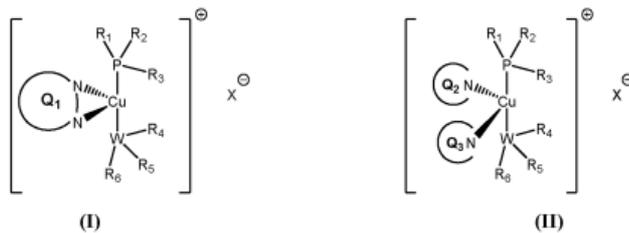
(b) un monómero etilénicamente insaturado, cuya polimerización puede efectuarse mediante polimerización por radicales libres; y/o

35

(ii) un monómero etilénicamente insaturado o un monómero que contiene epoxi; cuya polimerización puede efectuarse por polimerización catiónica;

40

(b) un complejo fotoiniciador de fórmula I o II:



45 en la que

Q₁ representa un sistema poliaromático conjugado que contiene dos átomos de nitrógeno cuyo par solitario de electrones forma un enlace con el átomo de cobre;

Q₂ y Q₃ representan independientemente un sistema poliaromático conjugado que contiene un átomo de nitrógeno cuyo par solitario de electrones forma un enlace con el átomo de cobre;

5 W representa un átomo de fósforo o nitrógeno;

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆ representan cada uno independientemente una fracción alquilo C₆₋₂₀ o arilo C₆₋₁₀; en la que los fracciones alquilo y/o arilo pueden estar, individualmente, adicionalmente sustituidas con una o más fracciones alquilo C₁₋₆ lineales o ramificadas; y en la que R₃ y R₄, junto con los átomos P, Cu y W, pueden formar un anillo de 6 a 8 miembros;

10 X representa un contraión adecuado; preferiblemente BF₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻ o Cl⁻;

(c) una sal de yodonio de fórmula (R^A)₂I⁺; en la que cada aparición de R^A representa independientemente una fracción arilo C₆₋₁₀; en la que la fracción arilo puede estar, individualmente, sustituida adicionalmente con una o más fracciones alquilo C₁₋₆ lineales o ramificadas; y siempre que

15 (d) cuando al menos un componente polimerizable (a) es un monómero etilénicamente insaturado o un monómero que contiene epoxi; cuya polimerización puede efectuarse mediante polimerización catiónica, la composición líquida comprende además un iniciador catiónico de vinilo que tiene la estructura III o IV:



20 en la que R₇, R₈ y R₉ representan independientemente una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada a una fracción arilo C₆₋₁₀; en la que R₈ y R₉ juntos pueden formar una fracción heteroarilo cíclica.

25 Las variantes descritas anteriormente para los diversos componentes para el método de fotopolimerización son aplicables haciendo los cambios necesarios a esta sección, y se entenderá que se aplican a la definición de la composición líquida definida anteriormente.

30 Ventajosamente, la composición líquida puede comprender además, en combinación con el iniciador catiónico de vinilo que tiene la estructura III o IV, una fracción silano de fórmula (R^B)₃SiH; en la que cada aparición de R^B representa independientemente -SiR₃ en la que cada aparición de R representa independientemente una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada.

h) Usos

35 En otro aspecto, se proporciona el uso de un complejo de cobre de fórmula I o II como iniciador para fotopolimerización por radicales libres o fotopolimerización catiónica en condiciones de irradiación de luz que varían de λ = 200-900 nm, por ejemplo, bajo irradiación de luz visible (preferiblemente en el intervalo de 390-700 nm).

40 En otro aspecto, se proporciona el uso de un complejo de cobre de fórmula I o II para la preparación de una red interpenetrada de al menos dos polímeros cuya polimerización se efectúa por fotopolimerización por radicales libres y fotopolimerización catiónica, respectivamente, bajo condiciones de irradiación de luz que varían de λ = 200-900 nm, por ejemplo bajo irradiación con luz visible (preferiblemente en el intervalo de λ = 390-700 nm).

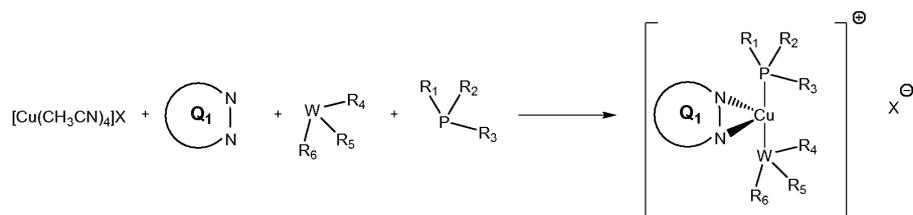
45 Asimismo, las variantes descritas anteriormente para los diversos componentes para el método de fotopolimerización son aplicables haciendo los cambios necesarios a esta sección, y se entenderá que se aplican a la definición de los usos definidos anteriormente.

i) métodos sintéticos

50 El especialista tiene la literatura bien establecida de química de ligandos y heterocíclica para utilizar, en combinación con la información contenida en el presente documento, para orientación sobre estrategias de síntesis, grupos protectores y otros materiales y métodos útiles para la síntesis de los complejos de cobre de esta invención. Por ejemplo, el lector puede referirse a la sección de Ejemplos a continuación, y a las referencias citadas allí para los enfoques de síntesis adecuados para la preparación de algunos de los ligandos descritos en este documento. Además, el lector puede referirse a la referencia 41-45 para enfoques de síntesis para complejos de cobre específicos adecuados para llevar a cabo la presente invención.

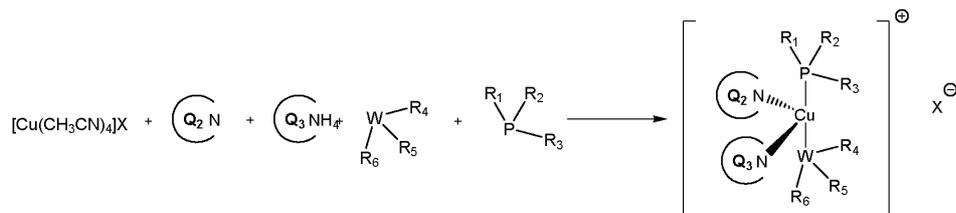
La síntesis de los complejos de cobre de acuerdo con la invención es sencilla: implica hacer reaccionar un material de partida de cobre adecuado, con los ligandos apropiados en relaciones equimolares.

60 Por ejemplo, los complejos iniciadores de cobre de fórmula I se pueden preparar de acuerdo con el esquema general a continuación:



De manera similar, los complejos iniciadores de cobre de fórmula II pueden prepararse de acuerdo con el esquema general a continuación:

5



Equivalentes

Los ejemplos representativos que siguen están destinados a ayudar a ilustrar la invención, y no pretenden, ni deben interpretarse, como limitantes del alcance de la invención. De hecho, diversas modificaciones de la invención y muchas otras realizaciones de la misma, además de las mostradas y descritas en el presente documento, resultarán evidentes para los expertos en la materia a partir del contenido completo de este documento, incluidos los ejemplos que siguen y las referencias a la literatura científica y de patentes citada en el presente documento.

Los siguientes ejemplos contienen información adicional importante, ejemplificación y orientación que pueden adaptarse a la práctica de esta invención en sus diversas realizaciones y sus equivalentes.

20 Ejemplificación

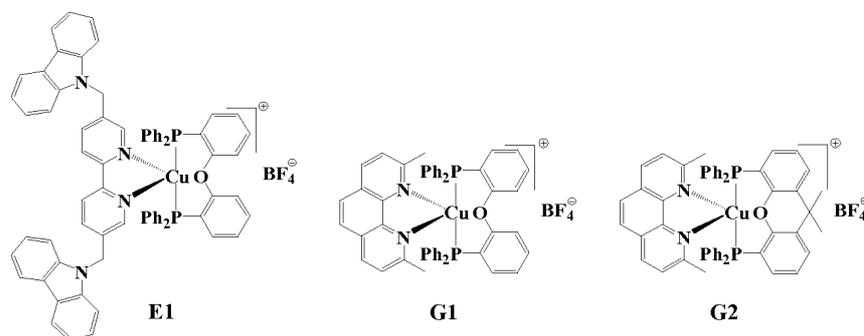
Los complejos de esta invención, su preparación y usos en reacciones de fotopolimerización inducida por luz suave pueden entenderse mejor mediante los ejemplos que ilustran algunos de los procesos mediante los cuales se preparan o usan estos compuestos. Sin embargo, se apreciará que estos ejemplos no limitan la invención. Se considera que las variaciones de la invención, ahora conocidas o desarrolladas adicionalmente, están dentro del alcance de la presente invención como se describe en el presente documento y como se reivindica más adelante.

Resumen:

Los complejos metálicos, por ejemplo complejos de rutenio [1, 2] o iridio [3-8] se han utilizado con éxito en sistemas fotoiniciadores (PIS) [9] para la síntesis de polímeros, ya que poseen excelentes propiedades fotoquímicas (por ejemplo, absorción de luz visible intensa, estados excitados de larga duración y potenciales redox adecuados) y puede funcionar a través de un ciclo de oxidación o reducción para producir especies reactivas, por ejemplo radicales o cationes [10-15]. Recientemente, los complejos de cobre están atrayendo cada vez más atención en el área de fotopolimerización debido a su ventaja comparativa de costos. Los complejos de cobre con ligandos adecuados exhiben una larga vida útil en estado excitado [16] cuando se someten a una radiación de luz intensa (fuera del intervalo visible y del intervalo UV medio a cercano) que podría dotarlos de potencial para diversas aplicaciones, tales como diodo orgánico emisor de luz (OLED) [17-19] o reacciones fotoquímicas mediadas por luz [20-23]. Curiosamente, se han informado complejos de cobre para la polimerización por radicales de transferencia de átomos inducida por la luz (ATRP) en presencia [24, 25] o ausencia de tintes o fotoiniciadores orgánicos comunes [26, 27]. Pero de nuevo, se trataba de una radiación de luz intensa, más allá del intervalo visible y del intervalo UV medio a cercano. Sin embargo, hasta donde se sabe, no se ha intentado utilizar complejos de cobre en los PIS para fotopolimerizaciones catiónicas y por radicales bajo irradiaciones suaves de luz.

En lo que sigue, se han incorporado tres complejos de cobre en los PIS (que contienen sal de yodonio y opcionalmente otro aditivo) para generar fotoquímicamente especies reactivas (es decir, radicales y cationes) que se han estudiado utilizando técnicas de voltametría cíclica, atrapamiento del espín de resonancia del espín de electrones, fotólisis de estado estacionario y fotólisis ultrarápida con láser. La capacidad de fotoiniciación de los PIS basados en complejos de cobre para la fotopolimerización por radicales o catiónica se ha investigado y comparado con los PIS basados en alcanforquinona de referencia (CQ).

Los complejos de cobre investigados (E1, G1 y G2) y otros compuestos químicos se muestran en los Esquemas 1 y 2.

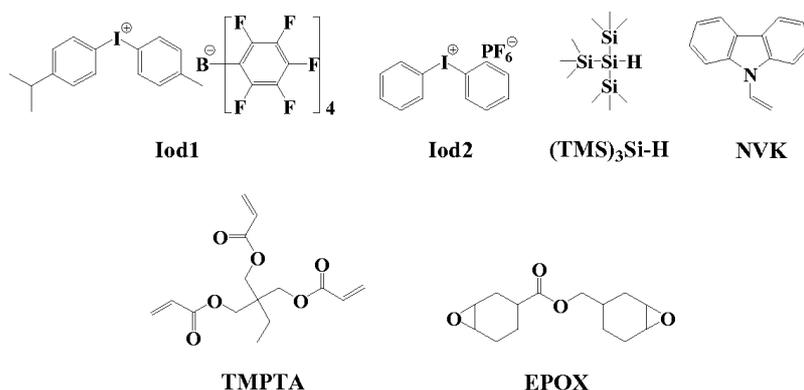


5 Esquema 1. Estructuras químicas de los complejos de cobre estudiados (E1, G1 y G2).

Materiales y métodos

10 Todos los reactivos y disolventes se adquirieron a través de Aldrich o Alfa Aesar y se usaron tal como se recibieron sin ninguna purificación adicional. La espectroscopía de masas fue realizada por el Spectropole de la Universidad Aix-Marseille. Los análisis espectrales de masas ESI se registraron con un espectrómetro de masas 3200 QTRAP (Applied Biosystems SCIEX). El análisis espectral de masas HRMS se realizó con un espectrómetro de masas QStar Elite (Applied Biosystems SCIEX). Los análisis elementales se registraron con un aparato de análisis elemental Thermo Finnigan EA 1112 manejado por el software Eager 300. Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C se determinaron a temperatura ambiente en tubos de 5 mm de diámetro externo en un espectrómetro Bruker Avance 400 del Spectropole: ^1H (400 MHz) y ^{13}C (100 MHz). Los cambios químicos de ^1H se referenciaron al pico de disolvente DMSO- d_6 (2,49 ppm) y los cambios químicos de ^{13}C se referenciaron al pico de disolvente DMSO- d_6 (39,5 ppm). Los complejos G1 y G2 se prepararon adaptando un procedimiento de la literatura [33].

20 El [metil-4-fenil(metil-1-etil)-4-fenil]iodonio tetrakis (pentafluorofenil)borato (Iod1) [28, 29] se obtuvo de Bluestar Silicones-Francia. El hexafluorofosfato de difeniliodonio (Iod2), el tris(trimetilsilil)silano ((TMS) $_3\text{Si-H}$), el N-vinilcarbazol (NVK) y los solventes se adquirieron a través de Sigma-Aldrich o Alfa Aesar y se usaron tal como se recibieron sin purificación adicional. El triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) y el 3,4-epoxiciclohexilcarboxilato de (3,4-epoxiciclohexano)metilo (EPOX) se obtuvieron a través de Cytec y se usaron como monómeros de referencia para la fotopolimerización radical y catiónica.



Esquema 2. Estructuras químicas de aditivos y monómeros

30 Fuentes de irradiación

Se usaron diferentes luces visibles para la irradiación de muestras fotocurables: luz policromática de la lámpara halógena (Fiber-Lite, DC-950; intensidad de luz incidente: $\sim 12 \text{ mWcm}^{-2}$ en el intervalo de 370-800 nm), diodo láser púrpura a 405 nm ($\sim 8 \text{ mWcm}^{-2}$) o diodo láser azul a 457 nm ($\sim 80 \text{ mWcm}^{-2}$). También se utilizaron LED a 405 o 455 nm (Thorlabs; $\sim 80 \text{ mWcm}^{-2}$). El espectro de emisión de la lámpara halógena se proporciona en la Figura 11.

Potenciales redox

40 Los potenciales de oxidación (E_{ox} vs SCE) de los complejos de cobre estudiados se midieron en acetonitrilo por voltametría cíclica con hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (0,1 M) como electrolito de soporte (Radiómetro Voltalab 6). El electrodo de trabajo era un disco de platino y el electrodo de referencia era un electrodo de calomel saturado

(SCE). El ferroceno se usó como estándar, y los potenciales determinados a partir del potencial de medio pico se referían al potencial formal reversible de este compuesto (+0,44 V/SCE). El cambio de energía libre ΔG para una transferencia de electrones entre los complejos de cobre estudiados y la sal de yodonio se puede calcular a partir de la ecuación clásica de Rehm-Weller: $\Delta G = E_{ox} - E_{red} - E_S + C$; en la que E_{ox} , E_{red} , E_S y C son el potencial de oxidación de los complejos de cobre estudiados, el potencial de reducción de la sal de yodonio, la energía del estado excitado de los complejos de cobre estudiados y la energía de interacción electrostática para el par de iones formado inicialmente, generalmente considerado como insignificante en solventes polares [30].

Experimento de atrapamiento de espín por ESR (ESR-ST)

El experimento ESR-ST se llevó a cabo usando un espectrómetro de banda X (MS 400 Magnetech). Los radicales se generaron a temperatura ambiente tras la exposición a la lámpara halógena bajo N_2 y se atraparon con fenil-N-terc-butilnitrona (PBN) de acuerdo con un procedimiento [31] descrito en otra parte en detalle. Las simulaciones de espectros ESR se llevaron a cabo utilizando el software WINSIM.

Experimentos de fotólisis en estado estacionario

Las soluciones del complejo de cobre (y opcionalmente sal de yodonio) se irradiaron con el diodo láser a 405 nm, y los espectros UV-vis se registraron usando un espectrofotómetro UV/vis JASCO V-530 a diferentes tiempos de irradiación.

Fotólisis ultrarápida con láser

Se llevaron a cabo experimentos de fotólisis ultrarápida con láser de nanosegundos (LFP) utilizando un láser Nd/YAG de nanosegundos con conmutación Q ($\lambda_{exc} = 355$ nm, pulsos de 9 ns; energía reducida a 10 mJ) de Continuum (Minilite) y un sistema de análisis consistía en una lámpara cerámica de xenón, un monocromador, un fotomultiplicador rápido y un digitalizador transitorio (Luzchem LFP 212). [2]

Experimentos de fotopolimerización

Para los experimentos de fotopolimerización, las condiciones se dan en los títulos de las figuras. Las formulaciones fotosensibles se depositaron en un sedimento de BaF_2 al aire o en laminado (25 μm de espesor) para irradiación con diferentes luces. La evolución del contenido de doble enlace de TMPTA y el contenido del grupo epoxi de EPOX fueron seguidos continuamente por espectroscopía FTIR en tiempo real (JASCO FTIR 4100) [8, 32] a aproximadamente 1630 cm^{-1} y 790 cm^{-1} , respectivamente.

Los complejos de cobre investigados (E1, G1 y G2) y otros compuestos químicos se muestran en los Esquemas 1 y 2. E1, G1 y G2 se prepararon de acuerdo con los ejemplos de síntesis 1-4.

Ejemplo 1: Síntesis de 5,5'-bis((9H-carbazol-9-il)metil)-2,2'-bipiridina



Al 9H-carbazol (1,08 g, 5,98 mmol, 2,2 equivalentes) en 30 mL de THF seco se le añadieron 0,3 g de NaH (dispersión al 60% en aceite mineral). Después de 20 min, se añadió 5,5'-bis(bromometil)-2,2'-bipiridina (1,0 g, 2,93 mmol) y la mezcla de reacción se calentó a 60 °C durante la noche. Después de enfriar, la mezcla de reacción se inactivó sobre hielo y se formó un precipitado insoluble. Se filtró y secó. Se usó sin ninguna purificación adicional (386 mg, 75% de rendimiento). RMN de 1H ($CDCl_3$) δ (ppm): 5,99 (s, 4H), 7,24-7,36 (8H), 7,38-7,48 (m, 8H), 8,13 (d, 2H, $J = 7,6$ Hz), 8,18 (d, 2H, $J = 7,8$ Hz), 8,54 (s, 2H); Anal. Calculado para $C_{36}H_{26}N_4$: C, 84,0; H, 5,1; N, 10,9; Encontrado: C, 83,9; H 5,4; N, 11,5%; HRMS (ESI MS) m/z : teórico: 515,2230 encontrado: 515,2233 ($[M+H]^+$ detectado).

Ejemplo 2: Síntesis de [Cu(bpy carbazol) (DPEfos)]BF4 (E1)

Una mezcla de $[Cu(CH_3CN)_4] BF_4$ (310 mg, 1 mmol) y bis [2-(difenilfosfino)fenil] éter (540 mg, 1 mmol) en 200 mL de diclorometano se agitó a 25 °C durante 2 h y luego se trata con una solución de 5,5'-bis((9H-carbazol-9-il)metil)-2,2'-bipiridina (515 mg, 1 mmol) en 50 mL de diclorometano. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente, tiempo durante el cual se formó un precipitado. Se filtró, se lavó con pentano y se secó al vacío (794 mg, 66% de rendimiento). RMN de 1H ($CDCl_3$) δ (ppm): 5,25 (s, 4H), 6,3(-6,37 (m, 2H), 6,48-6,57 (m, 4H), 6,60-6,80 (m, 8H), 6,80-7,10 (m, 16H), 7,20-7,45 (m, 16H), 7,91-8,13 (m, 2H), 8,35-8,37 (m, 2H); RMN de ^{13}C ($CDCl_3$) δ (ppm): 108,1, 110,8, 119,2, 119,7, 120,2, 120,3, 120,1, 123,3, 124,8-124,9 (m), 125,7, 126,2, 128,5 (t, $J = 4,9$ Hz), 129,0 (t, $J = 4,7$ Hz),

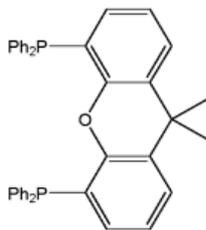
129,8 (t, J = 3,9 Hz), 130,6, 131,9 (t, J = 8,1 Hz), 132,7 (t, J = 8,1 Hz), 133,7 (t, J = 4,7 Hz), 134,3, 139,6, 140,2; RMN de ^{31}P (CDCl_3) δ (ppm): - 11,23; HRMS teórico: 1115,3063 encontrado: 1115,3066 (M^+ detectado)

Ejemplo 3: Síntesis de $[\text{Cu}(\text{neo})(\text{DPEfos})]\text{BF}_4$ (G1).

Una mezcla de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ (310 mg, 1 mmol) y bis [2-(difenilfosfino)fenil] éter (540 mg, 1 mmol) en 200 mL de diclorometano se agitó a 25 °C. durante 2 horas y luego tratada con una solución de neocuproína (208 mg, 1 mmol) en 50 mL de diclorometano. Esta mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante la noche y la solución se concentró hasta aproximadamente 15 mL. La adición de pentano precipitó el complejo que se filtró, se lavó varias veces con pentano y se secó al vacío. El complejo del título se aisló como un sólido amarillo claro con un rendimiento del 86% (772 mg). RMN de ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 2,45 (s, 6H), 6,94-7,05 (m, 18H), 7,17-7,22 (m, 8H), 7,34 (td, 2H, J = 6,5 Hz, J = 1,8 Hz), 7,63 (d, 2H, J = 8,3 Hz), 7,86 (s, 2H), 8,40 (d, 2H, J = 8,3 Hz); RMN de ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm): 26,9, 120,0, 125,0-125,2 (m), 125,4, 125,9, 127,5, 128,4 (t, J = 4,6 Hz), 129,7, 131,5 (t, J = 16,3 Hz), 132,1, 132,6 (t, J = 7,8 Hz), 133,6, 137,9, 142,8 (t, J = 1,7 Hz), 158,2 (t, J = 6,1 Hz), 158,8; RMN de ^{31}P (CDCl_3) δ (ppm): -12,93; HRMS (ESI MS) m/z: teórico: 809,1906 encontrado: 809,1606 (M^+ detectado).

Ejemplo 4: Síntesis de G2.

El complejo de cobre G2 se preparó de acuerdo con el Ejemplo 3, reemplazando bis[2-(difenilfosfino)fenil] éter con Xantfos (9,9-dimetil-9H-xanteno-4,5-diil)bis(difenilfosfano).



Xantfos: (9,9-dimetil-9H-xanteno-4,5-diil)bis(difenilfosfano)

Ejemplo 5: Síntesis de $[\text{Cu}(\text{diBu-fen})(\text{DPEfos})]\text{BF}_4$.

En un matraz de fondo redondo se añadió $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ (93 mg, 0,4 mmol) y Xantfos (214 mg, 0,4 mmol) disuelto en THF (75 mL). La solución se dejó agitar a temperatura ambiente durante 1 hora y se añadió una solución de 2,9-dibutil-1,10-fenantrolina (117 mg, 0,4 mmol) en THF (9 mL). La solución resultante se agitó a temperatura ambiente durante la noche. La solución se concentró al tercio de su volumen inicial y la adición de pentano precipitó el sólido que se filtró, se lavó con pentano y se secó al vacío (302 mg, 74% de rendimiento). RMN de ^1H (CDCl_3) δ (ppm): 0,88 (t, 6H, J = 7,6 Hz, CH_3), 1,26-1,30 (m, 4H, CH_2CH_3), 1,79 (s, 6H), 1,91 (quint, 4H, J = 7,6 Hz, ArCH_2CH_2), 3,19 (t, 4H, J = 7,6 Hz, ArCH_2), 6,94-6,98 (m, 2H), 6,99-7,02 (m, 14H), 7,18-7,33 (m, 6H), 7,51 (d, 2H, J = 8,2 Hz), 7,57 (d, 2H, J = 8,4 Hz), 7,64 (d, 2H, J = 7,8 Hz), 7,84 (s, 2H), 8,41 (d, 2H, J = 8,4 Hz); RMN de ^{13}C (CDCl_3) δ (ppm): 13,7, 13,9, 14,0, 22,2, 30,3, 40,8, 67,8, 121,8 (t, J = 12,3 Hz), 122,4, 123,0, 124,8, 125,2, 127,0, 127,8, 128,4 (t, J = 9,8 Hz), 129,8, 130,2, 131,1 (t, J = 15,9 Hz), 132,7 (t, J = 7,7 Hz), 133,81-133,84 (m), 136,2, 138,0, 142,7 (t, J = 1,7 Hz), 145,2, 154,8 (t, J = 6,7 Hz), 161,5; RMN de ^{31}P (CDCl_3) δ (ppm): -13,04; HRMS (ESI MS) m/z: teórico: 933,3158 encontrado: 933,3152 (M^+ detectado)

Ejemplo 6: experimentos de fotopolimerización

Para los experimentos de fotopolimerización, las condiciones se dan en los títulos de las figuras. Las formulaciones fotosensibles se depositaron en un sedimento de BaF_2 al aire o en laminado (25 μm de espesor) para irradiación con diferentes luces. La evolución del contenido de doble enlace de TMPTA y el contenido del grupo epoxi de EPOX fueron seguidos continuamente por espectroscopía FTIR en tiempo real (JASCO FTIR 4100) a aproximadamente 1630 cm^{-1} y 790 cm^{-1} , respectivamente [8, 32]

Ejemplo 7: Propiedades de absorción de luz de los complejos de cobre E1, G1 y H2

Los espectros de absorción de los complejos de cobre investigados (E1, G1 y G2) en diclorometano (DCM) se presentan en la Figura 1(a).

Para G1 y G2, los máximos de absorción a 380 nm ($\epsilon_{380\text{ nm}} \sim 3200\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) y 383 nm ($\epsilon_{383\text{ nm}} \sim 2300\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), respectivamente, corresponden a una transición de transferencia de carga de metal a ligando (MLCT) y transiciones intraligando más intensas aparecen en longitudes de onda más cortas. [33]

Curiosamente, la absorción de luz de E1, G1 y G2 permite una cobertura eficiente de los espectros de emisión del diodo láser a 405 nm (es decir, $\epsilon_{405\text{ nm}} \sim 2400, 2200$ y $1800\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ para E1, G1 y G2, respectivamente). Para el diodo

láser a 457 nm, la superposición con E1 ($\epsilon_{457\text{ nm}} \sim 670\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) es mayor que con G1 ($\epsilon_{457\text{ nm}} \sim 70\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) o G2 ($\epsilon_{457\text{ nm}} \sim 70\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). Las absorciones de luz de los complejos de cobre estudiados también aseguran una buena superposición con el espectro de emisión de la lámpara halógena.

- 5 El espectro de absorción de G1 también se estudió en el disolvente más polar acetonitrilo (ACN), y los espectros de absorción de G1 en DCM y ACN se comparan en la Figura 1 (b).

Se puede ver que el máximo de MLCT cambia de 380 nm en DCM a 374 nm en ACN, lo que está de acuerdo con el informe anterior de que el máximo cambia hacia longitudes de onda más cortas en solventes más polares. [33] Más interesante, una banda de absorción a aproximadamente a 450 nm se observó en ACN, lo que podría atribuirse a las reacciones de redistribución de ligando dependientes del disolvente de G1 en ACN. [33]

Además, los espectros UV-vis de G1 en DCM y ACN después de diferentes tiempos de irradiación (diodo láser a 405 nm) se mostraron en la Figura 2. Se puede ver claramente que la banda de absorción de G1 a 374 nm disminuyó y la absorción a ~ 450 nm aumentó con el aumento del tiempo de irradiación en ACN (Figura 2 (b)).

La aparición de absorción a ~ 450 nm probablemente se deba a la presencia del complejo $\text{Cu}(\text{dmp})_2$ ($\text{dmp} = 2,9$ -dimetil-1,10-fenantrolina) en la solución, [34] y la irradiación aceleró la generación del complejo $\text{Cu}(\text{dmp})_2$. En el caso de G1 en DCM, no hubo cambios para los espectros UV-vis después de la irradiación de luz (Figura 2 (a)), lo que indica que G1 exhibe buena fotoestabilidad en DCM. [33] Del mismo modo, E1 y G2 también son fotoestables en DCM (véase la Figura 12).

Ejemplo 8: complejos de cobre E1, G1 y G2 en sistemas de iniciación por radicales

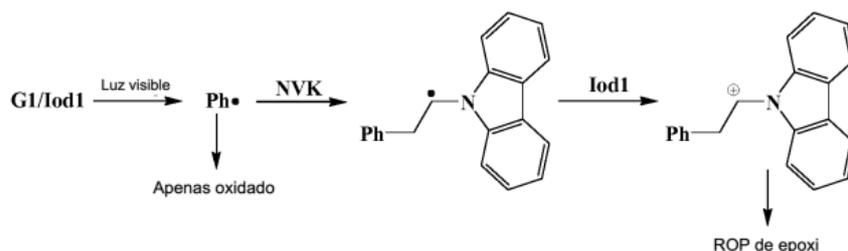
25 Se ha informado que podrían generarse radicales a partir de la interacción entre complejos de cobre y haluros bajo irradiación de luz visible, [21] pero hasta donde se sabe, no se investigó la generación de radicales a partir de los sistemas de complejos de cobre/sales de yodonio bajo luz visible, ni en su aplicación en fotopolimerización. En el presente documento, se investiga el mecanismo de generación de radicales a partir de los sistemas iniciadores de radicales que incluyen complejos de cobre y sales de yodonio.

30 El cambio de energía libre de la reacción de transferencia de electrones E1/Iod1 $\Delta G = -1,72$ eV (el potencial de oxidación de E1, $E_{\text{ox}} = 1,25$ V se midió por voltametría cíclica (véase Figura 3); $E_s = 3,17$ eV se evaluó a partir de valores promedio de la longitud de onda de absorción máxima y la longitud de onda de emisión de fluorescencia máxima de E1, y $E_{\text{red}} = -0,20$ V se usó para Iod1 [7]), que es altamente negativo y hace que el proceso sea favorable.

35 Para la combinación G1/Iod1, $\Delta G = -1,17$ eV ($E_{\text{red}} = -0,20$ V se usó para Iod1, [7] $E_{\text{ox}} = 1,35$ V [33] o $1,36$ V [35] informado anteriormente se usó para el potencial de oxidación de G1, y $E_s = 2,72$ eV se evaluó a partir de los valores promedio de la longitud de onda de absorción máxima y la longitud de onda de emisión de fluorescencia máxima de G1), también apoyando el proceso favorable de transferencia de electrones.

40 En este caso, los radicales iniciadores pueden generarse a partir de la interacción entre el estado excitado del complejo de cobre y la sal de yodonio. Tras la irradiación de luz visible (lámpara halógena) de G1/Iod1, se observa una señal del aducto de espín PBN (constantes de acoplamiento hiperfinas: $a_N = 14,2$ G; $a_H = 2,2$ G) en el experimento de atrapamiento de espín ESR (véase Figura 4); se atribuye a la generación de radicales fenilo [1, 36] que podrían iniciar la polimerización por radicales de TMPTA.

45 Además, los radicales fenilo generados (Ph^\bullet) pueden convertirse en radicales fácilmente oxidables mediante un proceso de adición en el doble enlace de N-vinilcarbazol (NVK), y los radicales basados en NVK recientemente generados pueden oxidarse aún más fácilmente por una sal de yodonio que conduce a cationes iniciadores eficientes para la polimerización catiónica de apertura de anillo (ROP) de epóxidos (Esquema 3). [37]



Esquema 3. Conversión de radicales a base de NVK fácilmente oxidables a partir de radicales fenilo, y generación de cationes de inicio de la oxidación de radicales a base de NVK por una sal de yodonio

55 La fotólisis en estado estacionario de E1/Iod2, G1/Iod2 y G2/Iod2 en diclorometano se presentan en la Figura 5 (diodo láser a 405 nm de exposición al aire). Se observó una fotólisis muy rápida para G1 (o G2)/Iod2 bajo la irradiación (Figura 5 (b) y (c)). Más específicamente, la absorción a 380 nm para G1 (o 383 nm para G2) disminuyó rápidamente

durante la irradiación y apareció el pico del hombro pequeño a ~ 450 nm, que fue similar al de G1 solo en ACN. Significa que la reacción fotoquímica entre G1 (o G2) y lod2 ocurrió y la adición de lod2 en la solución puede acelerar la fotólisis de G1 (o G2) en DCM, aunque G1 (o G2) solo en DCM es bastante fotoestable. Por otro lado, se produjo un blanqueo muy lento en el sistema E1/lod2 (Figura 5 (a)), lo que respalda las eficiencias mucho más bajas de estos sistemas. Esto está de acuerdo con la capacidad relativa de fotoiniciación de este sistema (véase más abajo).

También se llevaron a cabo experimentos de fotólisis con flash láser para investigar mejor el mecanismo fotoquímico. Para el complejo de cobre E1, la vida útil corta ($\tau_0 < 6$ ns) del estado excitado (Figura 6) fue desfavorable para la interacción entre el estado excitado de E1 y las sales de yodonio: condujo a un bajo rendimiento de radicales.

Después de la excitación con láser de G1 a 355 nm en diclorometano, la luminiscencia a 600 nm exhibió una larga vida útil (aproximadamente 3 μ s) en ausencia de lod1 (Figura 7). El valor medido en el presente documento era diferente del dato (14,3 μ s) [33] reportado anteriormente, pero ambos estaban en el intervalo de microsegundos. Al aumentar la cantidad de lod1, era obvio que la luminiscencia se apagaba y se observaba una absorción transitoria de muy larga duración: puede asignarse a los productos fotoquímicos recién generados durante la excitación con láser de la combinación G1/lod1. Además, los espectros de absorción UV-vis de la muestra también se midieron antes y después del experimento de fotólisis ultrarápida con láser (Figura 13), se pudo ver claramente que la propiedad de absorción cambió después de la excitación con láser de LFP a 355 nm, lo que también indica que los nuevos productos se generaron durante la excitación con láser.

Ejemplo 9: capacidad de fotoiniciación de los complejos de cobre investigados E1, G1 y G2 en fotopolimerización de acrilatos por radicales libres

Como se investigó anteriormente, se podrían generar radicales durante la interacción entre los complejos de cobre y las sales de yodonio. En este documento, se estudian las eficiencias de los PIS basados en complejos de cobre para el FRP de TMPTA. Para el FRP de TMPTA en laminado tras la exposición con diodo láser (405 nm o 457 nm), se obtuvieron conversiones bastante bajas (< 30%) al usar E1/lod2 (0,2%/2%, p/p) PIS (Figura 8 (a) y la Tabla 1). Esto está de acuerdo con la fotólisis lenta en estado estacionario de E1/lod2 (Figura 5 (a)) y el resultado de LFP (Figura 6) de que la vida útil corta (< 6 ns) para el estado excitado de E1 fue desfavorable para la interacción entre el estado excitado de E1 y lod2, y por lo tanto condujo a una baja eficiencia para la generación de radicales para iniciar la polimerización de TMPTA.

En cuanto al sistema G1/lod2, podría iniciar más eficazmente el FRP de TMPTA que E1/lod2 y se obtuvieron conversiones más altas (> 40%) bajo el diodo láser a 405 nm o 457 nm, o la irradiación con lámpara halógena. Con la adición de NVK, el sistema G1/lod2/NVK fue más eficiente (es decir, mayores tasas de fotopolimerización y conversiones del 56%) que el sistema de dos componentes (por ejemplo, en la Figura 8 (b), curva 4 frente a curva 3; Tabla 1) tras la exposición con la lámpara halógena. G1/lod2/NVK también trabajó al aire para FRP (Figura 8 (b), curva 5) pero con una tasa de fotopolimerización y conversión mucho más bajas debido al efecto de inhibición del oxígeno. Curiosamente, G1/lod2 o G1/lod2/NVK exhibieron una mejor eficiencia que los conocidos PIS basados en CQ (Figura 8 (b) y Tabla 1) tras la irradiación con lámpara halógena.

Para el PIS G2/lod2 (Figura 8 (c)), no era tan eficiente como el sistema G1/lod2 que podría atribuirse a la mejor propiedad de absorción de luz (mayor coeficiente de extinción) de G1 que la de G2 (Figura 1 (a)).

Tabla 2. Conversiones de TMPTA obtenidas en laminado o al aire tras la exposición a diferentes fuentes de luz visible durante 500 s en presencia de PIS basados en E1, G1 o G2 (E1, G1 o G2: 0,2% en peso; lod2: 2% en peso ; NVK: 3% en peso); CQ/lod (0,5%/2%, p/p) o CQ/MDEA (0,5%/2%, p/p) como referencias.

	Diodo láser (405 nm)	Diodo láser (457 nm)	Lámpara de halógeno	LED (405 nm)	LED (455 nm)
E1/lod2	29% ^a	15% ^a			
G1/lod2	43% ^a	42% ^a	49% ^a		
G1/lod2/NVK			56% ^a 15% ^b	62% ^a	57% ^a
G2/lod2	20% ^a	27% ^a	41% ^a		
CQ/MDEA			35% ^{a,c}		
CQ/lod			18% ^{a,c}		

^a en laminado;
^b al aire;
^c 400 s de irradiación de luz.

Ejemplo 10: capacidad de fotoiniciación de los complejos de cobre investigados E1, G1 y G2 en la fotopolimerización catiónica de epóxidos

La fotopolimerización catiónica de EPOX en presencia de E1 (0,2%), E1/lod1 (0,2%/2%, p/p) o E1/(TMS)₃Si-H/lod1 (0,2%/3%/2%, p/p/p) al aire se llevaron a cabo utilizando diodo láser (457 nm) o irradiación con lámpara halógena, pero no se observó polimerización en todos los casos.

Los PIS basados en G2 (por ejemplo, G2/lod1 o G2/lod1/NVK) tampoco fueron efectivos para CP de EPOX. Del mismo modo, los sistemas basados en CQ bien conocidos (es decir, CQ/lod2 o CQ/lod2/NVK) tampoco funcionaron bajo la irradiación con lámpara halógena.

Sorprendentemente, los PIS G1/lod1/NVK exhiben una buena capacidad de iniciación para la polimerización de EPOX al aire tras la exposición a la lámpara halógena (Figura 9 (a)). Durante la fotopolimerización, el consumo del grupo epoxi de EPOX (a 790 cm^{-1} , con conversión final del 61%) se asoció con el consumo del doble enlace de NVK (a $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$, con la conversión final 74%), y la formación concomitante del poliéter (a $\sim 1080\text{ cm}^{-1}$) y los grupos hidroxilo (a $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$) (véase la Figura 9 (b)). El diodo láser a 405 nm también podría iniciar el CP de EPOX (con conversión final del 32%), pero no fue tan eficiente como la lámpara halógena. La capacidad de iniciación de PIS G1/lod1 para el CP de EPOX también se estudió al aire sobre la lámpara halógena y el diodo láser a una exposición de 405 nm, pero las conversiones de polimerización (conversión final es del 11% y 13% para la lámpara halógena y el diodo láser a 405 nm, respectivamente) fueron bastante bajas. Significa que la adición de NVK en las formulaciones podría promover el CP de EPOX como se informó anteriormente. [37]

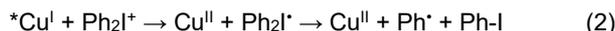
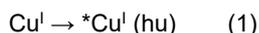
Ejemplo 11: capacidad de fotoiniciación de los complejos de cobre investigados E1, G1 y G2 en síntesis de IPN: fotopolimerización de mezclas EPOX/TMPTA

El PIS G1/lod1/NVK permite la formación de redes de polímeros interpenetrados (IPN) a través de la fotopolimerización catiónica/por radicales en forma concomitante de la mezcla EPOX/TMPTA (50%/50% p/p) al aire o en laminado sobre tras la exposición a la lámpara halógena (Figura 10). Como en otros lugares, [38-40] la conversión de polimerización de TMPTA es mayor en laminado que al aire y la situación es opuesta cuando se consideran las conversiones de EPOX (Tabla 2). Se atribuye al hecho de que el FRP de TMPTA es más rápido que el FRPCP de EPOX y la mayoría de los radicales libres se consumen para iniciar el FRP cuando el efecto de inhibición del oxígeno se reduce por la condición laminada.

Tabla 2. Conversiones de EPOX y TMPTA obtenidas en la fotopolimerización de la mezcla de EPOX/TMPTA (50%/50%, p/p) al aire o en laminado tras la exposición a la lámpara halógena (t = 800 s) en presencia de G1/lod1/NVK (0,1%/3%/5%, p/p/p).

	Conversión de EPOX	Conversión de TMPTA
Al aire	45%	30%
En laminado	38%	74%

Con base en los estudios anteriores, el mecanismo fotoquímico de la formación de cationes se propone en las reacciones 1-4:



El Cu^{II} formado en la reacción 2 exhibió la eficiencia ligera para iniciar la fotopolimerización de EPOX con la conversión final baja, esto puede atribuirse al hecho de que el sitio activo (Cu^{II}) estaba envuelto por los ligandos y difícil de interactuar con grupos epoxi en la formulación. Después de la conversión de radicales fenilo en radicales basados en NVK más fácilmente oxidables (reacción 3), los cationes basados en NVK se generaron a partir de la oxidación de los radicales basados en NVK por sales de yodonio (reacción 4). Y los cationes basados en NVK exhibieron una alta eficiencia para iniciar la fotopolimerización de EPOX.

En conclusión, los complejos de cobre G1 o G2 con sal de yodonio (y opcionalmente NVK) pueden funcionar como sistemas de fotoiniciación para la fotopolimerización por radicales de TMPTA bajo diferentes irradiaciones de luz visible (por ejemplo, luz visible policromática de lámpara halógena, diodos láser a 405 nm o 457 nm). Más interesante aún, el sistema G1/lod1/NVK exhibió una buena capacidad de iniciación para la fotopolimerización catiónica de EPOX al aire tras la exposición a la lámpara halógena. El sistema basado en E1 no era tan eficiente. Los estudios del mecanismo fotoquímico revelan que los ligandos de los complejos de cobre juegan un papel importante para sus propiedades (por ejemplo, propiedades de absorción de luz o vida útil de la luminiscencia) que podrían afectar su capacidad de fotoiniciación.

Ejemplo 12: Análisis de polímeros

Los polímeros sintetizados de acuerdo con el método de fotopolimerización de la invención se pueden caracterizar por varios métodos:

- Datos de RMN para la confirmación de la estructura química del polímero.
- Datos de cromatografía de permeación en gel (GPC) para una evaluación de la longitud de la cadena y la dispersión del polímero. El valor de Mn puede ser determinado rutinariamente por GPC; los análisis por GPC se pueden realizar en un sistema GPC equipado con un detector de refractómetro Shimadzu RID10A y tres columnas de gel PL de 5 μ L (300 \times 7,5 mm, Varian Corporation y porosidad mixta-C) en serie, y utilizando THF de grado HPLC como eluyente. Las columnas de GPC se pueden eluir con THF a 45 $^{\circ}$ C a 1 mL/min y se calibraron con patrones de poliestireno, específicamente 23 patrones de poliestireno monodisperso. El análisis de los datos de GPC y el cálculo de los valores de Mn y PDI se pueden realizar con el software de GPC estándar. Los pesos moleculares y los índices de polidispersidad (PDI) se pueden calcular utilizando estándares de poliestireno. En el caso de los valores de número de peso molecular (M_n), estos pueden corregirse utilizando multiplicando los valores experimentales (estándar PS) por el factor de corrección 0,58 (véase, Save et al., [46]). En consecuencia, a lo largo de este documento, cuando se mencionan los valores de Mn y DPI, se refieren a mediciones determinadas por GPC equipado con detectores de índice de refracción diferencial y estándar de poliestireno. Preferiblemente, las mediciones se realizan con THF como eluyente, y a temperatura ambiente. Alternativamente, o adicionalmente, los valores de Mn y DPI podrían determinarse mediante GPC equipado con detectores de difracción de luz y estándar de poliestireno.
- Calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la determinación del punto de fusión y la evaluación de la naturaleza cristalina o semicristalina de los polímeros.
- Infrarrojo con transformada de Fourier para controlar el progreso de la fotopolimerización, o la fotopolimerización simultánea por radicales libres/catiónica y la evaluación del carácter homogéneo de la red de polímeros interpenetrados resultante.

En resumen, se usaron tres complejos de cobre (E1, G1 y G2) con diferentes ligandos para generar radicales arilo en combinación de sales de yodonio (y otro aditivo) tras la exposición a la luz visible. Este enfoque puede valer la pena para iniciar la fotopolimerización por radicales libres y la fotopolimerización catiónica de apertura de anillo bajo una lámpara halógena y diodo láser, por ejemplo, o cualquier fuente de luz visible. El mecanismo fotoquímico de la producción de radicales iniciadores se estudió utilizando técnicas de atrapamiento de espín de ESR, fotólisis, luminiscencia y fotólisis ultrarápida con láser. Como se muestra por la cinética de fotopolimerización obtenida a partir de la espectroscopía FTIR, G1 y G2 en presencia de sal de yodonio (y otro aditivo) exhibieron buenas capacidades de polimerización de iniciación.

Más generalmente, se han desarrollado complejos de cobre organometálicos con diferentes ligandos y se han usado en sistemas fotoiniciadores de polimerización para síntesis de polímeros en condiciones muy suaves (temperatura ambiente e incluso luz solar visible). Como tal, se podrían llevar a cabo polimerizaciones por radicales libres y/o catiónicas. Al efectuar una selección de ligandos, los complejos de cobre se caracterizaron por propiedades de absorción de luz en diferentes intervalos de longitud de onda en el intervalo visible. Estos complejos demostraron ser muy efectivos para diferentes condiciones de síntesis (lámpara halógena, LED, diodo láser, luz solar, etc.). Bajo condiciones de irradiación suaves, los radicales libres podrían ser producidos por la interacción entre los complejos de cobre y las sales de yodonio. Estos sistemas bicomponentes pueden iniciar de manera muy efectiva la polimerización de resinas acrílicas. Se alcanzaron altas conversiones finales después de solo 5 minutos de irradiación con una lámpara halógena. Sorprendentemente, los radicales libres producidos en estos sistemas se pueden convertir en cationes (un proceso de radicales oxidantes) mediante la adición de un aditivo como N-vinilcarbazol (NVK) mientras se permite el acceso al iniciador de la polimerización catiónica (polimerización de epoxi, éter vinílico...). El uso de estos sistemas de tres componentes (complejos de cobre/sal de yodonio/NVK) permite la polimerización simultánea de mezclas de radicales libres y monómeros catiónicos (por ejemplo, acrilato/epóxido) permitiendo el acceso a la síntesis de mezclas de polímeros híbridos o interpenetrando polímeros interconectados nuevamente bajo condiciones de síntesis interesantes (temperatura ambiente, irradiación suave, presencia de oxígeno ambiental).

Si bien se han descrito una serie de realizaciones de esta invención, es evidente que nuestros ejemplos básicos pueden alterarse para proporcionar otras realizaciones que utilicen los catalizadores y métodos de esta invención. Por lo tanto, se apreciará que el alcance de esta invención se definirá por las reivindicaciones adjuntas más que por las realizaciones específicas que se han representado a modo de ejemplo.

Referencias

- (1) Lalevée, J.; Blanchard, N.; Tehfe, M. A.; Morlet-Savary, F.; Fouassier, J. P. *Macromolecules* 2010, 43, 10191-10195.
- (2) Lalevée, J.; Blanchard, N.; Tehfe, M. A.; Peter, M.; Morlet-Savary, F.; Gigmes, D.; Fouassier, J. P. *Polym. Chem.* 2011, 2, 1986-1991.
- (3) Lalevée, J.; Blanchard, N.; Tehfe, M. A.; Peter, M.; Morlet-Savary, F.; Fouassier, J. P. *Macromol. Rapid Commun.* 2011, 32, 917-920.
- (4) Lalevée, J.; Tehfe, M. A.; Dumur, F.; Gigmes, D.; Blanchard, N.; Morlet-Savary, F.; Fouassier, J. P. *ACS Macro Lett.* 2012, 1, 286-290.
- (5) Lalevée, J.; Peter, M.; Dumur, F.; Gigmes, D.; Blanchard, N.; Tehfe, M. A.; Morlet-Savary, F.; Fouassier, J. P. *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 15027-15031.
- (6) Tehfe, M. A.; Gigmes, D.; Dumur, F.; Bertin, D.; Morlet-Savary, F.; Graff, B.; Lalevée, J.; Fouassier, J. P. *Polym. Chem.* 2012, 3, 1899-1902.

- (7) Lalevée, J.; Dumur, F.; Mayer, C. R.; Gignes, D.; Nasr, G.; Tehfe, M. A.; Telitel, S.; Morlet-Savary, F.; Graff, B.; Fouassier, J. P. *Macromolecules* 2012, 45, 4134-4141.
- (8) Tehfe, M.-A.; Lalevée, J.; Telitel, S.; Sun, J.; Zhao, J.; Graff, B.; Morlet-Savary, F.; Fouassier, J.-P. *Polymer* 2012, 53, 2803-2808.
- 5 (9) Xiao, P.; Zhang, J.; Dumur, F.; Tehfe, M. A.; Morlet-Savary, F.; Graff, B.; Gignes, D.; Fouassier, J. P.; Lalevée, J. *Prog. Polym. Sci.* 2014, Under review.
- (10) Nicewicz, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Science* 2008, 322, 77-80.
- (11) Renaud, P.; Leong, P. *Science* 2008, 322, 55-56.
- (12) Nagib, D. A.; Scott, M. E.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 10875-10877.
- 10 (13) Zeitler, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 9785-9789.
- (14) Shih, H.-W.; Vander Wal, M. N.; Grange, R. L.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 13600-13603.
- (15) Pham, P. V.; Nagib, D. A.; MacMillan, D. W. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 6119-6122.
- (16) Cuttell, D. G.; Kuang, S.-M.; Fanwick, P. E.; McMillin, D. R.; Walton, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 6-7.
- (17) Zhang, Q.; Zhou, Q.; Cheng, Y.; Wang, L.; Ma, D.; Jing, X.; Wang, F. *Adv. Funct. Mater.* 2006, 16, 1203-1208.
- 15 (18) Zhang, Q.; Komino, T.; Huang, S.; Matsunami, S.; Goushi, K.; Adachi, C. *Adv. Funct. Mater.* 2012, 22, 2327-2336.
- (19) Armaroli, N.; Accorsi, G.; Holler, M.; Moudam, O.; Nierengarten, J. F.; Zhou, Z.; Wegh, R. T.; Welter, R. *Adv. Mater.* 2006, 18, 1313-1316.
- (20) Hernandez-Perez, A. C.; Vlassova, A.; Collins, S. K. *Org. Lett.* 2012, 14, 2988-2991.
- (21) Pirtsch, M.; Paria, S.; Matsuno, T.; Isobe, H.; Reiser, O. *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 7336-7340.
- 20 (22) Gong, T.; Adzima, B. J.; Baker, N. H.; Bowman, C. N. *Adv. Mater.* 2013, 25, 2024-2028.
- (23) Alzahrani, A. A.; Erbse, A. H.; Bowman, C. N. *Polym. Chem.* 2014, DOI: 10.1039/c3py01064c.
- (24) Tasdelen, M. A.; Ciftci, M.; Yagci, Y. *Macromol. Chem. Phys.* 2012, 213, 1391-1396.
- (25) Ciftci, M.; Tasdelen, M. A.; Li, W.; Matyjaszewski, K.; Yagci, Y. *Macromolecules* 2013, 46, 9537-9543.
- (26) Konkolewicz, D.; Schröder, K.; Buback, J.; Bernhard, S.; Matyjaszewski, K. *ACS Macro Lett.* 2012, 1, 1219-1223.
- 25 (27) Gong, T.; Adzima, B. J.; Bowman, C. N. *Chem. Commun.* 2013, 49, 7950-7952.
- (28) Castellanos, F.; Cavezzan, J.; Fouassier, J. P.; Priou, C. *US Pat.* 5668192, Rhone-Poulenc Chimie 1997.
- (29) Castellanos, F.; Fouassier, J. P.; Priou, C.; Cavezzan, J. *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, 60, 705-713.
- (30) Rehm, D.; Weller, A. *Isr. J. Chem.* 1970, 8, 259-271.
- 30 (31) Xiao, P.; Lalevée, J.; Allonas, X.; Fouassier, J. P.; Ley, C.; El Roz, M.; Shi, S. Q.; Nie, J. J. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2010, 48, 5758-5766.
- (32) Tehfe, M. A.; Lalevée, J.; Morlet-Savary, F.; Graff, B.; Blanchard, N.; Fouassier, J. P. *Macromolecules* 2012, 45, 1746-1752.
- (33) Kuang, S.-M.; Cuttell, D. G.; McMillin, D. R.; Fanwick, P. E.; Walton, R. A. *Inorg. Chem.* 2002, 41, 3313-3322.
- 35 (34) Atkins, C. E.; Park, S. E.; Blaszkak, J. A.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* 1984, 23, 569-572.
- (35) Armaroli, N.; Accorsi, G.; Bergamini, G.; Ceroni, P.; Holler, M.; Moudam, O.; Duhayon, C.; Delavaux-Nicot, B.; Nierengarten, J.-F. *Inorg. Chim. Acta* 2007, 360, 1032-1042.
- (36) Tehfe, M. A.; Lalevée, J.; Telitel, S.; Contal, E.; Dumur, F.; Gignes, D.; Bertin, D.; Nechab, M.; Graff, B.; Morlet-Savary, F.; Fouassier, J. P. *Macromolecules* 2012, 45, 4454-4460.
- 40 (37) Lalevée, J.; Tehfe, M.-A.; Zein-Fakih, A.; Ball, B.; Telitel, S.; Morlet-Savary, F.; Graff, B.; Fouassier, J. P. *ACS Macro Lett.* 2012, 1, 802-806.
- (38) Xiao, P.; Dumur, F.; Tehfe, M.-A.; Graff, B.; Gignes, D.; Fouassier, J. P.; Lalevée, J. *Polymer* 2013, 54, 3458-3466.
- (39) Xiao, P.; Dumur, F.; Graff, B.; Gignes, D.; Fouassier, J. P.; Lalevée, J. *Macromolecules* 2013, 46, 7661-7667.
- 45 (40) Xiao, P.; Dumur, F.; Graff, B.; Fouassier, J. P.; Gignes, D.; Lalevée, J. *Macromolecules* 2013, 46, 6744-6750.
- (41) Zhang, Q.; Ding, J.; Cheng, Y.; Wang, L.; Xie, Z.; Jing, X.; Wang, F. *Advanced Functional Materials* 2007, 17, 2983-2990.
- (42) Wang, L.-Y.; Xu, Y.; Lin, Z.; Zhao, N.; Xu, Y. *Journal of Luminescence* 2011, 131, 1277-1282.
- (43) Su, Z.; Li, W.; Chu, B.; Xu, M.; Che, G.; Wang, D.; Han, L.; Li, X.; Zhang, D.; Bi, D.; Chen, Y. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008, 41, 085103.
- 50 (44) Si, Z.; Li, J.; Li, B.; Liu, S.; Li, W. *Journal of Luminescence* 2008, 128, 1303-1306.
- (45) Harkins, S. B.; Peters, J. C. *Journal of the American Chemical Society* 2005, 127, 2030-2031.
- (46) Save et al., *Macromol. Chem. Phys.* 2002, 203, 889-899.

REIVINDICACIONES

1. Una composición líquida, curable por exposición a irradiación de luz que varía de $\lambda = 200-900$ nm, que contiene:

5 (a) al menos un componente polimerizable seleccionado del grupo que consiste en:

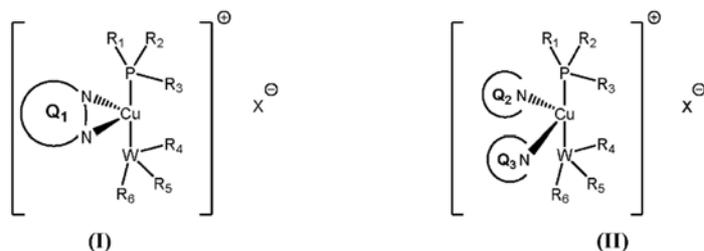
(i) un monómero etilénicamente insaturado, cuya polimerización puede efectuarse mediante polimerización por radicales libres; y/o

(ii) un monómero etilénicamente insaturado o un monómero que contiene epoxi;

10

cuya polimerización puede efectuarse por polimerización catiónica;

(b) un complejo iniciador de fórmula I o II



15

en el que

Q₁ representa un sistema poliaromático conjugado que contiene dos átomos de nitrógeno cuyo par solitario de electrones forma un enlace con el átomo de cobre;

20 Q₂ y Q₃ representan independientemente un sistema poliaromático conjugado que contiene un átomo de nitrógeno cuyo par solitario de electrones forma un enlace con el átomo de cobre;

W representa un átomo de fósforo o nitrógeno;

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y R₆ representan cada uno independientemente una fracción alquilo C₆₋₂₀ o arilo C₆₋₁₀; en la que las fracciones alquilo y/o arilo pueden estar, individualmente, sustituidas adicionalmente con una o más fracciones alquilo C₁₋₆ lineales o ramificados o arilo C₆₋₁₀; y en las que R₃ y R₄, junto con los átomos P, Cu y W, pueden formar un anillo de 6 a 8 miembros;

25

X representa un contraión adecuado; preferiblemente BF₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻ o Cl⁻;

(c) una sal de yodonio de fórmula (R^A)₂I⁺; en la que cada aparición de R^A representa independientemente una fracción arilo C₆₋₁₀; en la que la fracción arilo puede estar, individualmente, sustituida adicionalmente con una o más fracciones alquilo C₁₋₆ lineales o ramificadas o arilo C₆₋₁₀;

30

y siempre que, cuando al menos un componente polimerizable (a) sea un monómero etilénicamente insaturado o un monómero que contiene epoxi polimerizable por polimerización catiónica, la composición líquida comprende además (b) un iniciador catiónico de vinilo que tiene la estructura III o IV:

35



en la que R₇ representa una fracción alquilo C₁₋₆ o heteroalqueno C₁₋₁₀ lineal o ramificada o una fracción arilo C₆₋₁₀; y R₈ y R₉ representan independientemente una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada o una fracción arilo C₆₋₁₀; en la que R₈ y R₉ juntos pueden formar una fracción heteroarilo cíclica.

40

2. Composición líquida de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además, en combinación con el iniciador catiónico de vinilo que tiene la estructura III o IV, una fracción silano de fórmula (R^B)₃SiH; en la que cada aparición de R^B representa independientemente -SiR₃ en la que cada aparición de R representa independientemente una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada.

45

3. Método para efectuar la fotopolimerización por radicales libres y/o catiónica en condiciones de irradiación de luz que varían de $\lambda = 200-900$ nm, que comprende la etapa de polimerizar al menos un componente polimerizable seleccionado del grupo que consiste en:

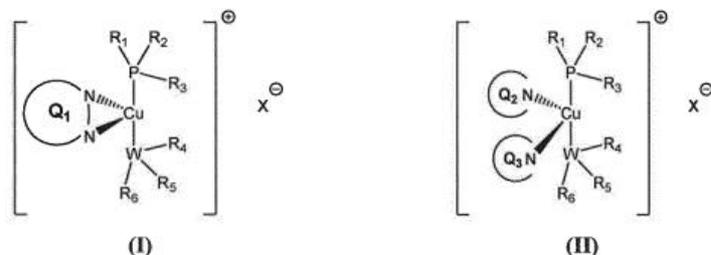
50

(i) un monómero etilénicamente insaturado, cuya polimerización puede efectuarse mediante polimerización por radicales libres; y/o

(ii) un monómero etilénicamente insaturado o un monómero que contiene epoxi; cuya polimerización puede efectuarse por polimerización catiónica;

en presencia de:

- 5 A) irradiación de luz que varía de $\lambda = 200-900$ nm;
 B) un complejo iniciador de fórmula I o II



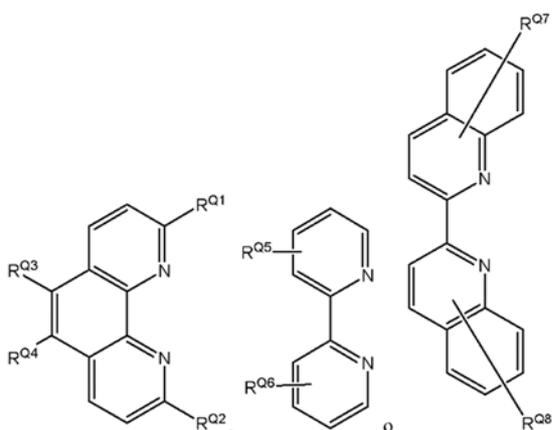
- 10 en la que Q₁, Q₂, Q₃, R₁-R₆, W y X son como se definen en la reivindicación 1;
 C) una sal de yodonio de fórmula (R^A)₂I⁺; en la que R^A es como se define en la reivindicación 1; y cuando al menos un componente polimerizable es un monómero etilénicamente insaturado o un monómero que contiene epoxi; cuya polimerización se efectúa por polimerización catiónica, el método de fotopolimerización se lleva a cabo adicionalmente en presencia de:
 D) un iniciador catiónico de vinilo que tiene la estructura III o IV:

15



en la que R₇-R₉ son como se definen en la reivindicación 1.

- 20 4. Método de fotopolimerización de acuerdo con la reivindicación 3, que comprende además, en combinación con el iniciador catiónico de vinilo que tiene la estructura III o IV, una fracción silano de fórmula (R^B)₃SiH; en la que cada aparición de R^B representa independientemente -SiR₃ en la que cada aparición de R representa independientemente una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada.
 25 5. Método de fotopolimerización de acuerdo con la reivindicación 3 o 4, en el que en el complejo iniciador: Q₁ tiene la fórmula:



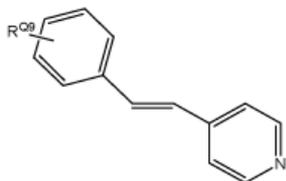
30 en la que

- R^{Q1} y R^{Q2} representan independientemente H o una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada;
 R^{Q3} y R^{Q4} representan independientemente H o -NR^CR^D en la que R^C y R^D representan independientemente una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada o una fracción arilo C₆₋₁₀; en la que R^C y R^D juntos pueden formar una fracción heterocíclica de 5 o 6 miembros en la que la fracción heterocíclica puede estar adicionalmente sustituida con -CN, una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada, una fracción arilo C₆₋₁₀ o heteroarilo C₆₋₁₂;
 35 R^{Q5} y R^{Q6} representan independientemente H o una fracción alquilo C₁₋₁₀ lineal o ramificada; en la que las fracciones alquilo pueden estar independientemente sustituidas adicionalmente con -NR^ER^F en la que R^E y R^F representan

independientemente una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada o una fracción arilo C₆₋₁₀, o en la que R^E y R^F junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman una fracción heterocíclica C₆₋₁₂ mono o policíclica; R^{Q7} y R^{Q8} representan independientemente H, una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada o una fracción arilo C₆₋₁₀.

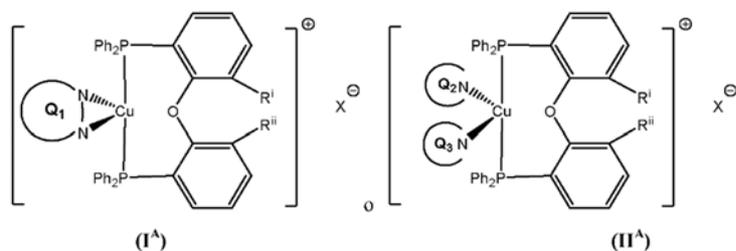
y

5 Q₂ y Q₃ tienen independientemente la fórmula:



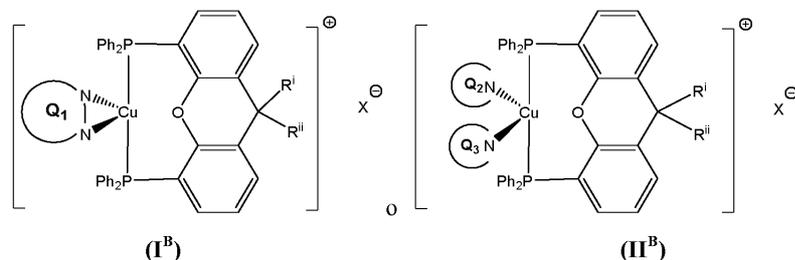
10 en la que R^{Q9} representa H o -NR^GR^H en la que R^G y R^H representan independientemente una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada o una fracción arilo C₆₋₁₀.

6. Método de fotopolimerización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en el que el complejo iniciador tiene la fórmula I^A o II^A:



15 en la que Q₁, Q₂ y Q₃ son como se definen en la reivindicación 1; y R^I y R^{II} representan independientemente H o una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada.

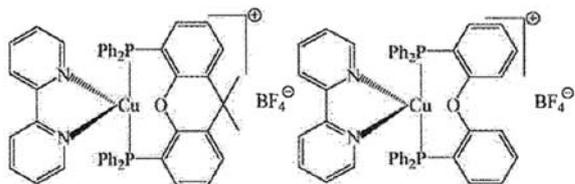
20 7. Método de fotopolimerización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en el que el complejo iniciador tiene la fórmula I^B o II^B:

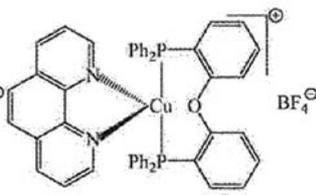
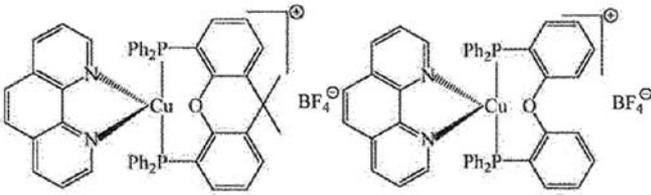
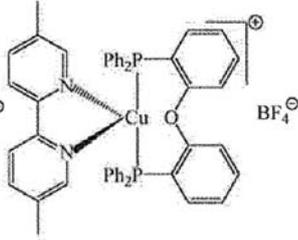
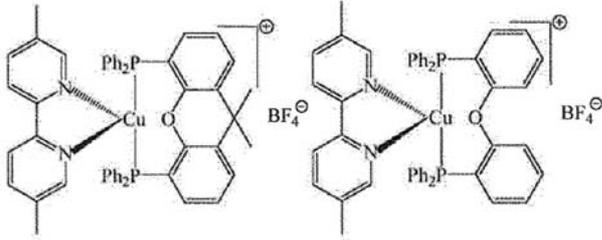
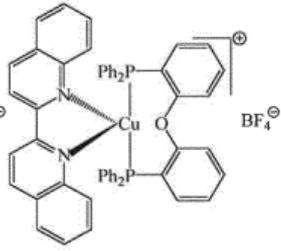
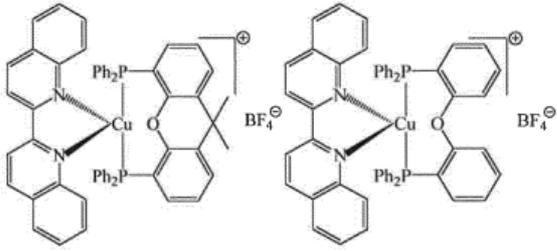


25 en la que Q₁, Q₂ y Q₃ son como se definen en la reivindicación 1; y R^I y R^{II} representan independientemente H o una fracción alquilo C₁₋₆ lineal o ramificada.

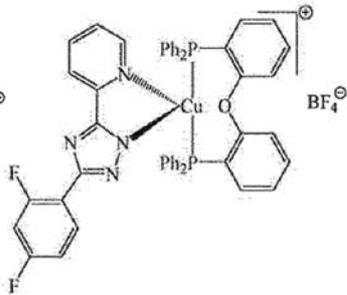
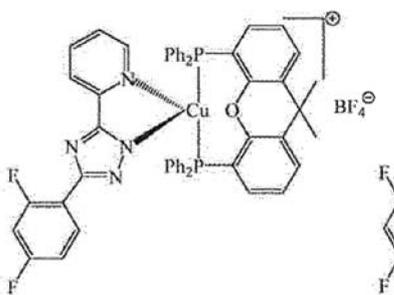
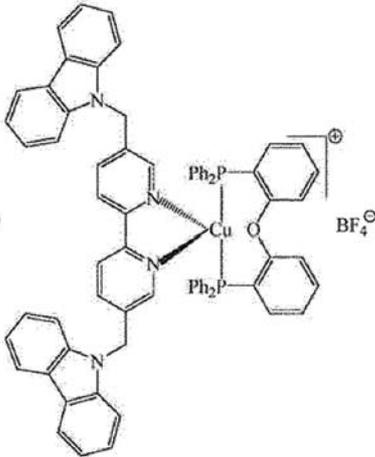
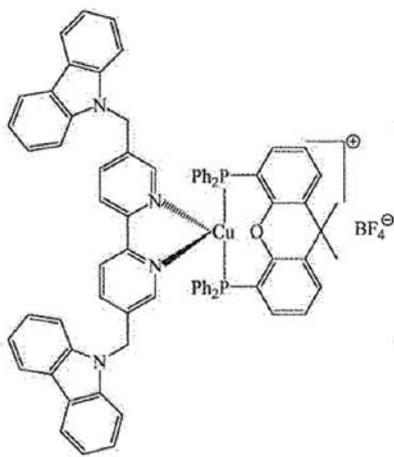
8. Método de fotopolimerización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en el que el complejo iniciador tiene una de las siguientes estructuras:

30

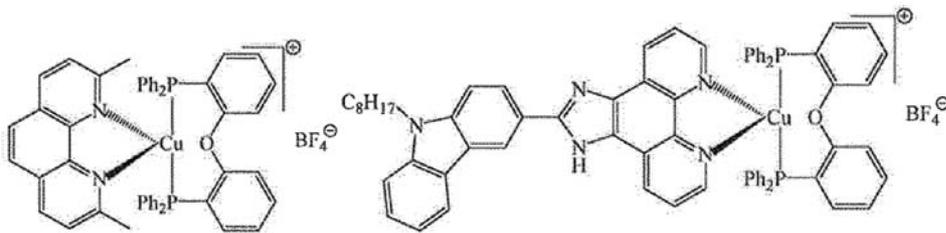
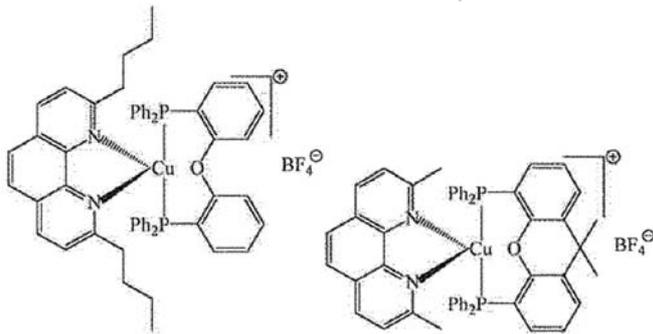
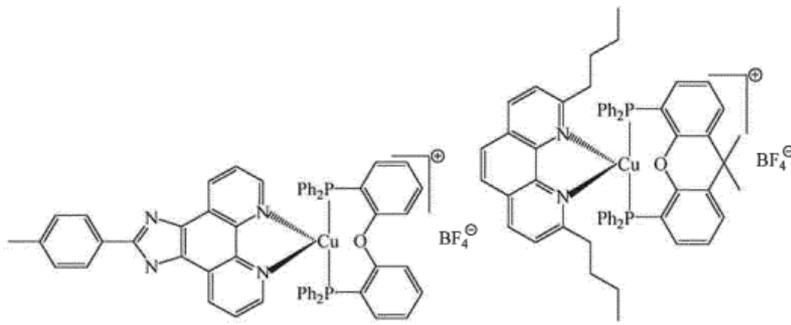




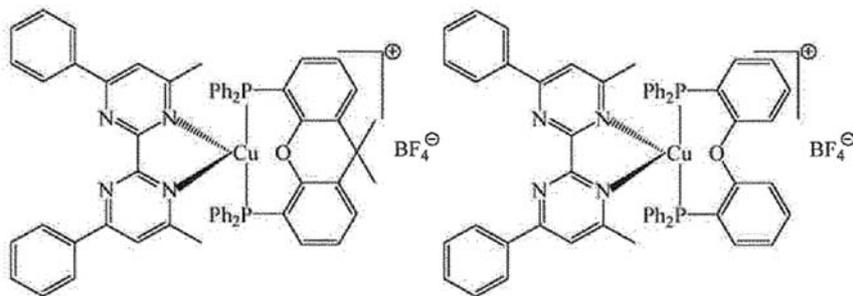
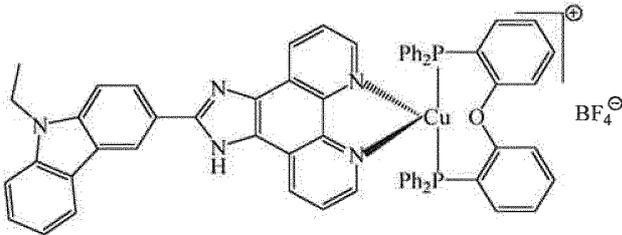
5

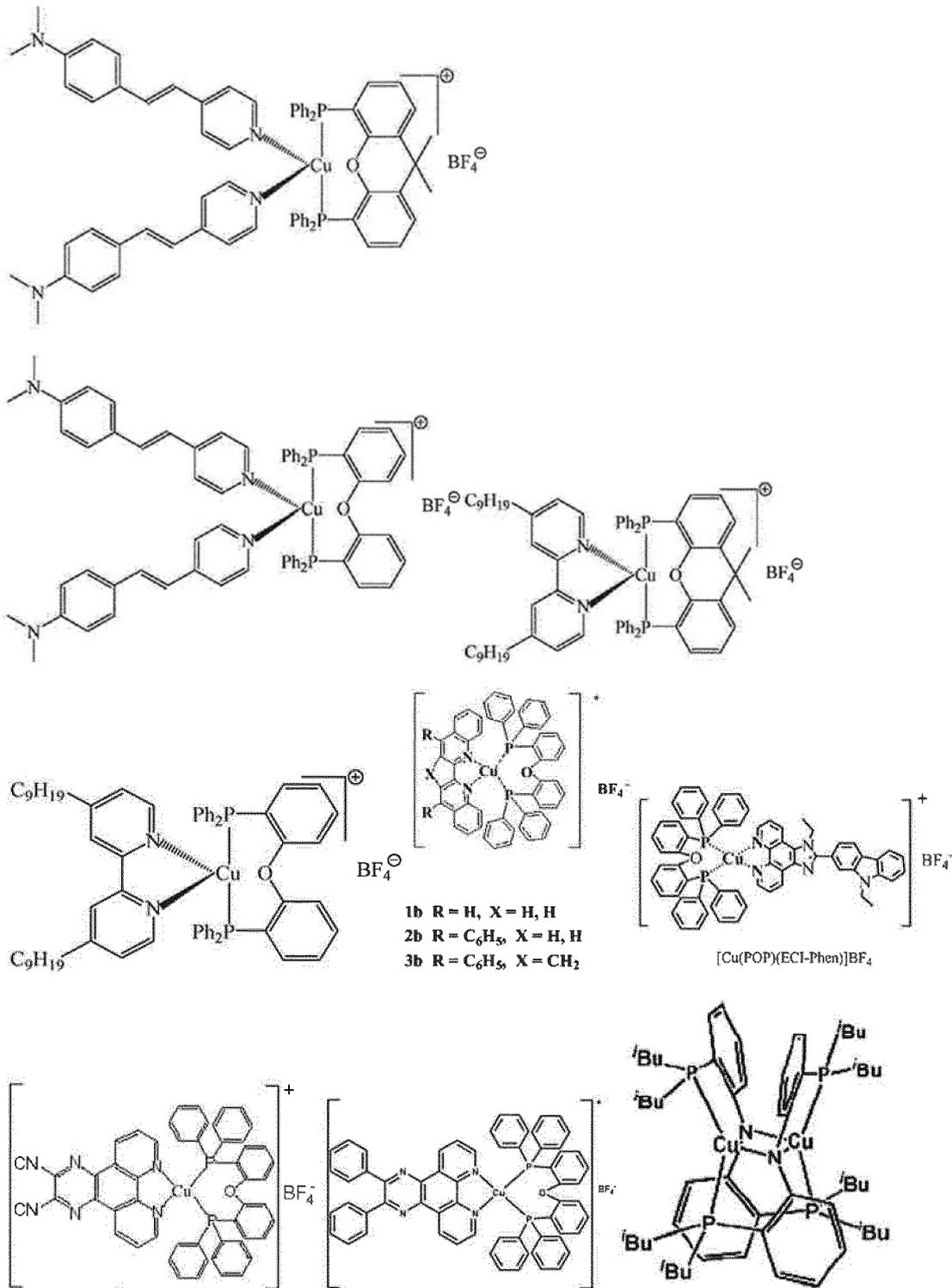


10



5

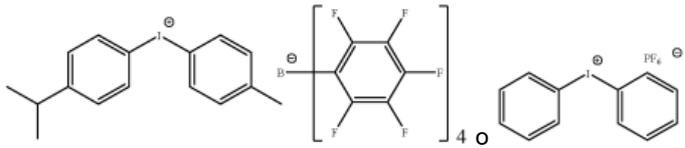




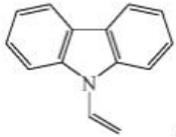
9. Método de fotopolimerización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8, en el que el monómero etilénicamente insaturado cuya polimerización se efectúa por polimerización por radicales libres es un acrilato o metacrilato.

10. Método de fotopolimerización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8, en el que el monómero etilénicamente insaturado cuya polimerización se efectúa por polimerización catiónica es un éster de vinilo o un epóxido.

11. Método de fotopolimerización de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10, en el que la sal de yodonio es:

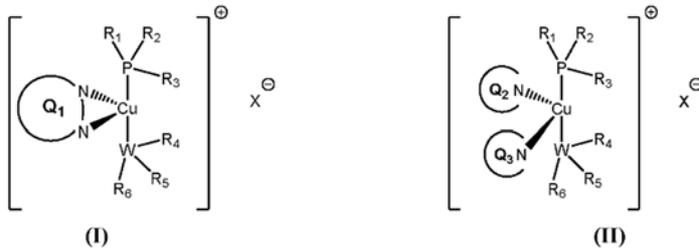


5 12. Método de fotopolimerización de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 11, en el que el iniciador catiónico de vinilo es trietilenglicol divinil éter o tiene la siguiente estructura:



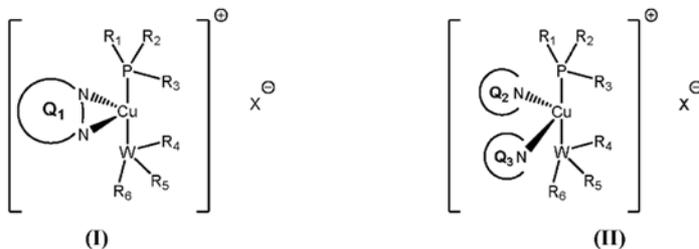
10 13. Polímero obtenido por un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 12, cuyo polímero ha sido fotopolimerizado al menos en parte a partir de un monómero etilénicamente insaturado cuya polimerización se efectúa por polimerización por radicales libres, y un monómero etilénicamente insaturado o un monómero que contiene epoxi cuya polimerización se efectúa por polimerización catiónica; para formar una red interpenetrada de polímeros generados por polimerizaciones concomitantes por radicales libres y catiónicas, en las que dichos monómeros que son (i) polimerizables por polimerización por radicales libres, o (ii) polimerizables por polimerización catiónica, son diferentes.

14. Uso de un complejo de cobre de fórmula I o II como iniciador para fotopolimerización por radicales libres o fotopolimerización catiónica en condiciones de irradiación de luz que varían de $\lambda = 200-900$ nm:



20 en el que Q₁, Q₂, Q₃, R₁-R₆, W y X son como se definen en la reivindicación 1, en el que el complejo de cobre se usa como fotoiniciador de polimerización por radicales libres o polimerización catiónica.

25 15. Uso de un complejo de cobre de fórmula I o II para la preparación de una red interpenetrada de al menos dos polímeros cuya polimerización se efectúa por fotopolimerización por radicales libres y fotopolimerización catiónica, respectivamente, en condiciones de irradiación de luz que varían de $\lambda = 200-900$ nm:



30 en el que Q₁, Q₂, Q₃, R₁-R₆, W y X son como se definen en la reivindicación 1.

Figura 1

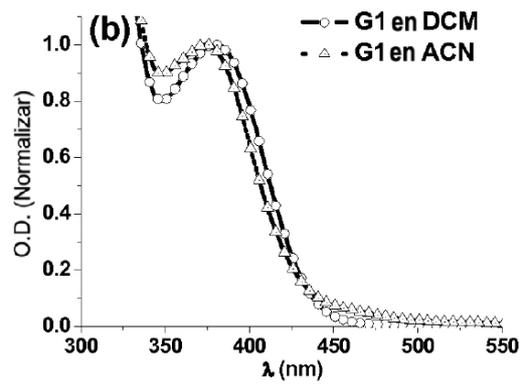
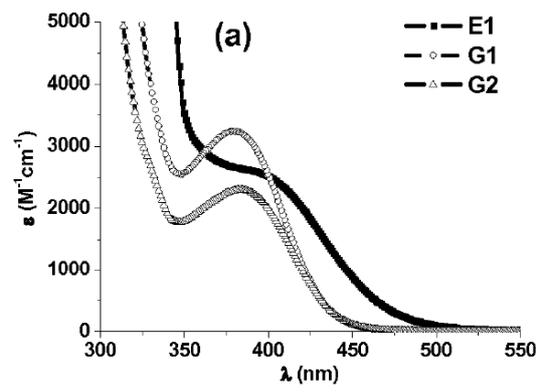


Figura 2

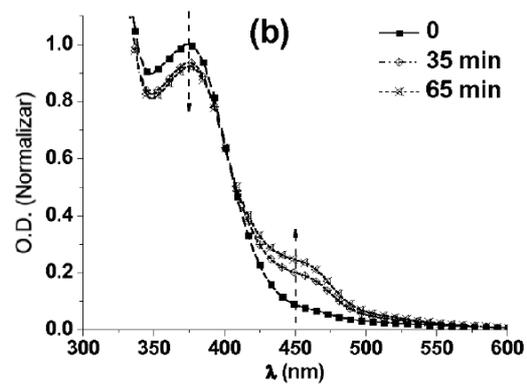
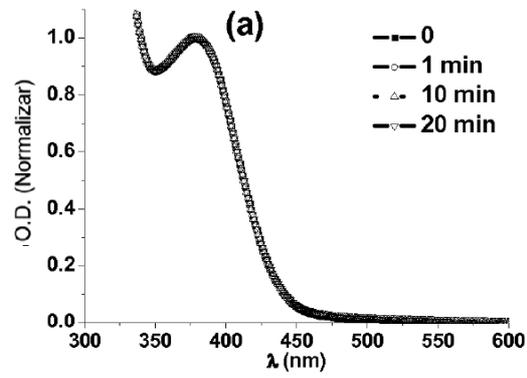


Figura 3

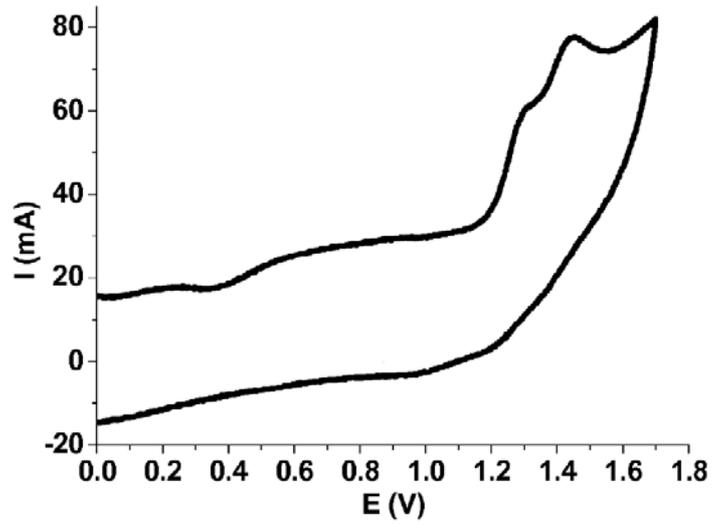


Figura 4

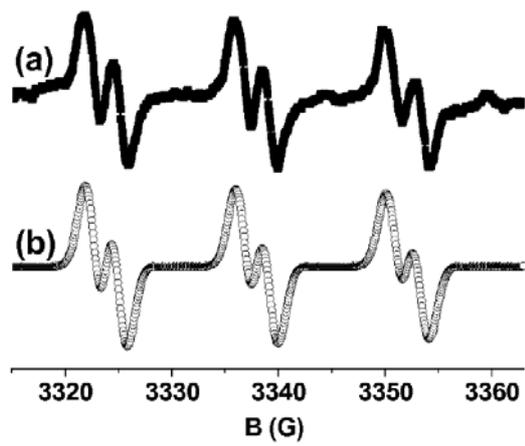


Figura 5

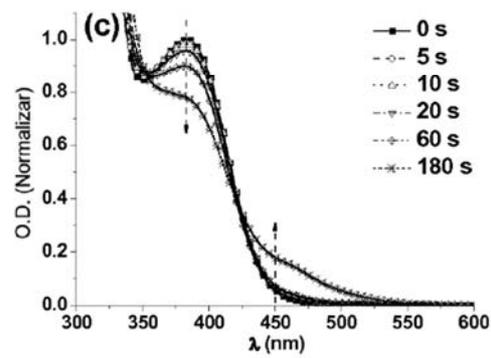
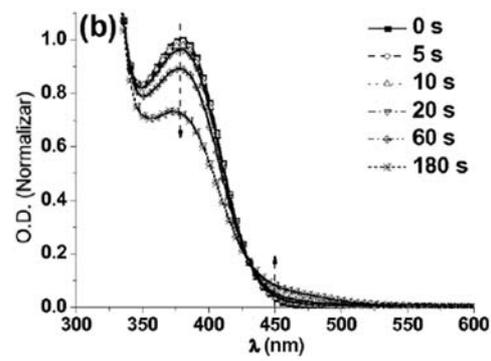
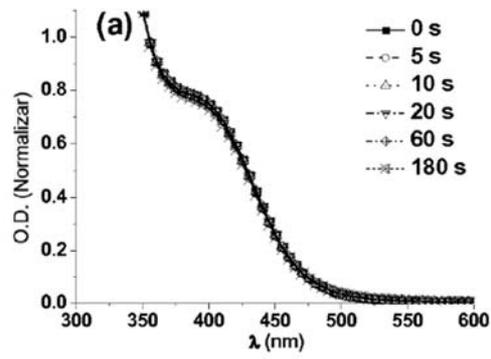


Figura 6

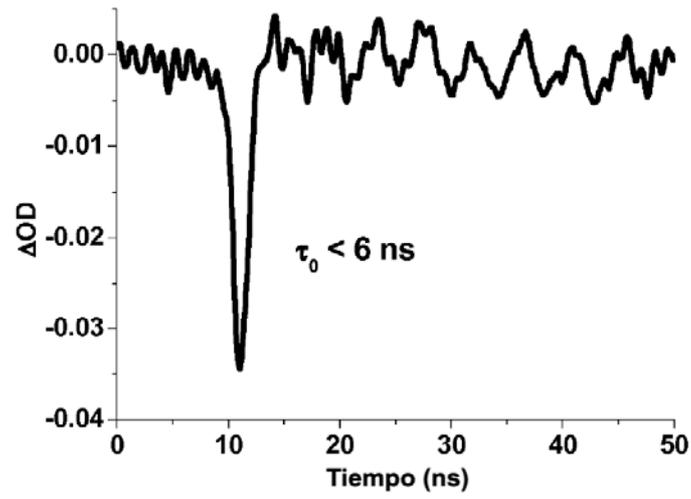


Figura 7

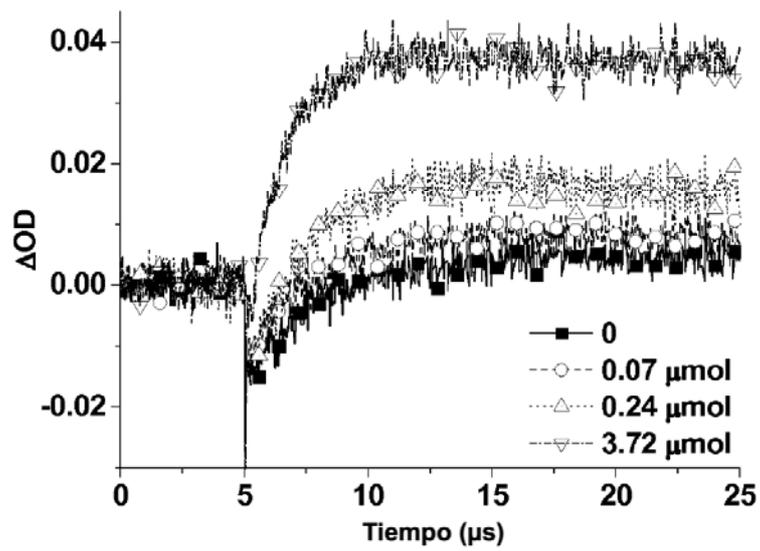


Figura 8

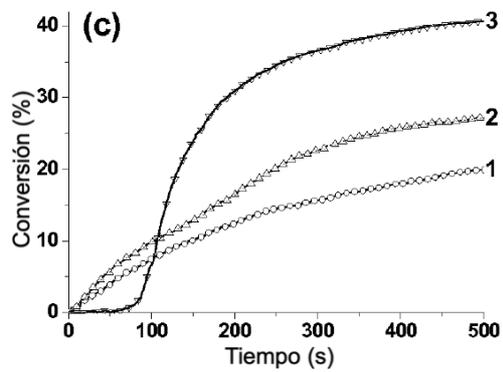
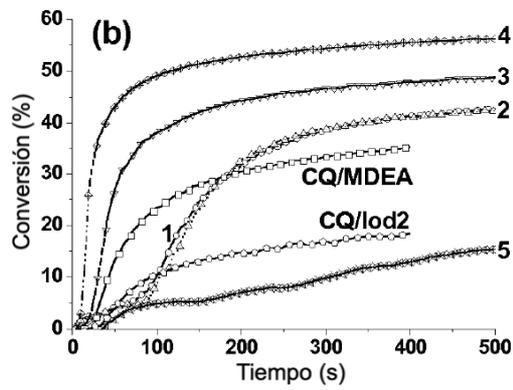
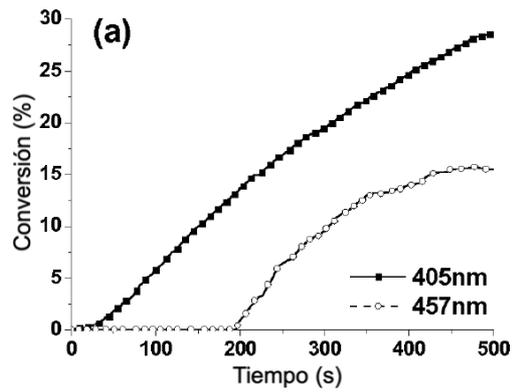


Figura 9

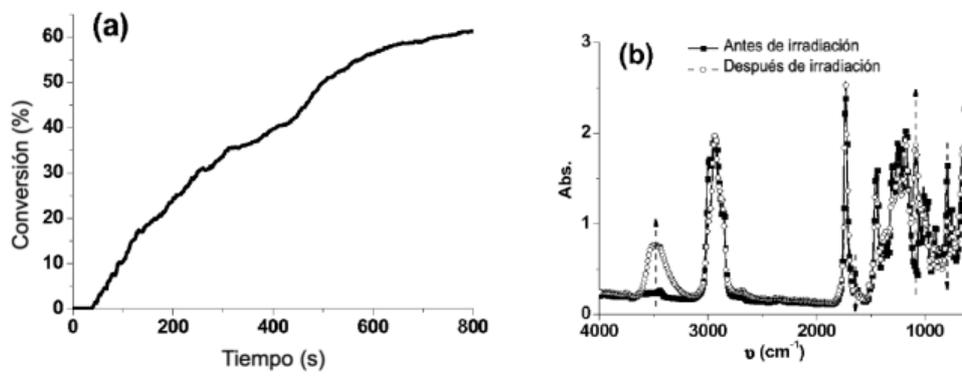


Figura 10

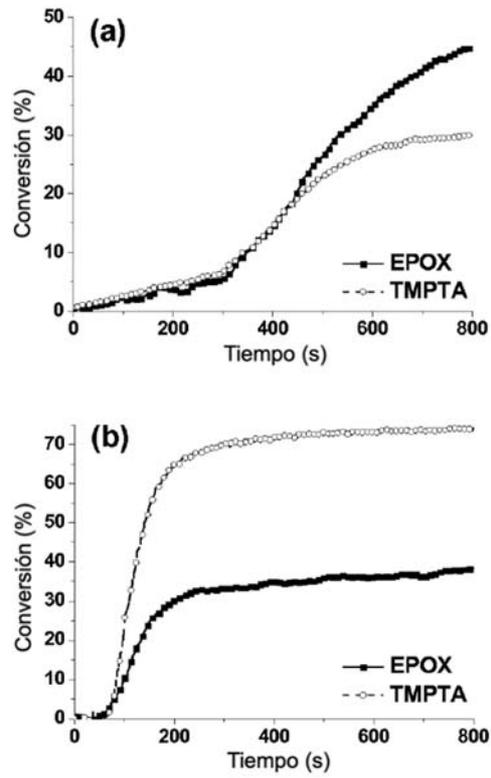


Figura 11

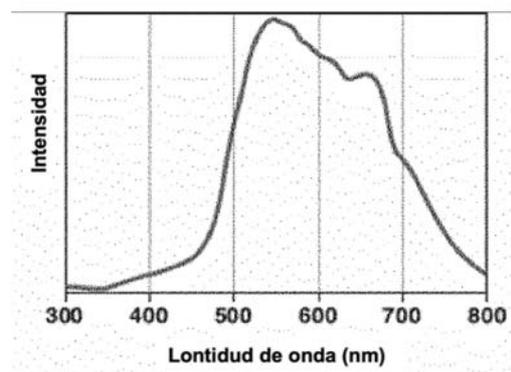


Figura 12

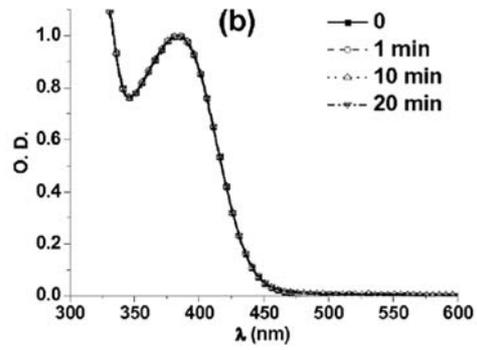
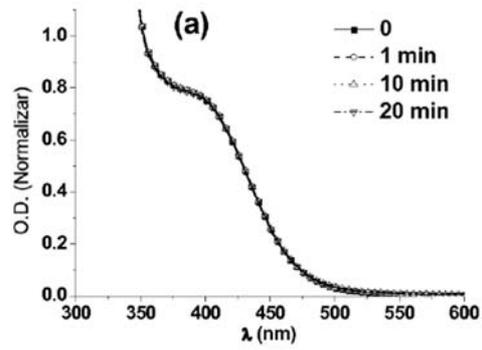


Figura 13

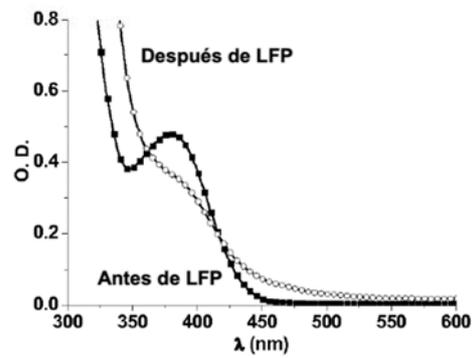


Figura 14

