

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 763 039**

51 Int. Cl.:

C08G 59/68 (2006.01)

C08G 65/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.09.2016 PCT/AT2016/060047**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.03.2017 WO17035551**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2016 E 16785082 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019 EP 3344679**

54 Título: **Método para la polimerización frontal de monómeros catiónicamente polimerizables**

30 Prioridad:

02.09.2015 AT 5762015

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

26.05.2020

73 Titular/es:

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN (50.0%)

**Karlsplatz 13
1040 Wien , AT**

72 Inventor/es:

**LISKA, ROBERT;
BOMZE, DANIEL;
KERN, WOLFGANG y
KNAACK, PATRICK**

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 763 039 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 para la polimerización frontal de monómeros catiónicamente polimerizables

5 La presente invención se refiere a un nuevo proceso para la polimerización frontal de monómeros catiónicamente polimerizables.

Técnica anterior

10 La polimerización frontal se entiende como una variante de las reacciones de polimerización donde la zona de reacción migra a través del material polimerizable. Como en las reacciones de polimerización típicas, en dependencia del tipo de iniciación, se hace una distinción entre la polimerización frontal térmica (TFP) y la polimerización fotofrontal (PFP). En TFP, teóricamente ocurre una reacción ilimitada en el tiempo mientras esté presente un monómero reactivo no consumido. Por el contrario, en PFP, el iniciador se desvanece por la iniciación, por lo que la profundidad de penetración de la luz aumenta gradualmente y así, casi se forma un frente. Sin embargo, este último se restringe en gran medida en su rango, y la fuente de radiación iniciadora debe estar activa durante el proceso completo de polimerización.

20 Un ejemplo de PFP se describe en Crivello y otros, J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 42(7), 1630-1646 (2003). En ese ejemplo, se emplea un fotoiniciador catiónico que también se conoce como formador o generador de fotoácidos, que, cuando se irradia con luz (típicamente ultravioleta), pasa a un estado excitado donde después se divide un enlace homolíticamente o heterolíticamente, con lo cual otras moléculas, preferentemente los monómeros a polimerizar catiónicamente, extraen un átomo de hidrógeno de la mezcla de reacción para formar con el anión el llamado fotoácido. El último preferentemente es un ácido muy fuerte, tal como un superácido, que a su vez protona un monómero e inicia así la polimerización catiónica. En este caso especial de polimerización frontal, el fotoácido se activa por la luz en la pieza de análisis completa, y más tarde, se desencadena la polimerización frontal por un estímulo térmico externo. Una desventaja es que en primer lugar, la muestra de análisis completa debe irradiarse con luz, lo que a menudo es muy difícil o no es posible en el caso de piezas bastante gruesas o piezas que tienen geometrías complicadas.

30 Un caso especial de polimerización catiónica es el procedimiento de reacción como polimerización catiónica inducida por radicales libres (RICP), donde se emplea una combinación de iniciador radical e iniciador catiónico, durante algunos años también una combinación de fotoiniciador catiónico e iniciador de radicales térmicos: tras la iniciación de la polimerización catiónica por el fotoiniciador catiónico después de la irradiación en la superficie del cuerpo del molde, como se describió anteriormente, el calor de reacción que se libera durante la reacción de polimerización exotérmica conduce a una descomposición del iniciador térmico mientras se forman radicales reactivos que también conducen a la división del iniciador catiónico, por lo que se desencadenan, más reacciones de polimerización catiónica en capas más profundas, y así una polimerización frontal real.

40 Si se usa un iniciador catiónico térmico en lugar de un fotoiniciador, se inicia una cascada analógica mediante una activación térmica inicial por medio de una fuente externa de calor. Los sistemas de reacción correspondientes, que comprenden un iniciador catiónico térmico y un iniciador de radicales térmicos que se denomina cocatalizador, se describen, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos 4.336.366 y sus citas. Como cocatalizadores, se describen los derivados de benzopinacol entre otros y también son el objeto de la invención. Sin embargo, en esa patente no se describe la polimerización frontal.

50 Los presentes inventores solo conocen actualmente un único trabajo en el que los conceptos de polimerización catiónica inducida por radicales libres (RICP) y polimerización frontal (FP) se combinan en una polimerización frontal catiónica inducida por radicales libres (RICFP), este es Mariani y otros, "Polimerización frontal con ignición UV de una resina epoxi", J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 42(9), 2066-2072 (2004).

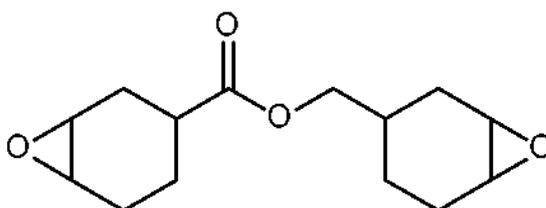
55 En dicho procedimiento de reacción mediante el uso de la combinación antes mencionada de un fotoiniciador catiónico y un iniciador de radicales térmicos, tras la irradiación inicial con luz UV y el consiguiente desencadenamiento de la cascada de reacción anterior en la interfaz entre los polímeros ya formados y los monómeros que aún no han reaccionado, se forma un frente en donde se desencadenan continuamente nuevas reacciones de polimerización catiónica siempre que su generación de calor sea suficiente para descomponer el iniciador térmico, y este último a su vez activa el iniciador catiónico y por lo tanto, a veces también se le denomina "activador" para el fotoiniciador. Siempre que haya suficientes cantidades de los dos iniciadores, este frente migrará a través de la mezcla completa para polimerizarse hasta que se detenga la polimerización lo que se debe a la falta de monómeros adicionales no reaccionados.

60 Como conoce bien la persona experta en la técnica, los fotoiniciadores catiónicos comunes son principalmente sales de onio, tales como sales de aril yodonio, sulfonio o diazonio, así como sales de ferrocenio (algo menos reactivas) que se combinan con bases no nucleofílicas como aniones correspondientes a los ácidos fuertes que se mencionaron. Para esto, en la mayoría de los casos, se usaron durante algunos años hexafluorofosfatos, PF_6^- , hexafluoroantimonato, SbF_6^- , o varios boratos, como el tetraquis(perfluorofenil)borato.

La Fig. 1 representa por lo tanto, con fines ilustrativos, la secuencia de reacción de la fotopolimerización catiónica inducida por radicales libres por medio de una sal de diariliodonio como ejemplo.

Como iniciadores o "activadores de radicales térmicos", se emplearon formadores de radicales libres termolábiles comunes en los procesos RICP en combinación con los fotoiniciadores catiónicos, tales como compuestos azo, por ejemplo azo-bis(isobutironitrilo) (AIBN), peróxidos, por ejemplo. (di-)peróxido de benzoilo (BPO) etc.

En el proceso RICP de conformidad con Mariani y otros. (Véase anteriormente), el hexafluoroantimonato de diariliodonio es hasta ahora el único que se conoce que realiza polimerización frontal, se empleó como fotoiniciador catiónico en combinación con peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador térmico. Como monómero polimerizable catiónicamente, se usó el ácido carbónico 3,4-epoxiciclohexano-3',4'-epoxiciclohexilmetiléster (CE) altamente reactivo de la siguiente fórmula:



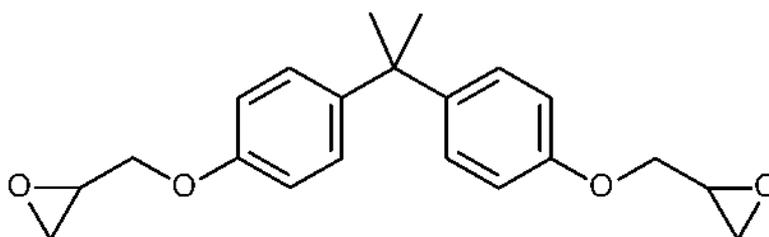
CE

En general, las mezclas de reacción que se usan para la polimerización frontal usualmente no contienen solventes, especialmente porque el calor de reacción que se libera no tiene que extraerse sino que se consume en el sistema de reacción, y por lo tanto es extremadamente eficiente en energía inherentemente y se caracteriza por altas velocidades de polimerización y reacciones.

Sin embargo, una desventaja es la imposibilidad virtual de una mezcla completa de las mezclas de reacción durante la reacción de polimerización, lo que, después de todo, conduciría a la destrucción del frente, por lo que a menudo ocurren inhomogeneidades del polímero, por ejemplo por formación de burbujas que se deben a sobrecalentamiento local o a inclusiones de gas.

Esto último se debe, entre otras cosas, al iniciador térmico durante la descomposición térmica de la cual se forman típicamente los productos secundarios gaseosos, como el CO₂ (en caso de BPO) o N₂ (en caso de AIBN). Las temperaturas a veces altas de más de 100 °C, a menudo incluso más de 150 °C, causan además en el frente migratorio- especialmente si se produce un sobrecalentamiento local que se debe a una distribución no homogénea del iniciador en la mezcla- una evaporación o descomposición térmica de algunos monómeros, que provocan a su vez la formación de burbujas en el polímero, que los inventores del presente asunto de la solicitud también observaron para el monómero CE que emplearon Mariani y otros. (Véase anteriormente). Se asume que con esta temperatura, el superácido dividirá el enlace éster del monómero, y después ocurrirá una reacción de descarboxilación que libera CO₂.

Además, estos iniciadores térmicos típicos no pueden desencadenar la polimerización frontal con monómeros algo menos reactivos, pero aun ampliamente diseminados, como el bisfenol-A-diglicidil éter (BADGE) que se representa a continuación u oligómeros de este.

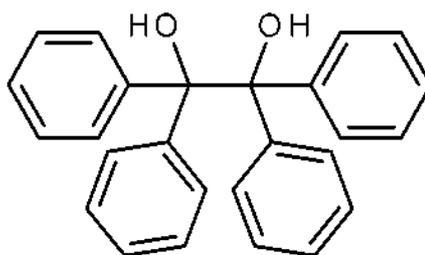


BADGE

En este contexto, un objetivo de la invención era proporcionar el desarrollo de un proceso de polimerización frontal catiónica inducida por radicales libres (RICFP) en el que pudieran polimerizarse monómeros aún menos reactivos y pudieran evitarse en gran medida las inhomogeneidades del polímero en general.

Descripción de la invención

La presente invención logra este objetivo mediante la provisión de un proceso para la polimerización frontal catiónica inducida por radicales libres de monómeros catiónicamente polimerizables mediante el uso de una combinación de al menos un iniciador de polimerización catiónico y al menos un activador para dicho iniciador, que se caracteriza porque el benzopinacol se usa como dicho activador, y por la provisión del uso de benzopinacol como un activador para iniciadores de polimerización catiónica en dicha polimerización frontal catiónica inducida por radicales libres de monómeros catiónicamente polimerizables.



Benzopinacol

Durante su trabajo de investigación, los presentes inventores examinaron una serie de iniciadores de radicales térmicos bien conocidos como activadores para varios fotoiniciadores catiónicos, que incluyen, además de otros compuestos con C-Cinestables, también varios peróxidos, peróxidos de acilo, percarbonatos, peróxidos de sulfonilo y azocompuestos, y sorprendentemente, descubrieron que entre ellos, el benzopinacol no solo era el único iniciador térmico que suministraba polímeros esencialmente sin burbujas con todos los monómeros que se analizaron, sino que también era el único iniciador capaz de iniciar la polimerización frontal con monómeros comunes, pero poco reactivos, como BADGE, como se evidenciará en los ejemplos a continuación.

Esto fue aún más sorprendente por las siguientes razones:

- Por un lado, D. Braun y K. Becker describieron a fines de los años 1960 (Braun y Becker, "Aromatische Pinakole als Polymerisationsinitiatoren," (Pinacoles aromáticos como iniciadores de la polimerización) *Angew. Makromol. Chem.* 6 (1), 186-189 (1968)) el benzopinacol y varios derivados de este halogenados en una posición-para de los aromáticos como iniciadores efectivos de polimerización térmica (aunque solo para la polimerización radical típica de monómeros olefínicos). Además, en la patente de Estados Unidos 4.336.366 de 1981 que se mencionó al principio, los derivados de benzopinacol también se describen como "cocatalizadores" para iniciadores catiónicos (aunque térmicos).

- Por otro lado, sin embargo, en esta patente de Estados Unidos, solo se describen y se reivindican como adecuados, explícitamente derivados de benzopinacol "sin grupos OH libres" es decir derivados específicamente alquilados, acilados o sililados en ambos átomos de oxígeno, ya que se plantea que estos se descomponen a bajas temperaturas, aunque en este caso, la polimerización se efectúa a temperaturas de 60-200 °C, preferentemente 100-160 °C. Además, Braun y Becker, también, habían descubierto antes que el benzopinacol y sus derivados halogenados "solo se descomponen a temperaturas relativamente altas", aunque se plantea que se observa una "descomposición distinta" a 40 °C (Braun y Becker, véase más arriba).

En contraste con la descripción de la patente de Estados Unidos 4.336.366, los inventores encontraron que el benzopinacol es perfectamente adecuado para los propósitos específicos de la presente invención, es decir para el uso como iniciador de radicales térmicos en combinación con un fotoiniciador catiónico en una polimerización frontal catiónica inducida por radicales libres de monómeros catiónicamente polimerizables, ya que de facto, y no solo con ciertos monómeros, es el único iniciador que puede formar un frente que migra a través de la mezcla de reacción, pero que además suministra esencialmente polímeros sin burbujas.

El(los) iniciador(es) de polimerización catiónica que se emplean en combinación con benzopinacol no está(n) especialmente restringidos, sino que se seleccionan preferentemente de las sales comunes de yodonio, fosfonio, sulfonio, diazonio y ferrocenio, o también de las sales de tiopirilio, pirilio y selenio, más preferentemente de representantes de estas sustituidos con arilo, aún más preferentemente a partir de sales con bases no nucleofílicas de ácidos muy fuertes, tales como por ejemplo. $B(C_6F_5)_4^-$, SbF_6^- , AsF_6^- , PF_6^- o BF_4^- . En particular, de conformidad con la presente invención para esto se emplea una sal de diarilodonio ya que estas sales por un lado constituyen el representante más común de los iniciadores catiónicos y están disponibles de forma económica, y por otro lado, la reactividad de las sales de yodonio puede aumentarse en mayor medida que otras sales de onio mediante la adición de sensibilizadores, tales como, por ejemplo, isopropiltioxantona o dibutilantraceno (cf. J. Crivello, K. Dietliker, "Química y tecnología de formulaciones UV y EB," 2^{da} edición, vol. III, p. 349, Wiley).

En modalidades particularmente preferidas, como el iniciador de polimerización catiónico, (4-octiloxifenil)(fenil)yodonio-hexafluoroantimonato o (4-isopropilfenil)(4'-metilfenil)yodonio-tetraquis(pentafluorofenil)borato, y más preferentemente difenilyodonio-tetraquis(perfluoro-t-butiloxi)aluminato, con lo cual se

5 La polimerización catiónica se realiza, en modalidades preferidas, como polimerización de apertura de anillo (cf. J. Crivello, K. Dietliker, "Química y tecnología de formulaciones UV y EB", 2^{da} edición, vol. III, p. 334, Wiley), aunque también pueden emplearse monómeros no cíclicos, tales como el éter vinílico. En modalidades particularmente preferidas, se emplean como monómeros catiónicamente polimerizables, epóxidos mono o multivalentes (oxiranos),

10 tiiranos (episulfuros), oxetanos, lactamas, lactonas, lactida, glicólido, tetrahidrofuranos o mezclas de estos, en particular uno o más epóxidos multivalentes, o de lo contrario, éteres vinílicos o derivados de isobutileno.

15 La reacción de polimerización frontal que usa, de conformidad con la invención, benzopinacol como iniciador térmico, puede también iniciarse en presencia de sensibilizadores y/o fotoiniciadores adicionales para aumentar así la eficiencia de la luz y acelerar el inicio de la polimerización o iniciarla del todo, por ejemplo, en presencia de rellenos que absorben luz dentro del rango de onda del fotoiniciador catiónico (generalmente por debajo de 400 nm, a menudo incluso por debajo de 300 nm). Además, la cascada de reacción del par de iniciadores catiónicos y térmicos también puede iniciarse térmicamente por el primer benzopinacol que se descompone en radicales por un suministro inicial de energía térmica, que como consecuencia desencadena la descomposición del iniciador

20 catiónico, con lo cual la cascada continúa nuevamente de la manera descrita anteriormente.

Estas modalidades de la invención también se documentarán a continuación con referencia a ejemplos.

25 Además, en las modalidades preferidas de la invención, puede emplearse no solo una mezcla de varios monómeros catiónicamente polimerizables, por ejemplo epóxidos, como se mencionó anteriormente, sino que también puede obtenerse una mezcla de monómeros catiónicamente y radicalmente polimerizables, para obtener así un "material híbrido" de polímeros catiónicos y radicales libres. Aquí, el benzopinacol como iniciador de radicales térmicos puede desencadenar tanto la descomposición del fotoiniciador catiónico como la polimerización por radicales libres de los monómeros correspondientes, y/o se adiciona un (térmico o foto) iniciador adicional de radicales libres.

30 Además, de conformidad con la presente invención, además de los componentes que se mencionaron anteriormente, también pueden emplearse componentes adicionales, que se seleccionan, por ejemplo, de estabilizadores, modificadores, reguladores, disolventes, colorantes, pigmentos y mezclas de estos, siempre que no obstaculicen ni prevengan la polimerización frontal.

35 Breve descripción de las figuras

La figura 1 muestra, como se mencionó, la cascada de reacción en la fotopolimerización catiónica inducida por radicales libres, como se indicó mediante el "hv" en la primera reacción.

40 Como alternativa, sin embargo, la cascada puede desencadenarse por energía térmica, en cuyo caso el iniciador térmico primero se divide y después por su parte activa el iniciador catiónico. Aquí, la reacción 1 se omite por así decirlo, y la cascada se reproduce por la secuencia repetida de reacciones 3 - 4 - 2. Si se usa un sensibilizador, este absorbe la luz a menudo de mayor longitud de onda y transmite la energía al iniciador catiónico, que luego se descompone de forma análoga a la reacción 1 y desencadena la cascada adicional. Si se usa un fotoiniciador de radicales libres, que a menudo también es capaz de absorberse cuando las longitudes de onda son más largas que en los iniciadores catiónicos comunes, se genera un radical tras dividir el iniciador de radicales que se descompone, análogo a la reacción 4, el iniciador catiónico, que a su vez puede desencadenar nuevamente la cascada de reacción de conformidad con el patrón anterior, tras comenzar con la reacción 2. Los ejemplos de esto de

50 conformidad con la invención se brindan a continuación.

Ejemplos

55 La presente invención se describirá específicamente mediante los siguientes ejemplos que, sin embargo, también sirven para ilustrar la viabilidad de la invención y no deben entenderse como restrictivos.

El benzopinacol, que también se denomina tetrafeniletiléndiol a continuación y se abrevia TPED, al igual que los otros iniciadores (excepto benzopinacolbis(trimetilsilil éter)) y los monómeros, se adquirió comercialmente y se empleó en las reacciones sin ninguna purificación adicional.

60 Para examinar, después de los análisis iniciales exitosos con benzopinacol, si su grupo OH libre es decisivo para la reactividad, se sintetizó el benzopinacol-bis (trimetilsilil éter) que también se describió en la patente de Estados Unidos 4.336.366 y se analizó su reactividad en la polimerización frontal. Varios ensayos para producir derivados alquilados y acilados (benzopinacoldimetil éter, benzopinacoldiacetato) que también se mencionan en esa patente fallaron de conformidad con las vías de síntesis poco conocidas, sin embargo, por razones aún desconocidas.

65

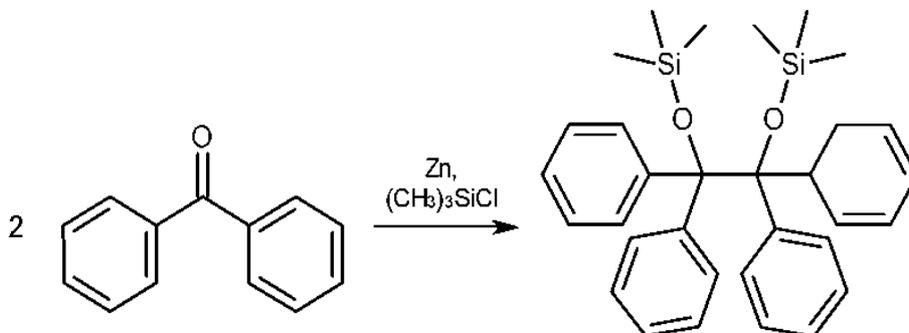
Ejemplo 1 de síntesis

Producción de benzopinacol-bis (trimetilsilil éter) (TPED-Si)

5

10

15



20

25

En un matraz de tres cuellos que incluye un agitador mecánico, un embudo de goteo y un tabique, se colocaron 50 mmol de zinc en 10 ml de dioxano, y se adicionaron 10 mmol de trimetilclorosilano a través del tabique. Se disolvieron 10 mmol de benzofenona en 10 ml de dioxano y se gotearon lentamente en la mezcla de reacción. El matraz de reacción se colocó en un baño ultrasónico y se sometió a ultrasonido en el baño ultrasónico mientras se agitaba durante 3 h. Posteriormente, la mezcla de reacción se filtró y se mezcló con n-hexano, lo que dio como resultado la precipitación de un sedimento blanco. La mezcla se redujo en el evaporador rotatorio y posteriormente se mezcló con éter de petróleo hasta que el sedimento que se formó se disolvió parcialmente de nuevo. El sedimento se filtró y el filtrado se evaporó en el evaporador rotatorio hasta que estuvo seco, con lo que se obtuvieron 0,63 g de un sólido blanco, que se filtró con PE:DCM a través de gel de sílice como un líquido móvil.

30

La caracterización mediante ATR-IR, ¹³C- y ¹H-NMR confirmó la presencia del compuesto del título.

Ejemplos 1 a 5 y Ejemplos comparativos 1 a 8

Polimerización frontal mediante el uso de diferentes iniciadores.

35

Como monómero representativo, se empleó uno de los monómeros de epóxido más comunes actualmente, que es el BADGE que se mencionó antes, el cual se intentó polimerizar mediante diferentes pares de fotoiniciadores catiónicos y activadores térmicos.

40

Los iniciadores se disolvieron en las cantidades que se indican a continuación en la Tabla 1 en 3 ml de diclorometano. La solución transparente respectiva se mezcló posteriormente con 15 g del monómero BADGE y se agitó en un baño de aceite a 50 °C. El diclorometano se eliminó posteriormente al vacío y la formulación se desgasificó simultáneamente. Después de 3 h, se transfirieron 3,7 g de cada una de las muestras a un molde de polimerización de politetrafluoroetileno que incluía huecos cilíndricos en el lado equipados con sensores térmicos para determinar la temperatura frontal durante la polimerización cuyo valor máximo (T_{F, max}) se consultó para fines de comparación.

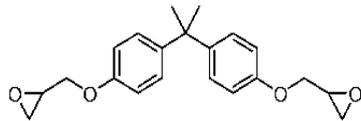
45

50

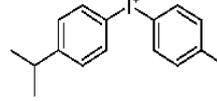
La irradiación de la formulación se realizó perpendicularmente en un extremo del molde de polimerización a través de una guía de onda óptica que se acopló a una lámpara de vapor de mercurio Omnicure 2000 con un filtro de longitud de onda de 320-500 nm. La intensidad de la luz UV se ajustó a 3 W/cm² a la salida de la guía de ondas. El progreso de la polimerización se registró con una cámara digital disponible comercialmente y se evaluó después de la reacción. La determinación de la velocidad frontal (V_F) se realizó mediante una regla unida lateralmente al molde de polimerización.

55

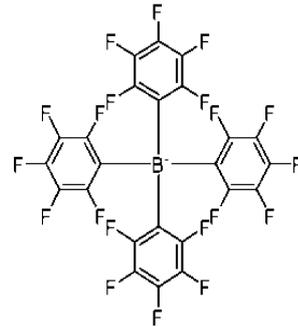
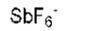
Los dos fotoiniciadores catiónicos que se analizaron fueron (4-octiloxifenil)(fenil)yodonio-hexafluoroantimonato (IOC-8) y (4-isopropilfenil)(4'-metilfenil)-yodonio-tetraquis(pentafluorofenil)borato (PFPB).



BADGE

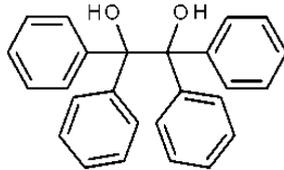


IOC-8

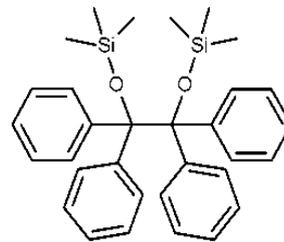


PFPB

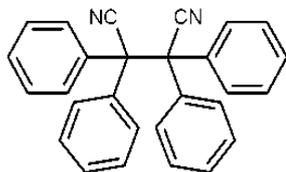
Como activadores, es decir, iniciadores térmicos, se examinaron por completo nueve compuestos diferentes. En el proceso, aparte del benzopinacol (TPED) y su disilil éter (TPED-Si) con el dinitrilo TPE-CN, tetrafluoroetano (TPE-H) y trifenilacetofenona (TPAP), se analizaron otros tres iniciadores de radicales térmicos con C-C inestables que no forman ningún producto secundario gaseoso:



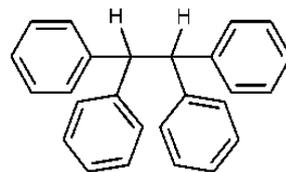
TPED



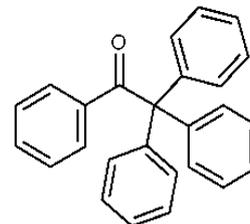
TPED-Si



TPE-CN

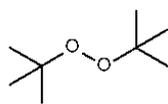


TPE-H

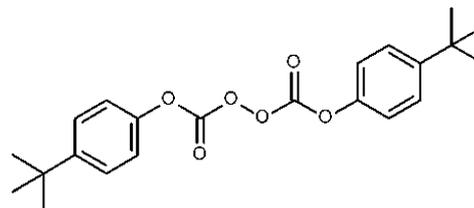


TPAP

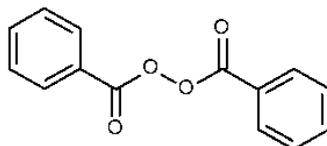
Además, con tert-butilperóxido (TBPO), tert-butilciclohexilperoxodicarbonato (TBC-PDC) y peróxido de benzoilo (BPO), se examinaron tres iniciadores de peróxido térmico típicos y azo-bis(isobutironitrilo) (AIBN):



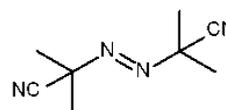
TBPO



TBC-PDC



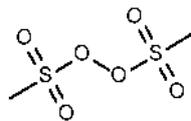
BPO



AIBN

Además, el peróxido de dimetilsulfonilo (DMSP) se analizó como un iniciador térmico adicional, que, sin embargo, no

causa ningún desprendimiento de gas en contraste con los cuatro representantes anteriores.



DMSP

En primer lugar, los diversos iniciadores térmicos se examinaron en una primera serie de análisis en una concentración molar de 2 % en moles siempre, en cada caso, con la misma cantidad molar del iniciador catiónico (IOC-8).

En una segunda serie de análisis, se analizó el benzopinacol (TPED) mientras se varió su concentración y el iniciador catiónico.

En la Tabla 1 al dorso, se brindan los resultados de estas dos series de análisis para los ejemplos de conformidad con la invención (B1 a B5) y los ejemplos comparativos (V1 a V8).

Tabla 1: Polimerización frontal de BADGE

Ejemplo	Cat. iniciador	c (cat. init.) [% en moles]	Iniciador térmico	c (iniciador térmico) [% en moles]	V _F [cm/min]	T _{F, máx} [°C]	Frente formado
B1	IOC-8	2,0	TPED	2,0	8,6	189	+
B2	IOC-8	2,0	TPED-Si	2,0	3,5	139	+
V1	IOC-8	2,0	TPE-CN	2,0	-*)	-*)	-
V2	IOC-8	2,0	TPE-H	2,0	-*)	-*)	-
V3	IOC-8	2,0	TPAP	2,0	-*)	-*)	-
V4	IOC-8	2,0	TBPO	2,0	-*)	-*)	-
V5	IOC-8	2,0	TBC-PDC	2,0	-*)	-*)	-
V6	IOC-8	2,0	BPO	2,0	-*)	-*)	-
V7	IOC-8	2,0	AIBN	2,0	-*)	-*)	-
V8	IOC-8	2,0	DMSP	2,0	-*)	-*)	-
B1	IOC-8	2,0	TPED	2,0	8,6	189	+
B3	IOC-8	0,75	TPED	2,0	2,3	172	+
B4	IOC-8	2,0	TPED	1,0	5,8	217	+
B5	PFPB	2,0	TPED	2,0	11,4	209	+

*) sin polimerización frontal

La Tabla 1 muestra claramente que, de los nueve iniciadores térmicos que se analizaron, solo el benzopinacol TPED y su silil éter TPED-Si fueron capaces de desencadenar la polimerización frontal.

En todos los demás casos, es decir los ejemplos comparativos 1 a 8, la polimerización se produjo localmente en la región de irradiación, pero ningún frente comenzó a migrar a través de la mezcla de reacción.

Sin querer limitarse a alguna teoría, los inventores asumen que la razón de la reactividad del silil éter TPED-Si fue una hidrólisis (al menos parcial) de los enlaces O-Si en presencia del fuerte fotoácido en donde se formó in situ el diol reactivo TPED. Esta teoría está respaldada por la velocidad de migración claramente inferior del frente – con la misma concentración de iniciador – que para TPED fue aproximadamente 2,5 veces mayor que la de TPED-Si (ΔV_F : 5,1 cm/min) y la temperatura frontal claramente inferior ($\Delta T_{F, máx}$: 50 °C).

Se puede asumir que los compuestos estructuralmente similares a TPED-Si, es decir aquellos en los que uno o ambos grupos OH de TPED están provistos de "grupos protectores" que pueden separarse fácilmente en las condiciones altamente ácidas que prevalecen en la polimerización frontal en presencia de fotoácidos, para formar así el diol libre TPED. Como ejemplos de éter como grupo protector, además de otros éteres silílicos, tales como t-butildimetilsilil éter o t-butildifenilsilil éter, también son posibles por ejemplo terc-butil éter, metoximetil éter, alil éter, bencil éter o tetrahidropiranil éter. Además, en las condiciones de reacción durante la polimerización frontal, también pueden separarse fácilmente los grupos 1,2-acetal a base de acetona o benzaldehído y acetil éter o pivaloil éter.

Por lo tanto tales formas protegidas de TPED que liberan benzopinacol durante la polimerización frontal también deben incluirse en el alcance de protección de la presente invención.

5 La Tabla 1 muestra claramente que, de los nueve iniciadores térmicos que se analizaron, solo el benzopinacol y su éter silílico TPED-Si fueron capaces de desencadenar la polimerización frontal.

En todos los demás casos, es decir en los Ejemplos comparativos 1 a 8, la polimerización se produjo localmente en la región de irradiación, pero ningún frente comenzó a migrar a través de la mezcla de reacción.

10 Sin querer limitarse a alguna teoría, los inventores asumen que la razón de la reactividad del éter silílico TPED-Si fue una hidrólisis (al menos parcial) de los enlaces O-Si en presencia del fuerte fotoácido en donde se formó in situ el reactivo diol TPED. Esta teoría está respaldada por la velocidad de migración claramente inferior del frente – con la misma concentración de iniciador – que para TPED fue aproximadamente 2,5 veces mayor que la de TPED-Si (ΔV_F : 5,1 cm/min) y la temperatura frontal claramente inferior ($\Delta T_{F, \text{máx}}$: 50 °C).

15 Se puede asumir que los compuestos estructuralmente similares a TPED-Si, es decir aquellos en los que uno o ambos grupos OH de TPED están provistos de "grupos protectores" que pueden separarse fácilmente en las condiciones altamente ácidas que prevalecen en la polimerización frontal en presencia de fotoácidos, para formar así el diol libre TPED. Como ejemplos de éter como grupo protector, además de otros éteres silílicos, tales como t-butildimetilsilil éter o t-butildifenilsilil éter, también son posibles por ejemplo terc-butil éter, metoximetil éter, alil éter, bencil éter o tetrahidropiranyl éter. Además, en las condiciones de reacción durante la polimerización frontal, también pueden separarse fácilmente los grupos 1,2-acetal a base de acetona o benzaldehído y acetil éter o pivaloil éter.

Tabla 2: Variación de los monómeros catiónicamente polimerizables

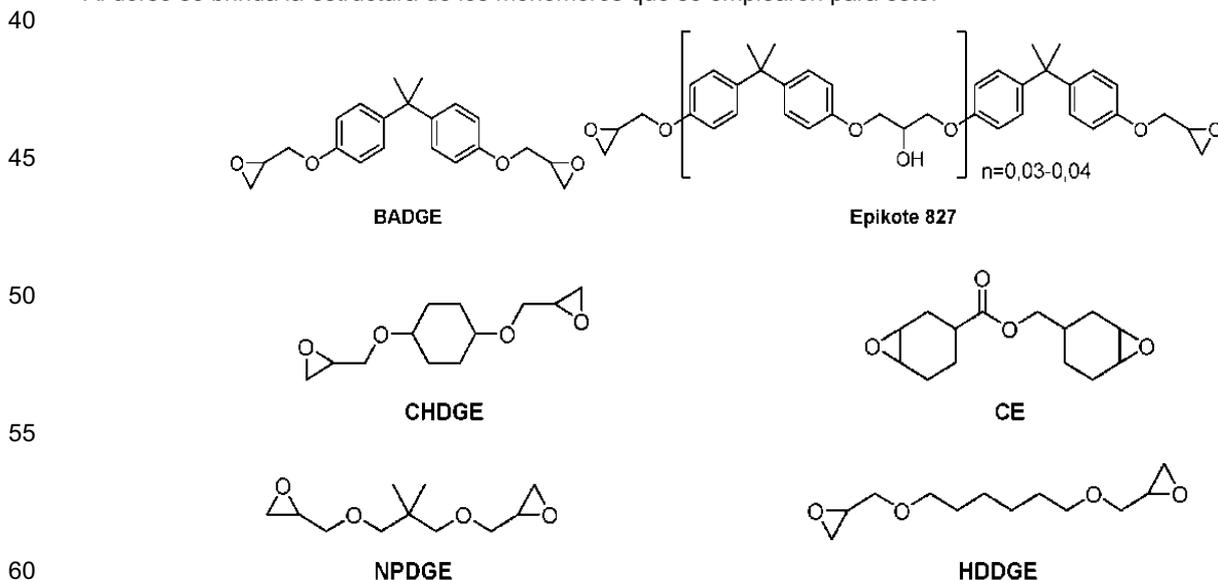
25

Ejemplo	Monómero	c (IOC-8) [% en moles]	c (TPED) [% en moles]	V_F [cm/min]	$T_{F, \text{máx}}$ [°C]	Frente formado
B6	CE	1,0	1,0	26,2	176	+
B7	CE	1,0	2,0	23,2	169	+
B8	CE	1,0	3,0	27,5	166	+
B9	Epikote 827	1,0	1,0	2,6	182	+
B10	CHDGE	2,0	2,0	37,9	140	+
B11	HDDGE	1,0	1,0	28,6	181	+
B12	NPDGE	1,0	1,0	19,9	169	+
B13	BADGE	1,0	1,0	4,9	184	+

30

35

Al dorso se brinda la estructura de los monómeros que se emplearon para esto.



Como puede observarse en la Tabla 3, además de la resina más común actualmente BADGE, una pluralidad de otras resinas catiónicamente polimerizables de conformidad con el proceso inventivo pueden curarse también mediante polimerización frontal catiónica inducida por radicales libres. También es fácilmente posible variar la concentración del iniciador sin cambiar significativamente las propiedades del frente (véase anteriormente todos los ejemplos 6 a 8).

También puede observarse que la reactividad del sistema iniciador aumentó claramente en comparación con las formulaciones de resinas epóxicas a base de bisfenol-A de los Ejemplos 9 y 13 cuando se usó para resinas epóxicas cicloalifáticas o alifáticas en los otros ejemplos de este grupo.

5 Ejemplos 14 a 19

Mezclas de reacción con relleno

10 Mediante el uso de rellenos, tales como silicatos, pueden producirse nuevos materiales compuestos. En el campo de la generación de energía, por ejemplo, se usan láminas de mica enrolladas alrededor de varillas de cobre como material aislante eléctrico. La estabilización de estas láminas se efectúa convencionalmente por medio de sistemas de resina epóxica por impregnación al vacío.

15 En este grupo de ejemplos, se examinó la polimerización frontal de formulaciones de resina epóxica de dos monómeros diferentes rellenos de polvo de mica mediante el uso del par iniciador IOC-8/TPED.

20 Ya que la mica se absorbe dentro del intervalo de onda del fotoiniciador catiónico, IOC-8, el inicio de la cascada de reacción por la descomposición del IOC-8 no es posible por medio de la radiación que se aplica en los ejemplos anteriores. Por lo tanto, se usaron tres mecanismos alternativos diferentes.

a) Iniciación mediante energía térmica

25 Tras calentar localmente la mezcla de reacción (por ejemplo con un soldador o un secador de aire caliente), en este caso primero se dividió el iniciador térmico TPED en radicales que a su vez causan la descomposición del iniciador catiónico, después de lo cual prosigue la cascada común (Ejemplos 14 a 16).

b) Iniciación fotoquímica por medio de un sensibilizador

30 La cascada se desencadenó tras agregar un fotosensibilizador ("sensibilizador") con un máximo de absorción en diferentes longitudes de onda (típicamente más altas) que el fotoiniciador catiónico y la mica (en el caso ideal exactamente en la emisión máxima de la lámpara) y mediante la transmisión de la energía luminosa absorbida por el mismo al fotoiniciador para activar este último. Se empleó perileno, como sensibilizador ilustrativo (Ejemplos 18-19).

35 c) Iniciación fotoquímica por medio de un fotoiniciador adicional

40 En este caso, la cascada se desencadenó mediante el uso de un fotoiniciador adicional que también absorbe en un intervalo diferente (más alto en la mayoría de los casos) que el IOC-8 y la mica y forma radicales que activan el iniciador catiónico. Para esto, se usó el iniciador de germanio Ivocerin® disponible comercialmente de Ivoclar Vivadent (Ejemplo 17).

En la Tabla 3 al dorso, se enumeran las formulaciones y los resultados de estos ejemplos.

Tabla 3: Formulaciones rellenas

Ejemplo	Monómero	c (IOC-8) [% en moles]	c (TPED) [% en moles]	c (perileno) [% en moles]	c (Ivocerin) [% en moles]	c (mica) [%]	V _F [cm/min]	T _{F, máx} [°C]	Frente formado
B14	BADGE	1,0	8,0			15	3,7	183	+
B15	BADGE	1,0	8,0			10	3,8	176	+
B16	BADGE	1,0	8,0			5	4,0	187	+
B17	BADGE	1,0	8,0		2,0	5	3,1	157	+
B18	BADGE	2,0	2,0	0,5		10	8,1	190	+
B19	BADGE	2,0	2,0	0,2		10	16,9	126	+

Como se puede observar en la Tabla 3, en todos los casos se formó un frente estable que migró a través de la mezcla de reacción.

5 En otros experimentos (no descritos en detalle en la presente descripción) con un fotosensibilizador, el antraceno y el 3-ITX (3-isopropil-9H-tioxanteno-9-on) también demostraron ser útiles como sensibilizadores para IOC-8 en presencia de TPED como iniciador térmico, mientras que, cuando se usaron combinaciones de IOC-8 y varios iniciadores térmicos (TBPO, TBC-PDC, BPO, AIBN y DMSO) como pares de iniciadores, no se pudo formar un frente de nuevo.

10 Ejemplos comparativos 20 a 24, Ejemplo Comparativo 9

Propiedades físicas de formulaciones y productos elaborados a partir de ellas

15 Las propiedades de los polímeros producidos por medio de la polimerización frontal catiónica inducida por radicales libres (RICFP) son similares y a veces incluso superan las de los polímeros que se producen por medio de curado térmico convencional. Esto se ilustrará en los siguientes ejemplos en los que la estabilidad de almacenamiento, las propiedades termomecánicas, mecánicas y eléctricas de los polímeros BADGE que se producen por medio de RICFP se comparan con los polímeros BADGE que se producen por curado de anhídrido mediante el uso de anhídrido de ácido metilhexahidroftálico. Como formador de fotoácidos (PAG), se empleó en cada caso IOC-8-SbF₆ y como iniciador térmico-radical libre (RTI), se empleó benzopinacol (TPED). Las composiciones exactas de las formulaciones se brindan en los ejemplos respectivos.

Ejemplos 20 y 21, Ejemplo comparativo 9 – estabilidad de almacenamiento

25 La estabilidad de almacenamiento de las formulaciones es un parámetro decisivo para la reproducibilidad de las reacciones de polimerización que se realizan con ellas. Para examinar la misma, se produjeron mezclas de bisfenol-A-diglicidil éter junto con el iniciador térmico de radicales libres y el formador de fotoácidos en dos concentraciones diferentes. Sobre la base de la preparación de experimentos, se seleccionaron concentraciones de 1 o 2 % en moles de cada uno de los iniciadores y los primeros fotoácidos. Como ejemplo comparativo, además un sistema de BADGE disponible comercialmente y un endurecedor a base de anhídrido, el anhídrido de ácido metilhexahidroftálico (MHHPA), se analizaron junto con una sal orgánica de Zn como acelerador (véase la hoja de datos técnicos para el Sistema de resina de impregnación Araldita MY 790-1, CH/HY 1102; 2008). Ya que las formulaciones BADGE tienden a cristalizarse durante el almacenamiento a temperaturas inferiores a 50 °C, todas las formulaciones se almacenaron a 50 °C y con exclusión de la luz para evitar cualquier activación del fotoiniciador no deseada.

35 Para obtener una idea de la estabilidad de almacenamiento de las formulaciones con respecto a la gelificación prematura, se midió su viscosidad directamente después de la mezcla y más tarde a intervalos de tiempo predeterminados por medio de reometría. Estas mediciones de viscosidad se realizaron en un reómetro Anton Paar MCR 300 con una estufa Peltier y un sistema de medición CP-50. Las mediciones se realizaron en rotación con una velocidad de corte de 100 s⁻¹ durante 100 s a una temperatura constante de 50 °C (para evitar la cristalización inducida por cizallamiento a una temperatura cercana al punto de fusión). Para el análisis, se tomó el último valor de viscosidad de este período de 100 segundos. Todas las mediciones se realizaron tres veces y se promediaron los resultados.

45 Tabla 4 - Viscosidad dinámica en respuesta al tiempo de almacenamiento

FORMULACIONES			
Día	IOC/TPED por 1 % en moles	IOC/TPED por 2 % en moles	MHHPA + Zn acelerador
	[Pa.s]	[Pa.s]	[Pa.s]
0	0,327	0,374	0,072
1	0,364	0,415	0,088
2	0,371	0,512	0,276
3	0,372	0,623	1,117
4	0,393	0,662	5,005
7	0,439	0,772	- ¹⁾
11	0,489	1,120	- ¹⁾
18	0,527	1,387	- ¹⁾
28	0,575	1,770	- ¹⁾

¹⁾ Muestra no medible ya que se gelificó.

La formulación con 1 % en moles de IOC y de TPED es extremadamente estable a 50 °C con exclusión de la luz durante 4 semanas. Cuando las concentraciones se incrementan a 2 % en moles cada una, la viscosidad aumenta ligeramente después de aproximadamente 1 semana, pero la formulación es aún adecuada para el procesamiento. Sin embargo, en el ejemplo comparativo con anhídrido, después de 3 días, se muestra un aumento considerable en la viscosidad, y después de solo 5 días, la formulación se volvió no homogénea, por lo que no fue posible determinar la viscosidad. En consecuencia, las formulaciones con benzopinacol como activador muestran una muy buena estabilidad de almacenamiento.

Ejemplos 22 a 24- propiedades termomecánicas

Como parámetro significativo, se tomó la temperatura de transición vítrea T_g la cual se determinó por medio de DSC. Para este fin, se tomaron muestras de la sección central de varillas de polímero endurecidas por medio de RICFP y se molieron en un criomolino Retsch para obtener polvo de polímero fino. Estos se midieron exactamente en vasijas de aluminio, y las señales DSC se registraron en un Netsch STA 449 F1 en dos ciclos de 25 °C a 250 °C a una velocidad de calentamiento de 30 K/min, un tiempo de retención de 5 min a 250 °C, y enfriamiento a 25 °C a 20 K/min. Se determinó la T_g en el segundo ciclo. Todas las mediciones se realizaron tres veces y se promediaron los resultados.

Tabla 5- Temperatura de transición vítrea, T_g

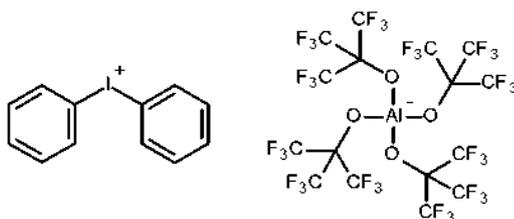
c(PAG) [% en moles]	c(RTI) [% en moles]	T_g [°C]
1	1	168 ± 2
2	1	160 ± 3
2	2	156 ± 4

La T_g del sistema BADGE endurecido con anhídrido se indicó con 154 ± 4 °C. Se puede observar en la Tabla 5 que los sistemas endurecidos con RICFP están siempre entre 5 y 10 °C por encima del material convencional, lo que brinda una estabilidad mejorada a temperaturas más altas. El hecho de que la T_g disminuye a medida que aumenta la concentración del iniciador, tanto de los iniciadores catiónicos como de los térmicos pueden deberse a las longitudes de cadenas cinéticas más cortas: con concentraciones de iniciador más altas, se inician simultáneamente más cadenas, lo que da como resultado longitudes de cadenas más cortas.

Ejemplos 25 a 37, Ejemplos comparativos 10 a 21

Comparaciones de concentración

El difenilodonio-tetraquis(perfluoro-t-butiloxi)aluminato, DPI-TTA, es un iniciador catiónico a base de aluminio que se prefiere particularmente de conformidad con la invención:



DPI-TTA

Este se analizó en comparación con el IOC-8 SbF_6 a base de hexafluoroantimonato disponible comercialmente que se usa hasta ahora y el también disponible comercialmente, pero claramente más caro DAI-PFPB a base de tetraarilborato.

5

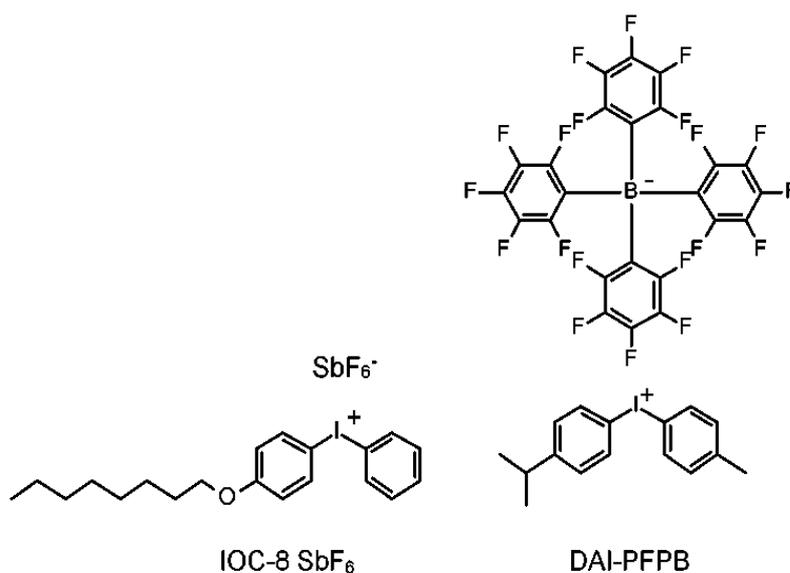
10

15

20

25

30



Para esto, se produjeron formulaciones con 1 % en moles de cada uno de los iniciadores térmicos de radicales libres (RTI) benzopinacol (TPED) y diferentes concentraciones de los tres iniciadores catiónicos en BADGE como resina epoxi. Posteriormente se intentó curar estas formulaciones mediante polimerización frontal. En las reacciones de polimerización frontal exitosas, se determinaron los parámetros frontales. Los resultados de este estudio se presentan en la Tabla 6. Aquí V_F representa la velocidad frontal, es decir, la velocidad a la que se extiende la zona de polimerización local, y $T_{F, \text{máx}}$ representa la temperatura máxima del frente. "- 1)" significa que con esta formulación, no se puede lograr la polimerización frontal.

Tabla 6 - Parámetros frontales de formulaciones RICFP

Ejemplo	RTI, 1 % en moles	Cat. iniciador	c (cat. init.) [% en moles]	v_F [cm/min]	$T_{F, \text{máx}}$ [°C]
V10	TPED	IOC-8 SbF ₆	0,010	-1)	-1)
V11	TPED	IOC-8 SbF ₆	0,015	-1)	-1)
V12	TPED	IOC-8 SbF ₆	0,025	-1)	-1)
V13	TPED	IOC-8 SbF ₆	0,050	-1)	-1)
V14	TPED	IOC-8 SbF ₆	0,100	-1)	-1)
V15	TPED	IOC-8 SbF ₆	0,250	-1)	-1)
V16	TPED	IOC-8 SbF ₆	0,500	-1)	-1)
B25	TPED	IOC-8 SbF ₆	1,000	3,8	192
B26	TPED	IOC-8 SbF ₆	2,000	5,8	217
V17	TPED	DAI-PFPB	0,010	-1)	-1)
V18	TPED	DAI-PFPB	0,015	-1)	-1)
V19	TPEd	DAI-PFPB	0,025	-1)	-1)
B27	TPED	DAI-PFPB	0,050	3,3	191
B28	TPED	DAI-PFPB	0,100	3,9	205
B29	TPED	DAI-PFPB	0,250	6,2	215
B30	TPED	DAI-PFPB	0,500	7,8	200
B31	TPED	DAI-PFPB	1,000	9,4	215
V20	TPED	DPI-TTA	0,010	-1)	-1)
V21	TPED	DPI-TTA	0,015	-1)	-1)
B32	TPED	DPI-TTA	0,025	3,1	183
B33	TPED	DPI-TTA	0,050	3,6	193
B34	TPED	DPI-TTA	0,100	4,6	206
B35	TPED	DPI-TTA	0,250	6,6	203
B36	TPED	DPI-TTA	0,500	8,9	210
B37	TPED	DPI-TTA	1,000	9,9	202

Como se puede obtener de la Tabla 6, con el DAI-PFPB a base de tetraarilborato, se puede lograr una clara reducción de la concentración del iniciador catiónico. Con IOC-8 SbF₆, a una concentración de 0,5 % en moles, no se puede lograr una polimerización frontal estable con BADGE. En el caso del nuevo DPI-TTA a base de aluminio, es posible una reducción aún mayor de la concentración a 0,025 % en moles mientras se mantiene la capacidad de polimerización frontal. Además puede obtenerse de la tabla que en comparación con el IOC-8 SbF₆ a base de hexafluoroantimonato con DPI-TTA como iniciador catiónico, la velocidad frontal puede incrementarse claramente.

Ejemplos 38 a 44, Ejemplo comparativo 22

10 Polimerización frontal en capas delgadas

La polimerización frontal se basa en el uso del calor de polimerización que se libera para dividir los iniciadores térmicos que mantienen el frente. Por lo tanto las polimerizaciones frontales dependen en gran medida de la cantidad de energía liberada. Esto a su vez depende de la masa de la formulación, el contenido de grupos reactivos y la capacidad calorífica de los materiales adyacentes. Por lo tanto, el espesor de la capa de una polimerización frontal siempre se limita por el volumen y así la masa como superficie y por lo tanto las pérdidas de calor se vuelven cada vez más distintas a medida que disminuye el espesor de la capa. Para determinar el grosor de capa más pequeño posible de este sistema, se desarrolló una configuración que se explicará en detalle a continuación.

20 *Método y configuración de ensayo*

La formulación terminada se transfirió cada una a un molde de polimerización que tenía al principio una altura de 5 mm. La altura del molde disminuye constantemente en una longitud de 9,7 cm. Para evitar deformaciones del polímero, se enroscó una tapa de PTFE en la sección de polimerización. Las formulaciones se irradiaron hasta que pudo verse el frente en un pequeño espacio de visión. Tras enfriar el polímero, se retiró del molde y se midió. Se determinó el grosor del polímero en el extremo más delgado con un calibrador y se promediaron los valores de tres ensayos de polimerización.

Para una comparación de los iniciadores catiónicos IOC-8 SbF₆ y DPI-TTA, se incorporaron a la resina BADGE las formulaciones con 0,1 % en moles y 1 % en moles de uno de los iniciadores catiónicos y 1 u 8 % en moles del iniciador térmico TPED. Los resultados de este estudio se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7 - Comparación de los espesores de capa a lograr con diferentes concentraciones de los iniciadores

Ejemplo	Iniciador catiónico	c (cat. init.) [% en moles]	Grosor de la capa [mm]	
			TPED 1 % en moles	TPED 8 % en moles
V22	IOC-8 SBF ₆	0,1 %	- ¹⁾	- ¹⁾
B38	IOC-8 SBF ₆	1,0 %	4,4 ± 0,28	2,53 ± 0,06
B39	DPI-TTA	0,1 %	2,52 ± 0,08	- ²⁾
B40	DPI-TTA	1,0 %	1,32 ± 0,04	0,75 ± 0

¹⁾ no es posible la polimerización frontal ²⁾ no examinado

De la Tabla 7 se puede observar claramente que los espesores de capa a lograr son significativamente más bajos con DPI-TTA que cuando se usa IOC-8 SbF₆. En el caso de IOC-8 SbF₆ por ejemplo, con una concentración de 0,1 % en moles, no se logró ninguna polimerización frontal, pero con una concentración de 1 % en moles, sí se logró. Cuando la concentración del iniciador térmico TPED se incrementó de 1 a 8 % en moles, el espesor de la capa se pudo reducir en casi un 50 %, pero aún no alcanzó el mismo espesor que se pudo alcanzar con DPI-TTA con solo una décima parte de la concentración del iniciador catiónico y un octavo de la concentración del iniciador térmico.

Gracias a los excelentes resultados de DPI-TTA como iniciador catiónico para la polimerización frontal en capas delgadas, se realizó un estudio detallado con el objetivo de examinar las influencias de la concentración de los iniciadores térmicos y catiónicos en el espesor mínimo de la capa. Con este fin, se variaron aún más las concentraciones de DPI-TTA y TPED.

Tabla 8 - Variación de las concentraciones del iniciador

Ejemplo	c (DPI-TTA) [% en moles]	Grosor de la capa [mm]			
		c (TPED)			
		1 % en moles	2 % en moles	4 % en moles	8 % en moles
B41	0,10	2,52	2,05	1,65	- ¹⁾
B42	0,25	1,79	1,50	1,12	- ¹⁾
B43	0,50	1,38	1,25	0,93	- ¹⁾
B44	1,00	1,32	1,10	0,83	0,75

¹⁾ no determinado

Como puede deducirse de la Tabla 8, el espesor mínimo de la capa disminuye tanto a medida que aumenta la concentración del iniciador térmico (TPED) como a medida que aumenta la concentración del iniciador catiónico (DPI-TTA). El progreso de la dependencia da lugar a la suposición de que el espesor mínimo de capa que puede lograrse con este sistema no es mucho menor que 0,75 mm.

5

Ejemplo 45- Ejemplo de uso del "taco químico"

Los tacos químicos son formulaciones que permiten fijar tornillos, pernos, varillas roscadas y similares en agujeros perforados. Aquí, uno puede elegir entre una velocidad de reacción rápida y una vida útil corta, o una vida útil larga combinada con la desventaja de un tiempo de reacción muy largo. El uso de formulaciones que pueden curarse mediante polimerización frontal catiónica, inducida por radicales libres (RICFP) como masa para tacos químicos es por lo tanto ventajoso ya que combina una vida útil larga con un curado muy rápido. Aquí el inicio de la reacción puede realizarse mediante irradiación con luz (UV) o mediante la aplicación local de calor (por ejemplo, mediante un soldador o una pistola de calor).

15

Formulación

Una formulación típica para esto consiste en una resina epoxi, por ejemplo bisfenol-A-diglicidil éter, un fotoiniciador catiónico, como el iniciador DPITTA de conformidad con la invención, y un iniciador térmico de radicales libres, por ejemplo benzopinacol. Para la fabricación de la formulación, los iniciadores se disuelven en una cantidad preferentemente pequeña de diclorometano y posteriormente se mezclan con la resina. El diclorometano se elimina por completo al vacío, con agitación a 50 °C.

20

Tabla 9: Formulación típica para un agujero perforado no pretratado

25

Componente	Concentración (% en moles)	Masa (g)	Nota
Bisfenol-A-diglicidil éter	-	27,23	BADGE
Difenilyodonio-tetraquis (perfluoro-tert-butil)-aluminato	0,5	0,50	DPI TTA
1,1,2,2-tetrafeniletanodiol	4,0	1,17	TPED, benzopinacol
3-glicidoxipropil-trimetoxisilano	7,2	1,36	Imprimación GPTMS

30

Preparación de los agujeros perforados

Se perforaron agujeros con un diámetro de 14 mm en granito, hormigón y ladrillos, con un taladro de percusión. Posteriormente, los agujeros perforados se soplaron con aire comprimido para eliminar de ellos cualquier polvo adherido. Dado que la adhesión entre la piedra y la formulación epóxica a veces es insuficiente, es posible mejorarla mediante el uso de una imprimación. En este caso, la imprimación puede adicionarse a la formulación o aplicarse previamente en los agujeros perforados. En el presente caso, se usó 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano como imprimación.

40

Método A: Tratamiento previo directo de los agujeros perforados

Como tratamiento previo, se preparó una formulación que comprende 50 ml de etanol (96 %), 0,23 ml de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano y 1,5 ml de ácido acético diluido (ácido acético glacial-agua, 1:10). Los agujeros perforados se llenaron completamente con esta disolución, y esta se dejó reaccionar en ellos durante aproximadamente una hora a temperatura ambiente. Posteriormente, las piedras (en cada caso hormigón, granito y ladrillo) se mantuvieron a 60 °C en un horno durante la noche. Al día siguiente, la disolución se secó por completo. Los agujeros perforados sometidos a dicho tratamiento previo se denominarán "imprimados" a continuación.

50

Método B: Adición de la imprimación a la formulación de reacción

Además, se adicionó 5 por ciento en peso de 3-glicidoxipropil-trimetoxisilano a la formulación de resina descrita anteriormente junto con los iniciadores. Tras la adición de la resina, se retiró el disolvente y se desgasificó la formulación.

55

Varillas roscadas

Para el montaje de varillas roscadas en las piedras, las varillas roscadas (diámetro de 12 mm) se cortaron a 11 cm y se cortó el destello de los bordes. Del tamaño del orificio perforado (14 mm) y el diámetro de las varillas roscadas, se obtiene un espacio anular de 1 mm.

60

Polimerización

Alrededor de la mitad del volumen de los orificios perforados se llenó con la formulación de reacción y posteriormente la varilla roscada se colocó de manera central. Después, se inició la reacción mediante la irradiación

65

de la superficie visible de la formulación. En el proceso, la irradiación se realizó con una fuente de luz UV-Vis, equipada con un filtro de 320-500 nm, a través de una guía de onda óptica con un diámetro de 8 mm lleno de líquido. La intensidad de radiación a la salida de la guía de onda óptica se ajustó a 3 W/cm².

5 *Análisis de resistencia a la tracción*

Para analizar la adhesión del polímero entre la varilla roscada y la piedra, las muestras que se obtuvieron se examinaron posteriormente por medio de una máquina de análisis de tensión (Zwick Z250). Para este fin, se fijó otra varilla roscada a las varillas roscadas por medio de dos tuercas que posteriormente se montaron en la máquina de análisis de tensión. La piedra se fijó por un soporte con ese fin.

El análisis se realizó a una velocidad de 10 mm/min. Las fuerzas máximas que se requieren normalmente para esto se enumeran en la Tabla 10. Cabe señalar que no se pudo identificar una diferencia significativa, entre la adición de la imprimación a la formulación y el tratamiento previo de los agujeros perforados. Además, siempre se destruían partes del ladrillo al intentar sacar las varillas.

Tabla 14: Fuerza necesaria para retirar las varillas roscadas del orificio perforado

	Material	Fuerza máxima [N]
20	Hormigón	1100
	Ladrillo	1050
	Granito	500

25 En resumen, se evidenció suficientemente que el benzopinacol representa un iniciador excelente para la polimerización frontal catiónica inducida por radicales libres de monómeros catiónicamente polimerizables.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la polimerización frontal catiónica inducida por radicales libres de monómeros catiónicamente polimerizables mediante el uso de una combinación de al menos un iniciador de polimerización catiónica y al menos un activador para dicho iniciador, que se caracteriza por el uso de benzopinacol como dicho activador.
- 10 2. Uso de benzopinacol como activador para iniciadores de polimerización catiónica en una polimerización frontal catiónica inducida por radicales libres de monómeros catiónicamente polimerizables.
- 15 3. El proceso de conformidad con la reivindicación 1 o el uso de conformidad con la reivindicación 2, que se caracteriza porque dicho(s) iniciador(es) de polimerización catiónica se selecciona(n) de sales de yodonio, fosfonio, sulfonio, ferrocenio o diazonio, en particular de los representantes de estos sustituidos con arilo.
- 20 4. El proceso o el uso de conformidad con la reivindicación 3, se caracteriza porque se usa una sal de diarylyodonio como dicho iniciador de polimerización catiónica.
- 25 5. El proceso o el uso de conformidad con la reivindicación 4, se caracteriza porque se usa (4-octiloxifenil)(fenil)yodonio-hexafluoroantimonato, (4-isopropilfenil)(4'-metilfenil)-yodonio-tetraquis (pentafluorofenil)borato, o difenilyodonio-tetraquis(perfluoro-t-butiloxi)aluminato como dicho iniciador de polimerización catiónica.
- 30 6. El proceso o el uso de conformidad con la reivindicación 5, se caracteriza porque se usa el difenilyodonio-tetraquis(perfluoro-t-butiloxi) aluminato como dicho iniciador de polimerización catiónica.
- 35 7. El proceso o el uso de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, se caracteriza porque dicha polimerización catiónica se lleva a cabo como una polimerización de apertura de anillo.
- 40 8. El proceso o el uso de conformidad con la reivindicación 7, se caracteriza porque se usan los epóxidos mono o multivalentes (oxiranos), tiiranos (episulfuros), oxetanos, lactamas, lactonas, lactidas, glicólidos, tetrahidrofuranos, o mezclas de estos como dichos monómeros catiónicamente polimerizables.
- 45 9. El proceso o el uso de conformidad con la reivindicación 8, se caracteriza porque se usan uno o más epóxidos multivalentes como dichos monómeros catiónicamente polimerizables.
10. El proceso o el uso de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, se caracteriza porque se usan uno o más éteres vinílicos multivalentes como dichos monómeros catiónicamente polimerizables.
11. El proceso o el uso de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, se caracteriza porque se polimeriza una mezcla de monómeros catiónicamente y radicalmente polimerizables, opcionalmente mediante la adición de un iniciador de radicales libres adicional.
12. El proceso o el uso de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, se caracteriza porque se usan uno o más componentes adicionales que se seleccionan de otros fotoiniciadores, sensibilizadores, estabilizadores, modificadores, reguladores, disolventes, rellenos, colorantes, pigmentos y mezclas de estos.

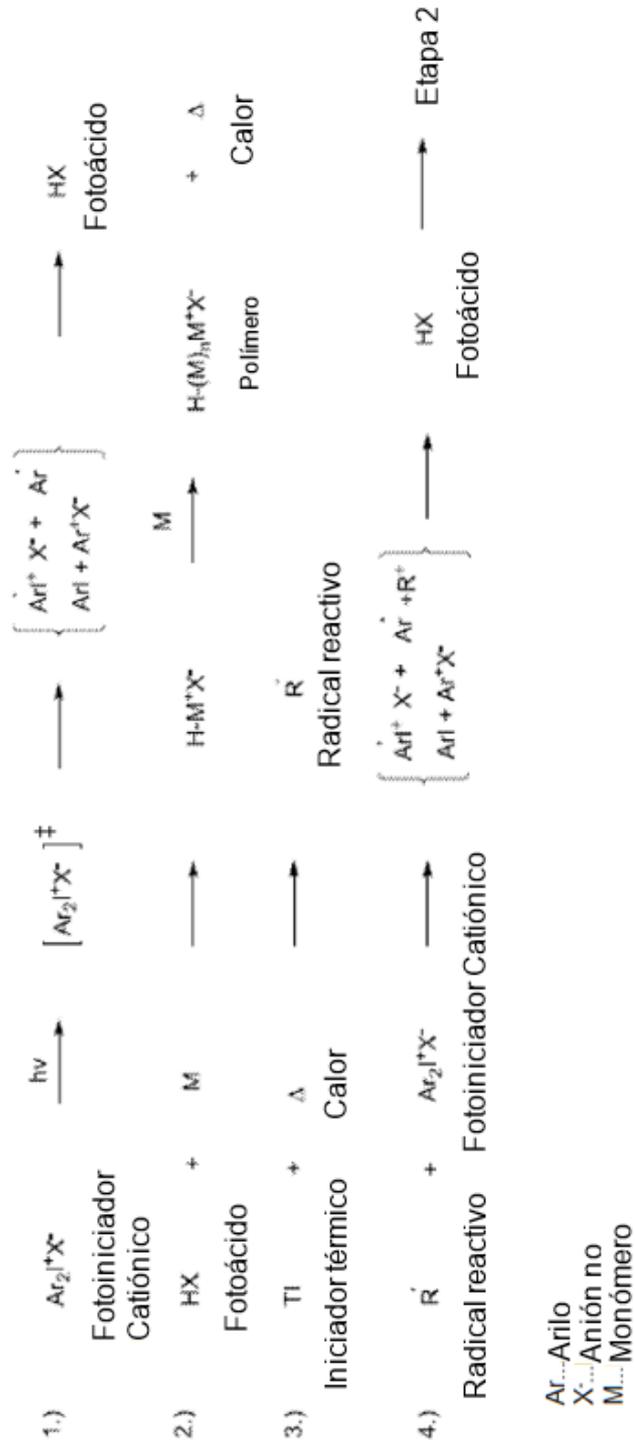


Figura 1