

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
20 de octubre de 2016 (20.10.2016) **WIPO | PCT**

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2016/166397 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:

C08G 73/02 (2006.01) **C09D 133/06** (2006.01)
C08K 5/16 (2006.01) **C08F 220/10** (2006.01)

Roma 119, 3^o, 3^a, 08011 Barcelona (ES). **MORANCHO LLENA, Josep Maria**; Constitució 162-172, 3^o, 1^a, 08014 Barcelona (ES).

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2016/070251

(74) Mandatarios: **CURELL AGUILÀ, Mireia** et al.; CURELL SUÑOL SLP - Via Augusta, 21, 08006 Barcelona (ES).

(22) Fecha de presentación internacional:

13 de abril de 2016 (13.04.2016)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P201530523 17 de abril de 2015 (17.04.2015) ES

(71) Solicitantes: **UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA** [ES/ES]; Jordi Girona 31, 08034 Barcelona (ES). **UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI** [ES/ES]; Av. Països Catalans 18, Edifici S2 - Campus Sescelades, 43007 Tarragona (ES).

(81) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

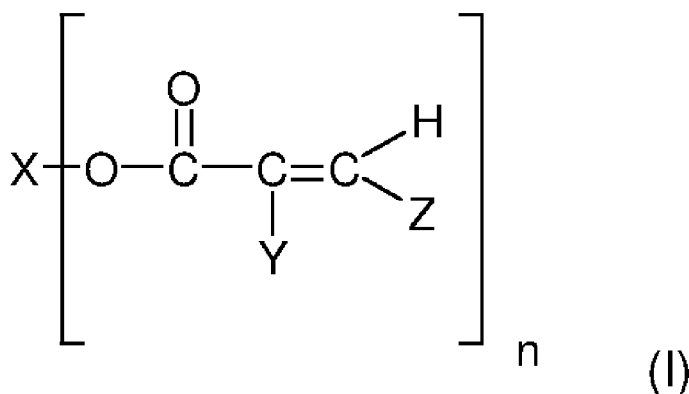
(72) Inventores: **SERRA ALBET, Maria Àngels**; Ramón i Cajal 19, 6^o, 1^a, 43001 Tarragona (ES). **FERNÁNDEZ FRANCOS, Xavier**; Av. Llorenç Puig 24, 5^o, 1^a, 08840 Viladecans (Barcelona) (ES). **RAMIS JUAN, Xavier**; Av.

(84) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: COMPOSITION FOR THE CROSS-LINKING OF AN AMINE WITH A VINYL COMPOUND α,β -CONJUGATED TO A CARBONYL GROUP OF ESTERS, AND SUBSEQUENT POLYMERISATION OF THE VINYL COMPOUND AND CORRESPONDING METHODS

(54) Título : COMPOSICIÓN PARA EL ENTRECRUZAMIENTO DE UNA AMINA CON UN COMPUESTO VINÍLICO α,β -CONJUGADO A UN GRUPO CARBONIL DE ÉSTER Y POSTERIOR POLIMERIZACIÓN DEL COMPUESTO VINÍLICO Y PROCEDIMIENTOS CORRESPONDIENTES



(57) Abstract: The invention relates to a composition for the cross-linking of an amine with a vinyl compound α,β -conjugated to a carbonyl group of esters, and subsequent polymerisation of the vinyl compound, comprising: a) an amine having two or more N-H bonds; b) a vinyl compound, of general formula (I), containing a minimum of two double bonds α,β -conjugated to a carbonyl group of esters - formula (I) - where Y and Z are each independently a hydrogen, aliphatic or aromatic groups or more complex groups, and where X is an aliphatic or aromatic group or a more complex group; and c) a radical photoinitiator or a radical thermal initiator, suitable for starting the cross-linking of said double bonds excess α,β -conjugated to a carbonyl group of esters.

(57) Resumen:

[Continúa en la página siguiente]

WO 2016/166397 A1



BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

Composición para el entrecruzamiento de una amina con un compuesto vinílico α,β -conjugado a un grupo carbonilo de éster y posterior polimerización del compuesto vinílico, que comprende: a) una amina con dos o más enlaces N-H, b) un compuesto vinílico, de fórmula general (I), que contenga como mínimo dos dobles enlaces α,β -conjugados a un grupo carbonilo de éster - Fórmula (I) - donde Y y Z son cada uno independientemente un hidrógeno, restos alifáticos o aromáticos o grupos más complejos, y donde X es un resto alifático o aromático o un grupo más complejo, y c) un fotoiniciador radicalario o un iniciador térmico radicalario, aptos para iniciar la reticulación de dichos dobles enlaces α,β -conjugados a un grupo carbonilo de éster en exceso.

**COMPOSICIÓN PARA EL ENTRECruzAMIENTO DE UNA AMINA CON UN
COMPUESTO VINÍLICO α,β -CONJUGADO A UN GRUPO CARBONILO DE ÉSTER
Y POSTERIOR POLIMERIZACIÓN DEL COMPUESTO VINÍLICO Y
PROCEDIMIENTOS CORRESPONDIENTES**

5

DESCRIPCIÓN

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a composiciones entrecruzables mediante curado dual, en que la primera etapa consiste en una adición de Michael de una amina a un compuesto vinílico α,β -conjugado a un grupo carbonilo de éster y la segunda la polimerización del mismo compuesto vinílico o bien de otro compuesto vinílico. Asimismo la invención se refiere a un procedimiento para obtener dicha composición.

La invención se refiere también a un procedimiento para el recubrimiento de sustratos y el sustrato correspondiente, y un procedimiento para la fabricación de piezas por moldeo y la pieza correspondiente. Estos procedimientos consisten en poner en contacto los componentes y en activar cada una de las etapas del curado, bien de forma térmica o mediante radiación ultravioleta, según sean los componentes que formen la composición y las propiedades finales deseadas. Los materiales preparados a partir de las composiciones de la presente invención presentan propiedades que van desde las de los materiales no gelificados hasta las de los materiales altamente entrecruzados, dependiendo de los componentes de la composición, de su funcionalidad y de sus proporciones relativas, de la condiciones del curado y de si se han realizado las dos etapas de curado o sólo la primera. Asimismo, los materiales preparados tras la primera etapa de curado pueden ser almacenados, durante largos periodos de tiempo sin que se modifiquen substancialmente sus propiedades, antes de que se realice la segunda etapa del curado. La presente invención tiene aplicación en todos los campos habituales de los materiales termoestables, aunque tiene especial interés su aplicación en el campo de los recubrimientos con sustratos termosensibles.

30

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los monómeros y oligómeros insaturados son utilizados en una amplia gama de aplicaciones tales como adhesivos, matrices para "composites", barnices, recubrimientos de superficies, sistemas de reparación dental o estructural, sistemas de

35

fotoimpresión y holografía. Tras un proceso de reticulación, denominado curado, estos materiales alcanzan sus máximas propiedades, que dependen fundamentalmente de su estructura química y del grado de reticulación alcanzado.

5 El proceso de reticulación de los sistemas vinílicos procede generalmente según un mecanismo de tipo radicalario, que puede ser iniciado térmicamente o mediante radiación ultravioleta. En el primer caso se requiere un iniciador radicalario, tipo peróxido, hidroperóxido o compuesto azo, que descompone produciendo un radical que inicia la polimerización. Si además se quiere que el proceso tenga lugar a
10 temperatura ambiente, debe añadirse un promotor que reduzca al iniciador formando un radical que también iniciará el proceso. Como promotores se utilizan habitualmente aminas terciarias aromáticas o sales de cobalto. En el caso del curado fotoinducido se necesita un fotoiniciador que genera radicales libres durante la irradiación. Existen dos familias de fotoiniciadores, los de tipo I y los de tipo II, que requieren para ser activos
15 de un sensibilizador que actúa como dador de electrones y especie activa. Como fotoiniciadores de tipo I suelen utilizarse la 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona y la 1-hidroxiciclohexilfenilcetona y sus derivados. La benzofenona es uno de los fotoiniciadores de tipo II más utilizado comúnmente. Como sensibilizador puede utilizarse una amina terciaria, que además de reaccionar fácilmente con la
20 benzofenona produciendo una especie activa, retarda el efecto de inhibición del oxígeno sobre la polimerización. Mientras que los curados térmicos requieren un consumo elevado de energía, los fotocurados transcurren a temperatura ambiente con bajo consumo energético, aunque en muchos casos los materiales fotocurados deben postcurarse para que desvitrifiquen y puedan alcanzar sus propiedades finales. Si el
25 material no está completamente reaccionado, este puede modificar sus propiedades durante su vida útil e incluso cambiar su composición, si queda monómero libre sin reticular que puede ir volatilizándose.

30 Uno de los problemas que pueden presentar los sistemas vinílicos es la necesidad de utilizar disolventes. En este caso el disolvente debe ser eliminado durante su aplicación, con el consiguiente gasto energético y generación de volátiles. Asimismo, la utilización de agentes de entrecruzamiento (monómeros) de bajo peso molecular y relativamente volátiles, tipo el estireno, puede presentar problemas de toxicidad tanto durante su aplicación, como durante su vida útil si este queda libre sin formar parte del
35 retículo.

Los sistemas radicalarios presentan un grave problema que radica en la inhibición que

ejerce el oxígeno sobre el proceso de curado. El oxígeno del aire puede atrapar los radicales libres, generando nuevos radicales no activos, paralizando o ralentizando el proceso de curado. En este caso el material puede quedar parcialmente curado o con una cierta pegajosidad superficial, en la zona donde el oxígeno puede haber sido más activo. Para resolver o minimizar este problema comúnmente se utilizan diferentes alternativas, como por ejemplo aumentar el tiempo y la intensidad de irradiación, trabajar en atmósfera inerte, utilizar elevadas cantidades de fotoiniciador o añadir eliminadores/secuestrantes de oxígeno y/o fotosensibilizadores. La mayoría de estas alternativas incrementan el coste y la complejidad de la formulación y en algunos casos, como por ejemplo el trabajar en atmósfera inerte, es una solución difícil de implementar en algunas aplicaciones industriales.

Aunque el procesado y curado de muchas formulaciones industriales tiene lugar en una sola etapa, para ciertas aplicaciones como por ejemplo en microelectrónica, semiconductores, materiales de reparación o montaje de tarjetas de circuito impreso (PCB), donde el material termoestable actúa como adhesivo, puede ser útil que el curado tenga lugar en dos etapas. Este tipo de curado, conocido como curado dual, permite que después de una primera etapa de precurado el material pueda ser almacenado de forma estable, deformado si es necesario o simplemente que la manipulación sea cómoda, antes de que el material alcance sus propiedades finales en una segunda etapa de curado, mediante aplicación de presión, temperatura o cualquier otra forma de activación. Después de la primera etapa el material debe estar químicamente inactivo, manteniendo una cierta latencia hasta que se active la segunda etapa de curado. Los termoestables duales se preparan típicamente mediante dos procesos químicos diferentes, muchas veces uno de ellos fotoquímico y el otro térmico, aunque esto no es imprescindible si se elige adecuadamente la química de cada uno de los procesos y los materiales de partida y agentes de curado necesarios.

Las reacciones click que han sido aplicadas ampliamente en ingeniería macromolecular, pueden ser utilizadas en la preparación de termoestables con estequiometría controlada obtenidos mediante curado dual. Estas reacciones se caracterizan por ser rápidas, altamente selectivas, cuantitativas, ortogonales e insensibles al oxígeno o al agua. El término ortogonal hace referencia a que dos componentes pueden reaccionar específicamente por un determinado grupo funcional con un alto rendimiento en presencia de un gran número de otros grupos funcionales sin que estos los afecten. De esta forma la reacción se controla perfectamente y la

estequiometría y condiciones de reacción permiten llegar a conversiones y arquitecturas definidas que no dependen de variables de procesado, por lo que el material final es completamente reproducible. Dentro de las reacciones click se encuentra la adición aza-Michael de una amina primaria o secundaria a un compuesto vinílico α,β -conjugado con un grupo carbonílico, que se empleará en la primera etapa del curado de la presente invención.

En general, la reacción de Michael consiste en la adición catalizada por una base de un nucleófilo (dador de Michael) a un compuesto carbonílico α,β -insaturado (aceptor de Michael). En el caso particular de la adición aza-Michael el grupo dador sería la amina secundaria o primaria. En algunos sistemas se ha visto que esta reacción transcurre eficientemente sin necesidad de una base y en otros que la adición de ciertos ácidos de Lewis también la catalizan.

Los polímeros hiperramificados están siendo utilizados recientemente como modificantes de la tenacidad y como agentes de entrecruzamiento de sistemas termoestables. La relativa facilidad de su síntesis junto con la existencia de cada vez mayor cantidad de polímeros hiperramificados comerciales ha hecho aumentar su utilización. El interés de estos polímeros radica fundamentalmente es su baja viscosidad en comparación con sus homólogos lineales, en su gran versatilidad estructural, en su buena solubilidad y en la gran cantidad de grupos terminales reactivos o no reactivos. Su utilidad como agente de curado solo requiere que algunos de los grupos funcionales terminales puedan reaccionar con el sistema a entrecruzar. En el caso expuesto de las adiciones aza-Michael de aminas a sistemas vinílicos, solo se necesita que el hiperramificado contenga grupos amino terminales reactivos. Se piensa que polietileniminas hiperramificadas que contengan aminas primarias, secundarias y terciarias, serían potenciales candidatos a formar aductos de Michael con acrilatos, con la ventaja de que las aminas terciarias podrían actuar simultáneamente como bases, acelerando la adición, y como agentes secuestrantes del oxígeno, disminuyendo el efecto de inhibición que este tienen sobre el curado radicalario.

En la patente americana US 3.844.916 se describe el uso de la adición aza-Michael para obtener aductos que contengan aminas terciarias y grupos acrilato que posteriormente, en una segunda etapa completamente independiente, pueden ser polimerizables mediante radiación UV. Los aductos se preparan mediante la adición progresiva de una amina que contenga un único átomo de hidrógeno al acrilato bajo

condiciones de reflujo y agitación constante. Los materiales obtenidos, no presentan consistencia mecánica ya que no están gelificados. La polimerización de estos aductos se realiza en una segunda etapa diferenciada mediante la adición de un fotoiniciador a la mezcla anterior tras la reacción de adición (es decir, con los aductos ya formados), en algunos casos también en presencia de un disolvente, e irradiando la muestra con luz ultravioleta.

Sin embargo, los presentes inventores, aunque utilizan la adición aza-Michael y la polimerización de compuestos vinílicos en su invento, los materiales de partida, los materiales obtenidos y el procedimiento tanto para obtener las composiciones como el utilizado en el entrecruzamiento de las mismas, son completamente distintos que los descritos en el documento US 3.844.916. Tal como se apreciará, en la presente invención las formulaciones se preparan en un solo paso (de manera que la composición inicial, antes de que se inicie la reacción de adición, ya incluye el iniciador radicalario), aunque el curado se hace en dos pasos (curado dual), en condiciones de reacción bien diferenciadas. Los materiales al final de la primera etapa de curado son estables y pueden ser almacenados durante largo tiempo. La formación de los aductos aza-Michael se realiza *in situ* dentro de la composición curable. Los materiales al final de la primera etapa de curado pueden estar o no estar gelificados, en función de la funcionalidad de los monómeros/oligómeros reactivos utilizados y la cantidad relativa de los mismos, según la aplicación a realizar. Las aminas utilizadas pueden ser lineales o hiperramificadas y los compuestos vinílicos utilizados no se encuentran limitados solo a los acrilatos, aunque estos compuestos vinílicos deben estar activados por un grupo funcional insaturado conjugado. La adición aza-Michael puede proceder de forma completa a temperatura ambiente o a mayor temperatura, sin catalizador o catalizada por una base o por un ácido de Lewis. La segunda etapa del curado puede activarse mediante radiación UV o térmicamente. Los materiales al final de la segunda etapa de curado pueden estar completamente reaccionados sin aporte energético, si ambas etapas de curado se realizan a temperatura ambiente. Como base pueden utilizarse aminas terciarias, que además actúan como secuestrantes del oxígeno. Estas aminas pueden ser añadidas a la composición, generadas *in situ* o formar parte de los materiales de partida. Las composiciones curables pueden estar libres de compuestos orgánicos volátiles y disolventes.

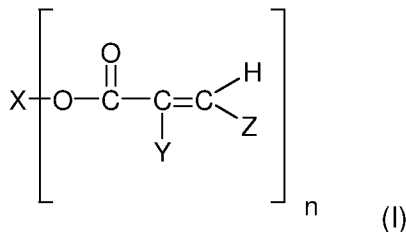
Por tanto, a la vista de lo expuesto, existe la necesidad en el estado de la técnica de proporcionar nuevas composiciones y un nuevo procedimiento para la obtención de materiales vinílicos, formulados en un solo paso pero entrecruzados mediante curado

dual, que puedan ser almacenados o manipulados después de la primera etapa de curado, sin las desventajas mencionadas relativas a inhibición por oxígeno, utilización de disolventes y elevado coste energético. La versatilidad de las nuevas composiciones, que conduzcan a materiales con propiedades diversas y aplicaciones industriales amplias, también es una demanda del estado de la técnica.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La invención se refiere en un aspecto a una composición, en adelante composición de la invención, para el entrecruzamiento de una amina con un compuesto vinílico α,β -conjugado a un grupo carbonilo de éster y posterior polimerización del compuesto vinílico, caracterizado por que comprende como mínimo:

- a) una amina no aromática o poliamina no aromática, con por lo menos dos enlaces N-H,
- b) un compuesto vinílico, de fórmula general (I), que contenga como mínimo dos dobles enlaces α,β -conjugado a un grupo carbonilo de éster



donde Y y Z son cada uno independientemente un hidrógeno, restos alifáticos o aromáticos o grupos más complejos, y donde X es un resto alifático o aromático o un grupo más complejo, y

- c) un fotoiniciador radicalario o un iniciador térmico radicalario, aptos para iniciar la reticulación de dichos dobles enlaces α,β -conjugados a un grupo carbonilo de éster en exceso.

Efectivamente, una de las ventajas de la composición de acuerdo con la invención es que la composición, una vez formada, ya tiene todos los componentes necesarios

como para realizar el curado dual, es decir, una primera etapa de curado del componente a) con el componente b) y una segunda etapa de curado en la cual se reaccionan los dobles enlaces α,β -conjugados a un grupo carbonilo de éster que queden sin reaccionar tras el primer curado. La inclusión, ya desde el principio, del
5 componente c) permite una pluralidad de aplicaciones de la composición de acuerdo con la invención.

En general, en la presente descripción y reivindicaciones, se entiende que una poliamina es cualquier compuesto que comprende más de un grupo amino, y puede
10 tener un carácter polimérico o no tenerlo.

En general, cualquier amina o poliamina no aromáticas son viables, siendo la única limitación que tengan por lo menos dos enlaces N-H, necesarios para su polimerización. Asimismo, el compuesto vinílico b) de fórmula (I) también puede ser
15 muy diverso, y el único requisito realmente relevante es que contenga como mínimo dos dobles enlaces α,β -conjugado a un grupo carbonilo de éster, necesarios para su polimerización. En función de los componentes a) y b) escogidos se obtendrán una pluralidad de alternativas, que todas comparten las ventajas básicas de la invención, como es el hecho de que la composición ya incluye, de entrada, todos los
20 componentes esenciales para la realización del curado dual.

Se debe tener en cuenta que si se utilizan productos de bajo punto de ebullición, parte de estos pueden evaporarse durante el curado, modificándose la composición original de la formulación y pudiendo aparecer defectos. Aunque no es imprescindible, se
25 recomienda una selección de materiales que eviten evaporaciones, de acuerdo con el tiempo y temperatura de curado seleccionados.

Preferentemente, los dobles enlaces α,β -conjugados a un grupo carbonilo de éster están en exceso respecto de los enlaces N-H. Estrictamente hablando no es necesario
30 que haya un exceso de dobles enlaces α,β -conjugados a un grupo carbonilo de éster para que pueda haber un curado dual, ya que, en condiciones reales, es posible que, aun quedando enlaces N-H sin reaccionar, éstos no reaccionen con los dobles enlaces α,β -conjugados a un grupo carbonilo de éster sin reaccionar por diversos motivos. Por lo tanto, puede tener lugar la segunda etapa del curado dual incluso habiendo enlaces
35 N-H sin reaccionar. Sin embargo, es ventajoso que haya dobles enlaces α,β -

conjugados a un grupo carbonilo de éster en exceso para asegurar que tiene lugar la segunda etapa de curado en una proporción significativa.

5 Preferentemente Y y Z son cada uno independientemente un hidrógeno, un radical alquilo C1-C20, lineal o ramificado, sustituido o no, un radical alquenilo o alquinilo C2-C20, lineal o ramificado, sustituido o no, un radical cicloalquilo o cicloalquenilo C4-C20, sustituido o no, un radical arilo, que pueda poseer además restos alquílicos, halógenos u otros sustituyentes directamente unidos a los anillos aromáticos.

10 Ventajosamente el grupo X es un radical alquilo C2-C100, lineal o ramificado, sustituido o no, un radical alquenilo o alquinilo C2-C40, lineal o ramificado, sustituido o no, un radical cicloalquilo o cicloalquenilo C4-C20, sustituido o no, un radical arilo, que pueda poseer además restos alquílicos, halógenos u otros sustituyentes directamente unidos a los anillos aromáticos, pudiendo además X estar unido a varios grupos éster
15 α,β -conjugados.

Preferentemente n varía entre 2 y 50.

20 Ventajosamente el componente a), es decir, la amina o poliamina, es una poliamina con por lo menos tres enlaces N-H. Estos tres enlaces N-H pueden ser aportados por aminas primarias, secundarias o combinaciones de ambas.

Una solución preferente se tiene cuando la amina o poliamina posee entre 3 y 5 grupos N-H, el compuesto vinílico contiene entre 2 y 6 dobles enlaces α,β -conjugados
25 a un grupo carbonilo de éster y, ventajosamente, la relación entre grupos N-H y dobles enlaces α,β -conjugados a un grupo carbonilo de éster está entre 0.05 y 1.

Otra solución preferente se tiene cuando la amina o poliamina posee entre 6 y 20 grupos N-H, el compuesto vinílico contiene entre 2 y 6 dobles enlaces α,β -conjugados
30 a un grupo carbonilo de éster y, ventajosamente, la relación entre grupos N-H y dobles enlaces α,β -conjugados a un grupo carbonilo de éster está entre 0.01 y 1.

Unas soluciones particularmente ventajosas se tienen cuando Z e Y son hidrógenos, es decir, cuando el compuesto (I) es un acrilato, o cuando son respectivamente un
35 hidrógeno y un grupo metilo, es decir, cuando el compuesto (I) es un metacrilato.

Otras soluciones particularmente ventajosas se tienen cuando el componente b) es una mezcla de acrilatos, una mezcla de metacrilatos o una mezcla de acrilatos y metacrilatos en cualquier proporción. En este sentido, son especialmente interesantes cualquiera de las siguientes alternativas:

- el componente b) es una mezcla de bisfenol A-diacrilato de glicerolato y diacrilato de 1,6-hexandiol.

- el componente b) es una mezcla de bisfenol A-diacrilato de glicerolato y triacrilato de trimetilolpropano.

- el componente b) es una mezcla de bisfenol A-diacrilato de glicerolato y trimetilolpropano dimetacrilato de trietilenglicol

- el componente b) es una mezcla de bisfenol A-dimetacrilato de glicerolato y diacrilato de 1,6-hexandiol.

Por lo que se refiere al componente a), es particularmente ventajoso que sea una poliamina de peso molecular entre 400 y 25.000. También es ventajoso que sea:

- una polieteramina,

- una poli(etilenamina) lineal o ramificada, o

- una amina alifática simple de peso molecular comprendido entre 60 y 2.000.

Las poliaminas comercializadas bajo los nombres comerciales Jeffamine D-230 y Lupasol FW son dos alternativas particularmente interesantes.

Una solución particularmente preferente es que la amina o poliamina sea dietilentriamina.

El componente c) de la composición es preferentemente cualquier fotoiniciador radicalario, tanto de tipo I como de tipo II. En el caso de utilizarse un fotoiniciador de tipo II en la presente invención se obtiene la ventaja de que no se requerirán sensibilizadores ya que las aminas terciarias generadas en la primera etapa del curado

reaccionan con el fotoiniciador de tipo II generando una especie activa que inicia el fotocurado de la segunda etapa. Es particularmente ventajoso que el fotoiniciador radicalario sea 2,2-dimetoxi-2-fenil acetofenona o benzofenona.

5 Si se quiere acelerar la primera etapa del curado se pueden también añadir tanto bases como ácidos de Lewis, que preferentemente son 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno o triflato de iterbio, o aumentar la temperatura, aunque los inventores han observado que la adición aza-Michael de una amina a un compuesto vinílico α,β -conjugado a un grupo carbonilo de éster es relativamente poco dependiente de la
10 temperatura, acelerándose un poco el curado pero no el grado de reacción alcanzado al aumentar la temperatura. Calentar durante la primera etapa, aunque puede hacerse, no parece una opción preferente, ya que supone mayor coste energético.

Aunque preferentemente se piensa en la preparación de materiales a temperatura
15 ambiente, para ciertas aplicaciones, si se requiere realizar la segunda etapa del curado mediante activación térmica se deberá añadir a la composición un iniciador radicalario térmico, que preferentemente es peróxido de metil etil cetona, y, si además se quiere que la temperatura no sea muy elevada, un promotor, que preferentemente es octoato de cobalto.

20 La composición de la invención puede contener opcionalmente al menos un aditivo coadyuvante habitual en las formulaciones con monómeros y oligómeros insaturados, tales como pigmentos, colorantes, plastificantes, cargas reforzantes y no reforzantes, etc.

25 La invención también tiene por objeto un procedimiento para la obtención de una composición para el entrecruzamiento de una amina con un compuesto vinílico α,β -conjugado a un grupo carbonilo de éster y posterior polimerización del exceso de compuesto vinílico de acuerdo con la invención, que comprende las etapas de: (i)
30 disolver el fotoiniciador radicalario o el iniciador térmico radicalario en el componente b) de la formulación mediante agitación a temperatura ambiente, (ii) añadir a la mezcla anterior el componente a), y mantener la mezcla resultante a vacío por lo menos durante 15 minutos a temperatura ambiente.

35 Preferentemente el vacío es inferior a 100 mm Hg.

En una posible alternativa, previamente a la etapa (ii), se disuelve en el componente a)

una base o un ácido de Lewis.

En otra alternativa posible se emplea un iniciador térmico radicalario y se añade un promotor en el componente b).

5

La invención tiene asimismo por objeto un procedimiento de recubrimiento de un sustrato caracterizado por que comprende las etapas de:

I) preparación de una composición de acuerdo con la invención,

10

II) aplicación de la composición sobre un sustrato

III) primera etapa de curado mediante la reacción entre el compuesto a) y el compuesto b)

15

IV) segunda etapa de curado mediante la activación del fotoiniciador mediante radiación ultravioleta o del iniciador térmico mediante la aportación de calor y la reacción de los restantes dobles enlaces α,β -conjugado a un grupo carbonilo de éster entre sí.

20

En una alternativa preferente la composición gelifica durante la primera etapa de curado, si bien en determinadas aplicaciones puede ser ventajoso que la composición gelifique durante la segunda etapa de curado.

25

Otro objeto de la invención es un sustrato recubierto de un material entrecruzado obtenible por curado de una composición siguiendo el procedimiento anterior.

Adicionalmente, la invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de una pieza por moldeo caracterizado por que comprende las etapas de:

30

I) preparación de una composición de acuerdo con la invención,

II) llenado de un molde con la composición

35

III) primera etapa de curado mediante la reacción entre el compuesto a) y el compuesto b)

IV) segunda etapa de curado mediante la activación de dicho fotoiniciador mediante radiación ultravioleta o de dicho iniciador térmico mediante la aportación de calor y la reacción de los restantes dobles enlaces α,β -conjugado a un grupo carbonilo de éster entre sí.

5

Al igual que en el caso anterior, una alternativa ventajosa se tiene cuando la composición gelifica durante la primera etapa de curado, si bien en algunos casos puede ser ventajoso que la composición gelifique durante la segunda etapa de curado.

10

Finalmente, la invención también tiene por objeto una pieza de un material entrecruzado obtenible por curado de una composición siguiendo el procedimiento anterior.

15

Los inventores han comprobado que cambios en estos procedimientos, en cuanto a tiempo y temperatura de preparación no alteran las propiedades finales de los materiales obtenidos. Aunque en algunas aplicaciones, la primera etapa de curado pueda iniciarse durante la preparación de la composición, si el tiempo utilizado no es excesivamente largo y la temperatura no muy alta, mientras el material no gelifique pueden prepararse los materiales sin dificultad alguna.

20

25

Las imprimaciones pueden realizarse sobre cualquier tipo de sustrato, aunque puede tener especial interés cuando los sustratos son termosensibles, ya que no es necesario calentar las muestras para que alcancen sus propiedades finales. En cuanto a los moldes, estos pueden ser de cualquier material, aunque cuando la segunda etapa sea fotoinducida estos deben permitir el paso total o parcial de la radiación UV, pudiendo ser por ejemplo de vidrio, de cuarzo o de algún material plástico como el polipropileno y el polietileno que dejen pasar parte de la radiación.

30

35

Cuando se desee realizar la segunda etapa del curado mediante iniciación térmica, en lugar de un fotoiniciador debe añadirse un iniciador térmico y, si se desea, un promotor. En caso de añadirse un promotor es recomendable trabajar siempre a temperaturas bajas y tiempos cortos, para evitar que se inicie la segunda etapa del curado durante la preparación de la mezcla o incluso durante la primera etapa de curado. Especial cuidado hay que tener si se requiere almacenar la formulación al final de la primera etapa. Para conocer la cantidad óptima de promotor para que no existan prepolimerizaciones, pueden realizarse ensayos previos en un calorímetro o en estufa para determinar a qué temperatura y/o en qué tiempo se inicia el curado radicalario del

componente vinílico.

Si se desea acelerar la primera etapa de curado mediante bases o ácidos de Lewis, estos se disuelven preferentemente en la amina, aunque es posible disolverlos en el
5 componente b) de la invención, en función de la miscibilidad de los componentes.

En otro aspecto la invención se relaciona con un procedimiento para entrecruzar mediante curado dual una amina a un compuesto vinílico α,β -conjugado a un grupo carbonilo de éster y la posterior polimerización del compuesto vinílico en exceso, en
10 adelante procedimiento de la invención, que comprende el empleo de la composición de la invención según se ha definido anteriormente.

El procedimiento comprende el curado de dicha composición mediante dos etapas, la primera etapa se realiza preferentemente a temperatura ambiente, aunque cualquier
15 otra temperatura es posible. El tiempo necesario para realizar esta etapa es variable y varía en función de la formulación de la composición de la invención y de la temperatura de curado. Los inventores han observado que a la temperatura de 35°C (se ha seleccionado como temperatura ambiente 35°C para que los resultados tengan validez incluso en climas cálidos), en tres horas la mayor parte de formulaciones han
20 completado la adición aza-Michael y en caso de no ser así el avance de esta ya es muy lento. Asimismo se ha visto que la mayor parte de este proceso tiene lugar durante los primeros 45 minutos, por lo cual es posible ajustar más el tiempo de curado si se cree conveniente. Los inventores también han observado que las propiedades del producto al final de la primera etapa de curado dependen
25 fundamentalmente de la formulación de la composición de partida, y poco de las condiciones de curado (tiempo, temperatura), siempre y cuando el curado sea cercano a completo.

Aunque en la realización preferente la primera etapa se realiza a temperatura
30 ambiente durante tres horas y sin acelerantes, en unas realizaciones particulares y a modo de comparación la primera etapa del curado se realiza durante 24 horas y en algunos casos se han empleado como acelerantes 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno, o triflato de iterbio, actuando respectivamente como base y como ácido de Lewis.

35 La segunda etapa del curado, la homopolimerización del exceso de compuesto vinílico, se realiza preferentemente mediante curado fotoinducido por radiación UV. Como fotoiniciador puede utilizarse cualquier tipo de fotoiniciador, tanto de tipo I como

de tipo II, aunque en este último caso no es necesario añadir ningún sensibilizador. La cantidad de fotoiniciador puede ser cualquiera, aunque cantidades muy bajas pueden conducir, a materiales poco curados o a la necesidad de utilizar tiempos e intensidades de irradiación muy elevados. Por el contrario cantidades excesivamente altas pueden conducir a materiales con menor temperatura de transición vítrea. Durante la realización de la presente invención se ha observado que entre un 0,5% y un 3% (expresado en masa respecto a masa total que puede reaccionar en la segundas etapa del curado) de iniciador son suficientes para que los curados sean prácticamente completos y las propiedades finales independientes de la cantidad utilizada. En general puede utilizarse cualquier tipo de lámpara, tanto monocromática como policromática, siempre y cuando emitan dentro del rango de emisión en el cual el fotoiniciador se active. El tiempo e intensidad de la irradiación empleado prácticamente puede ser cualquiera, ya que la reacción procede con gran rapidez y eficiencia. En general se ha observado que un minuto de irradiación con una lámpara policromática de Hg-Xe de intensidad entre 10 y 20 mW/cm² es suficiente para que el material alcance sus propiedades finales. En general, ensayos con tiempos más largos no han mostrado cambios significativos en el grado de avance de la reacción. Con una lámpara monocromática de 365 nm de longitud de onda de intensidad 4mW/cm² se alcanza el curado último irradiando 8 J/cm². Para alcanzar unas propiedades homogéneas, especialmente en muestras gruesas, es mejor repartir el tiempo de irradiación entre las dos caras de la pieza. Si se desean ajustar al mínimo el tiempo de irradiación necesario para un curado completo, debe estudiarse cada sistema en particular, teniendo en cuenta el tipo de lámpara a utilizar, la composición, el fotoiniciador utilizado y el grosor de la muestra.

Si se desea se puede realizar un postcurado a alta temperatura para ayudar a completar el curado. El aumento del curado es tan poco significativo que parece razonable no hacerlo, ya que supone un coste energético superior y un riesgo para la estabilidad térmica de los materiales.

Si se desea puede realizarse la segunda etapa del curado de forma térmica. En este caso en lugar de un fotoiniciador, debe utilizarse un iniciador térmico tipo peróxido o hidroperóxido. En general estos sistemas requieren trabajar a altas temperaturas por encima de los 80°C a partir de la cual el iniciador descompone. Los inventores han observado que aunque sirve cualquier iniciador radicalario térmico, algunos del tipo peróxido de benzoilo, a pesar de permitir alcanzar un curado casi completo, conducen a materiales que presentan defectos debido a la formación de dióxido de carbono. Por

el contrario si se utilizan iniciadores tipo el peróxido de metil etil cetona, se obtienen materiales casi completamente curados y sin defectos aparentes. Si se quiere acelerar la reacción o disminuir la temperatura de curado debe añadirse también un promotor tipo el octoato de cobalto en el caso del peróxido de metil cetona o una amina terciaria tipo *N,N*-dimetilanilina en el caso del peróxido de benzoilo. Los tiempos de curado, y las cantidades de iniciador y promotor deben ajustarse en cada caso en función de la temperatura de curado.

El procedimiento de invención no requiere que se realice el curado dual en ausencia de oxígeno, pudiéndose hacer al aire sin necesidad de ninguna prevención. Los materiales quedan siempre muy cerca del curado completo y sin ningún tipo de pegajosidad superficial. Los grupos amino terciarios del compuesto a) (caso de tenerlos) junto con los terciarios formados durante la primera etapa del curado (adición aza-Michael), minimizan el efecto de inhibición del oxígeno sobre la polimerización radicalaria del exceso de grupos vinilo.

Los materiales obtenidos pueden ser almacenados indefinidamente tras la primera etapa del curado, sin que sus propiedades cambien. Solamente cuando se irradia la muestra puede iniciarse la segunda etapa del curado. En algunas formulaciones donde la primera etapa de curado no ha sido completa, durante el almacenamiento esta etapa tiende a completarse lentamente pero en ningún caso se inicia la segunda etapa.

Para describir las realizaciones de la presente invención los inventores han establecido la siguiente nomenclatura, en cuanto a la cantidad relativa de las dos etapas de curado dual. Se entiende por formulaciones 1/1, 1/2, 1/4 y 1/8 aquellas en que la primera etapa (adición aza-Michael de la amina al doble enlace conjugado) representa respectivamente el 100%, 50%, 25% y 12,5% respecto del curado total. El resto hasta el 100% correspondería a la segunda etapa del curado (homopolimerización del exceso de grupos vinilo) y para las formulaciones 1/1, 1/2, 1/4 y 1/8 equivale respectivamente al 0%, 50%, 75% y 87,5% del curado total.

Los inventores han observado que pueden prepararse materiales con composiciones variables, que van desde aquellas en que solo existe la primera etapa de curado cuando las formulaciones se preparan con cantidades estequiométricas de grupos amino respecto a grupos vinilo, hasta formulaciones donde solo exista la segunda etapa de curado (homopolimerización del compuesto vinílico en exceso), cuando no se

incluye amina en la formulación. En función de los componentes utilizados en la formulación y de la cantidad relativa de las dos etapas el material presenta propiedades completamente distintas. En unas realizaciones particulares, utilizando como componente b) mezclas de acrilatos formadas por bisfenol A-diacrilato de glicerolato (BGDA) y diacrilato de 1,6-hexandiol (HDDA) con una relación en peso 25/75 y como amina una polieteteramina, la Jeffamine D-230, se han obtenido materiales con T_g s y módulos relajados (50°C por encima de T_g) después de las dos etapas de curado que van desde 102°C y 164 MPa para la formulación donde solo hay homopolimerización de acrilatos hasta -4°C y 15 MPa cuando solo hay adición de Michael. Las formulaciones intermedias con un 50%, 25% y 12,5% de adición Michael y el resto hasta el 100% de homopolimerización de acrilatos presentan T_g s y módulos relajados intermedios entre los de las composiciones extremas y proporcionales a la cantidad relativa de cada etapa del curado. Todas las formulaciones que contienen Jeffamine D-230 presentan, tras la primera etapa de curado, T_g s que oscilan entre -92°C y -61°C y ninguna gelifica durante esta fase del curado. Para estas mismas formulaciones se ha observado sorprendentemente que aproximadamente solo la mitad de los grupos amino reaccionan mientras que prácticamente todos los acrilatos desaparecen (ejemplos 1, 2, 3, 4 y 5). Se piensa que solo los grupos amino primarios son capaces de reaccionar y que los secundarios formados, aunque son potencialmente reactivos, no son capaces de hacerlo, posiblemente por efecto de los impedimentos estéricos.

Los inventores también han observado que pueden modificarse de forma significativa las propiedades que presentan los materiales al final de la primera y la segunda etapa de curado cambiando el tipo de amina utilizado. En otras realizaciones particulares se ha utilizado como componente b) una mezcla de acrilatos BGDA/HDDA con una relación en peso de 25/75 y como amina la dietilentriamina (ejemplos 6, 7, 8 y 9) y una amina hiperramificada de peso molecular 800 g/mol y nombre comercial Lupasol®FG (ejemplos 10, 11, 12 y 13). Esta última amina tiene una composición similar a la dietilentriamina pero posee además grupos amino terciarios en su estructura. Se ha observado que al reemplazar la Jeffamine D-230 por la dietilentriamina aumenta significativamente la T_g y el módulo relajado y el curado es casi completo después de las dos etapas de curado en casi todas las formulaciones. Para estos mismos sistemas, se observa que las formulaciones con un 100%, 50% y 25% de adición Michael (formulaciones 1/1, 1/2 y 1/4) gelifican durante la primera etapa del curado respectivamente a conversiones totales de acrilatos del 62%, 40% y 26%. Asimismo las T_g s tras la primera etapa de curado son significativamente superiores que las que

presentan las formulaciones con Jeffamine D-230. Cuando se utiliza la amina hiperramificada Lupasol®FG las formulaciones con un 100%, 50% y 25% de adición Michael gelifican muy rápidamente al inicio de la primera etapa del curado y a conversiones totales de acrilatos entre el 15 y el 25%, significativamente más bajas que cuando se utiliza dietilentriamina. Las T_g s tras la primera etapa de curado son superiores en las formulaciones con Lupasol®FG que con dietilentriamina, al igual que las T_g s y el módulo relajado tras la segunda etapa de curado. Parece ser que la mayor funcionalidad de Lupasol®FG conduce a materiales significativamente más entrecruzados y con propiedades superiores. Las conversiones al final de la primera etapa de curado son significativamente superiores que cuando se utiliza Jeffamine D-230, aunque algo inferiores respecto a los sistemas con dietilentriamina. De forma general se puede afirmar que la velocidad de reacción y el grado de curado de la primera etapa se ven fuertemente influenciados por el tipo de amina utilizada. La adición aza-Michael en formulaciones con dietilentriamina y Lupasol® es mucho más rápida y con un avance significativamente mayor que las que contienen Jeffamine D-230. En el caso del Lupasol®FG los grupos amino terciarios existentes en su estructura pueden justificar este comportamiento y en el caso de la dietilentriamina su baja viscosidad (alta movilidad) permite alcanzar los curados más cercanos a completos.

Los inventores han evidenciado que puede aumentarse al grado de entrecruzamiento y las propiedades finales de los materiales reemplazando parcial o totalmente los diacrilatos por acrilatos de mayor funcionalidad. En unas realizaciones particulares utilizando como componente b) mezclas de acrilatos formadas por BGDA, HDDA y triacrilato de trimetilolpropano (TMTA) con relaciones en peso desde 25BGDA/75HDDA hasta 25BGDA/75TMTA y como amina la dietilentriamina con un relación molar entre la primera y la segunda etapa de 1/4 (ejemplos 8, 14 y 15), se observa como la T_g y el módulo relajado al final de ambas etapas de curado aumentan significativamente al aumentar el contenido de triacrilato. Ambos parámetros aumentan desde 56°C y 73 MPa hasta 97°C y 246 MPa cuando se reemplaza completamente el 75% de HDDA por un 75% de TMTA. También hay un aumento significativo de la T_g después de la primera etapa desde -86°C hasta -42°C. Las formulaciones intermedias presentan propiedades intermedias. Las muestras con triacrilatos sorprendentemente no gelifican durante la primera etapa del curado, aunque sí cuando se reemplaza la dietilentriamina por el Lupasol. Utilizar acrilatos con mayor contenido en grupos acrilatos, como por ejemplo el pentaacrilato de dipentaeritritol, permite obtener materiales con T_g s y módulos relajados superiores pero estos presentan ciertos defectos por la excesiva reactividad del sistema, especialmente en formulaciones con

un contenido muy elevado de este componente.

Aunque en muchas de las formulaciones estudiadas los inventores han utilizado acrilatos del tipo HDDA y BGDA con una relación en peso de 25/75, por ser esta una de las formulaciones ampliamente utilizadas en aplicaciones industriales, ellos han observado que el invento es aplicable a cualquier composición de estos mismos acrilatos o de cualquier otro compuesto vinílico α,β -conjugado a un grupo carbonilo de éster.

En otras realizaciones particulares utilizando como componente b) mezclas de acrilatos formadas por BGDA y HDDA con relaciones en peso desde 25%BGDA/75%HDDA hasta 75%BGDA/25%HDDA y como amina la dietilentriamina con un relación molar entre la primera y la segunda etapa de 1/4 (ejemplos 8, 16 y 17), los investigadores han observado como la T_g final del material aumenta desde 56°C para la formulación que contiene un 25% en BGDA hasta 67°C para la formulación con un 75% en BGDA y la T_g después de la primera etapa desde -86°C a -32°C. En todas estas realizaciones la adición de Michael de la primera etapa ha sido casi completa, mientras que disminuye ligeramente la homopolimerización del exceso de acrilatos al aumentar el contenido en BGDA, posiblemente debido a ciertos impedimentos espaciales al aumentar el contenido en acrilato de mayor tamaño y viscosidad. Todas las formulaciones gelifican durante la primera etapa del curado a una conversión total de acrilatos cercana al 25%.

Cuando en una formulación que contiene un 25%BGDA y un 75%HDDA y Lupasol®FG con un relación molar entre la primera y la segunda etapa de 1/4, se reemplaza completamente el HDDA por dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA) (ejemplos 12 y 18), la T_g aumenta desde 75°C para la formulación que contiene un 75% HDDA hasta 150°C para la formulación con un 75% en TEGDMA. En estas realizaciones el proceso reactivo transcurre relativamente de forma similar aunque los sistemas con TEGDMA gelifican mucho más rápidamente y presentan poca homogeneidad, por la baja miscibilidad entre el TEGDMA y el Lupasol®FG. Así mismo en las formulaciones con TEGDMA ambas etapas de curado son completas, reaccionando los acrilatos preferentemente en la primera etapa y los metacrilatos en la segunda. Si se reemplaza en la misma formulación el 25% de BGDA por su metacrilato análogo, el bisfenol A-dimetacrilato de glicerolato (BGMA), en lugar de reemplazarse el 75% de HDDA, se modifican muy poco las propiedades finales, a pesar de que en esta realización ambas etapas de curado, especialmente la primera, no son completas en las condiciones del

estudio (ejemplos 12 y 19).

En todas las realizaciones particulares expuestas hasta este punto del documento se ha utilizado un 3% en peso respecto a la masa total de mezcla de 2,2-dimetoxi-2-fenil acetofenona (DMPA) como fotoiniciador. Los inventores han puesto de manifiesto que fotoiniciadores de tipo II como la benzofenona son igualmente eficientes para las composiciones inventadas. En unas realizaciones particulares con formulaciones que contienen un 25%BGDA y un 75%HDHA y dietilentriamina con una relación molar entre la primera y la segunda etapa de 1/2, se ha visto que tanto si se utiliza DMPA como si se utiliza benzofenona, ambas etapas de curado son prácticamente completas, siendo incluso ligeramente superior con benzofenona. Con benzofenona y con DMPA se obtienen materiales con T_g s y módulos relajados prácticamente idénticos (ejemplos 7 y 20). Se ha tratado de homopolimerizar la misma mezcla de acrilatos con benzofenona, pero sin presencia de la dietilentriamina y se ha visto que este proceso no tiene lugar (ejemplo 21). Este resultado pone de manifiesto que las aminas terciarias formadas durante la primera etapa (adición aza-Michael) actúan de sensibilizador activando la benzofenona que puede iniciar la homopolimerización de los acrilatos en la segunda etapa.

En la práctica de la presente invención se ha descubierto sorprendentemente que la adición de bases o ácidos de Lewis solo acelera ligeramente el curado en contra de lo esperado, aunque sí permite aumentar el grado de conversión alcanzado. La adición de un 2% de 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN) a una formulación con 25%BGDA/75%HDHA y Jeffamine D-230 con una relación molar entre la primera y la segunda etapa de 1/4, ha permitido aumentar la conversión total de grupos acrilatos desde el 90% hasta el 98%, así como la conversión de la primera etapa de curado en un 4% (ejemplos 3 y 22). Para formulaciones mixtas acrilatos/metacrilatos 25%BGDA/75%TEGDMA y Lupasol®FG con una relación molar entre la primera y la segunda etapa de 1/4, la primera etapa del curado aumenta su conversión hasta ser completa cuando se adiciona un 1% de DBN o de triflato de iterbio.

En la mayor parte de realizaciones particulares a 35°C el curado de la primera etapa se había prácticamente completado. En algunos sistemas como los que contienen Jeffamine D-230, donde esta etapa no se ha completado en 3 horas, los inventores han visto que con tiempos más largos, el curado puede ser completo. En una realización particular con una formulación 25%BGDA/75%HDHA con Jeffamine D-230 y una relación molar entre la primera y la segunda etapa de 1/8 (ejemplo 4), los

investigadores han observado como a 35°C el curado completo en la primera etapa se alcanza en 7 horas.

Aunque no es la opción preferente, si se desea, la segunda etapa de curado puede realizarse térmicamente en lugar de fotoinducida pero debe reemplazarse el fotoiniciador por un iniciador radicalario térmico. Una realización particular que contiene un 25%BGDA y un 75%TMTA y Lupasol®FG con una relación molar entre la primera y la segunda etapa de 1/4, se ha reticulado utilizando un 3% de peróxido de metil etil cetona como iniciador térmico. Después de la primera etapa de curado y tras una hora de curado a 150°C la conversión de dobles enlaces es del 55%, y esta aumenta hasta el 73% con un postcurado de 1 hora a 180°C, para llegar a un curado del 83% con un calentamiento adicional de 1 hora de curado a 200°C (ejemplo 23). Cuando a la misma formulación se le añadió un 0,1% de octoato de cobalto como promotor las conversiones alcanzadas, al final de cada etapa, siguiendo la misma pauta de curado son del 65%, 85% y curado prácticamente completo (ejemplo 24). La T_g de la formulación sin octoato es de 79°C, mientras que la que contiene octoato, completamente curada, de 140°C. Asimismo los inventores han observado que trabajando con octoato de cobalto la temperatura de curado podría ser claramente inferior, especialmente si se aumenta el contenido de promotor, aunque siempre se requiere un postcurado a una temperatura elevada por encima de la T_g del material completamente curado. La pauta de curado (temperatura-tiempo) debe ajustarse para cada formulación y esta depende de la composición de la formulación (T_g del material completamente curado) y del tipo y cantidad de iniciador y promotor seleccionados.

Algunos de los materiales preparados pueden ser degradados a temperaturas relativamente bajas, aunque por encima de las temperaturas de curado. Cuanta mayor proporción de adición aza-Michael tiene la composición, más degradable térmicamente es la red ya que los enlaces C-N degradan a menor temperatura que los C-C. En realizaciones particulares con formulaciones 25%BGDA/75%HDHA y cantidades variables de Jeffamine D-230, la temperatura a la que ha descompuesto un 5% el material varía desde 216°C para la formulación donde el 100% es adición aza-Michael hasta 382°C para las formulaciones donde el 100% del curado es homopolimerización de los compuestos vinílicos conjugados (ejemplos 1, 2, 3, 4 y 5)

Las ventajas más destacadas de la presente invención son:

- Materiales termoestables completamente reticulados sin necesidad de calentamiento, con el consiguiente ahorro energético.

- Materiales libres de disolventes y otros componentes volátiles orgánicos.
- Obtención de estos materiales *in situ* en dos etapas pero con una única formulación.
- Materiales estables tras la primera etapa de curado que pueden estar o no gelificados, donde la segunda etapa de curado puede activarse a voluntad.
- Materiales muy versátiles que van desde los elastómeros hasta los termoestables altamente entrecruzados.
- Materiales aptos para cualquier aplicación industrial de sistemas vinílicos.
- Formulaciones de viscosidad variable que pueden utilizarse directamente como adhesivos, en moldeo, para imprimaciones y para recubrimientos.
- Materiales aptos para cualquier sustrato, con interés especial en los termosensibles, como la madera, ya que su aplicación no requiere calentamiento.
- Materiales que pueden ser preparados a medida variando su composición en función de las propiedades deseadas.
- Materiales potencialmente eliminables de forma controlada, para la recuperación de sustratos de alto valor.

Todas estas características indican que la presente invención puede tener un interés potencial en cualquier aplicación propia de los sistemas vinílicos, especialmente cuando se deseen obtener materiales con una composición y unas propiedades controladas y con bajo coste energético y sin emisión de volátiles.

A continuación se presentan ejemplos ilustrativos de la invención que se exponen para una mejor comprensión de la misma y en ningún caso deben considerarse una limitación del alcance de la misma.

EJEMPLOS

Los siguientes métodos y aparatos se emplean para diversas determinaciones en los ejemplos.

En la presente invención el seguimiento del curado en ambas etapas se ha realizado mediante espectroscopia infrarroja en tiempo real. Los espectros de infrarrojo se registraron con un espectrofotómetro Brucker Vertex 70 con un accesorio de reflectancia total atenuada con control térmico y con un cristal de diamante de Specac-Teknokroma a una resolución de 4 cm^{-1} y acumulando 20 barridos. Para las formulaciones preferentes de la presente invención se colocó la muestra fresca de un

grosor de 50 μm sobre la superficie del ATR y se realizó la siguiente pauta de curado: una primera etapa de curado de 3 horas a 35°C, seguida de una segunda etapa a 35°C irradiando 1 minuto con una lámpara policromática de Hg-Xe Hamamatsu Lightningcure LC5. En algunas realizaciones particulares donde la segunda etapa
5 consiste en un curado térmico, el procedimiento ha sido similar, pero en la segunda etapa en lugar de irradiar la muestra se ha colocado la superficie del ATR a la temperatura deseada.

La conversión de grupos vinílicos, en las dos etapas del curado (adición Michael y homopolimerización), se ha establecido a partir de la desaparición de las bandas
10 asociadas al doble enlace, utilizando los cambios observados en las intensidades relativas de estas bandas. Como durante la primera etapa del curado, antes de irradiar, no puede tener lugar la homopolimerización de los grupos vinílicos y estos solo pueden reaccionar con los grupos amino, se considera que la desaparición de las
15 insaturaciones es directamente proporcional a la adición Michael de la amina al doble enlace conjugado. Para determinar la conversión, en las formulaciones con acrilatos, se ha utilizado el pico de absorbancia cercano a los 1400 cm^{-1} correspondiente a la torsión del C=C, y cuando se ha trabajado con mezclas de metacrilatos y acrilatos la conversión se ha determinado utilizando las bandas en la región de 800 cm^{-1} (asociada
20 al conjunto de grupos acrilato y metacrilato) y a 1400 cm^{-1} (asociada solo a grupos acrilato). Como patrón interno se ha utilizado la banda de carbonilo cercana a los 1750 cm^{-1} o la banda de absorción característica del grupo C=C de los anillos aromáticos en la región de 1600 a 1500 cm^{-1} .

La gelificación de los materiales durante la primera etapa de curado se determinó en un analizador termomecánico TMA/SDTA 840 de Mettler-Toledo. Las muestras se impregnaron en fibra de vidrio silanizada y se colocaron entre dos discos rígidos de óxido de silicio. Se curó el material igual que en el FTIR mediante un ensayo isotérmico a 35°C aplicando una fuerza variable desde 0,0025 hasta 0,01 N. Se tomó
25 como tiempo de gel el tiempo al cual el material gana estabilidad mecánica y se reduce bruscamente la amplitud de las oscilaciones. La conversión en la gelificación (α_{gel}) se determinó como la conversión alcanzada en el FTIR al mismo tiempo que gelificó en el analizador termomecánico. Al final del curado dual todos los materiales estaban gelificados. No se determinó la gelificación en la segunda etapa del curado ya
30 que esta tiene lugar a tiempos muy cortos no pudiendo ser detectadas por técnicas convencionales.

La temperatura de transición vítrea (T_g) al final de las dos etapas de curado se ha determinado mediante un analizador dinamomecánico Q800 de TA Instruments trabajando a 1 Hz de frecuencia y en el modo de flexión a tres puntos. En este mismo ensayo se determinó el módulo relajado 50°C por encima de la T_g , que es proporcional al grado de entrecruzamiento. En cuanto a las muestras para los ensayos dinamomecánicos, se prepararon probetas de 20 x 12 x 0,1 mm³ en moldes de polipropileno o vidrio, con un espaciador de teflón para obtener el grosor deseado, siguiendo el siguiente protocolo de curado: tres horas a 35°C, seguido de irradiación a temperatura ambiente de 8 J/cm² (4 J/cm² por cara) con una lámpara monocromática de 365 nm. El fotocurado se realizó en una estufa UV de Viber Lormat Bio-Link Crosslinker equipado con 6 lámparas de 8 W de potencia emitiendo a una longitud de onda de 365 nm. Estas muestras, antes del ensayo dinamomecánico, fueron analizadas mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y mostraron un grado de conversión similar a las muestras entrecruzadas directamente en el espectrofotómetro

La T_g después de la primera etapa de curado, se ha determinado por calorimetría diferencial de barrido, utilizando un calorímetro Mettler DSC-822e con un robot TS0801RO en cápsulas de aluminio y en atmósfera de nitrógeno. Las muestras colocadas en las cápsulas se han calentando a 10°C/min después de un curado en estufa de 3 horas a 35°C y se ha tomado como T_g la temperatura del punto medio del salto de la capacidad calorífica cuando el material cambia del estado vítreo al amorfo.

La estabilidad térmica de los materiales entrecruzados se determinó en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 200 cm³/min (medido en condiciones normales) en una termobalanza TGA/DSC 1 de Mettler-Toledo. Las muestras de aproximadamente 10 mg fueron degradadas entre 30 y 700°C mediante un calentamiento a 10°C/min. Se ha tomado como temperatura de descomposición la temperatura a la cual el material había perdido un 5% de peso.

Ejemplo 1 (relación másica BGDA/HDDA 25/75, Jeffamine D-230 con una relación molar entre la primera y la segunda etapa de 1/1, 3% de DMPA)

Se preparó una composición de entrecruzamiento a temperatura ambiente de una mezcla de acrilatos con una amina, mezclando homogéneamente 2,5 g de BGDA y 7,5 g de HDDA. Después se añadieron 3 g de DMPA y se agitó hasta completa disolución del DMPA. Finalmente se adicionó 4,596 g de Jeffamine D-230, se agitó y se mantuvo durante 15 minutos a vacío. Se colocaron tres partes de la composición preparada una

en un molde, otra en una cápsula DSC y otra en la superficie del ATR/FTIR y se mantuvieron durante 3 horas a 35°C. Finalmente las muestras del molde y del FTIR se irradiaron tal como se ha explicado. El material entrecruzado al final de las dos etapas del curado dual mostró una temperatura de transición vítrea de -4°C, un módulo relajado de 15 MPa y una temperatura de descomposición de 216°C. Los espectros de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier registrados durante el curado mostraron una conversión de acrilatos del 48% que representa directamente un 48% de la adición aza-Michael al final de la primera etapa de curado y del 97% de acrilatos al final de la segunda. El material no gelificó durante la primera etapa de curado y mostró al final de esta etapa una temperatura de transición vítrea de -61°C.

Ejemplo 2 (relación másica BGDA/HDDA 25/75, Jeffamine D-230 con una relación molar entre la primera y la segunda etapa de 1/2, 3% de DMPA)

Se procedió como en el ejemplo 1 pero se añadió la mitad de Jeffamine D-230, 2,298 g. El material entrecruzado al final de las dos etapas del curado dual mostró una temperatura de transición vítrea de 10°C, un módulo relajado de 26 MPa y una temperatura de descomposición de 230°C. Los espectros de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier registrados durante el curado mostraron una conversión de acrilatos del 32,5% que representa directamente un 65% de la adición aza-Michael al final de la primera etapa de curado y del 92% de acrilatos al final de la segunda. El material no gelificó durante la primera etapa de curado y mostró al final de esta etapa una temperatura de transición vítrea de -71°C.

Ejemplo 3 (relación másica BGDA/HDDA 25/75, Jeffamine D-230 con una relación molar entre la primera y la segunda etapa de 1/4, 3% de DMPA)

Se procedió como en el ejemplo 1 pero se añadió una cuarta parte de Jeffamine D-230, 1,149 g. El material entrecruzado al final de las dos etapas del curado dual mostró una temperatura de transición vítrea de 48°C, un módulo relajado de 58 MPa y una temperatura de descomposición de 258°C. Los espectros de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier registrados durante el curado mostraron una conversión de acrilatos del 13% que representa directamente un 52% de la adición aza-Michael al final de la primera etapa de curado y del 90% de acrilatos al final de la segunda. El material no gelificó durante la primera etapa de curado y mostró al final de esta etapa una temperatura de transición vítrea de -84°C.

Ejemplo 4 (relación másica BGDA/HDDA 25/75, Jeffamine D-230 con una relación molar entre la primera y la segunda etapa de 1/8, 3% de DMPA)

Se procedió como en el ejemplo 1 pero se añadió una octava parte de Jeffamine D-230, 0,5745 g. El material entrecruzado al final de las dos etapas del curado dual mostró una temperatura de transición vítrea de 67°C, un módulo relajado de 86 MPa y una temperatura de descomposición de 307°C. Los espectros de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier registrados durante el curado mostraron una conversión de acrilatos del 6,25% que representa directamente un 50% de la adición aza-Michael al final de la primera etapa de curado y del 87% de acrilatos al final de la segunda. El material no gelificó durante la primera etapa de curado y mostró al final de esta etapa una temperatura de transición vítrea de -92°C.

Ejemplo 5 de comparación solo fotocurado sin adición aza-Michael (relación másica BGDA/HDDA 25/75, 3% de DMPA)

Se procedió como se describe en el ejemplo uno pero sin añadir amina y sin realizar la primera etapa de curado (adición aza-Michael). El material entrecruzado al final del fotocurado mostró una temperatura de transición vítrea de 102°C, un módulo relajado de 164 MPa y una temperatura de descomposición de 382°C. Los espectros de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier registrados mostraron una conversión de acrilatos del 88% al final del fotocurado.

Ejemplo 6 (relación másica BGDA/HDDA 25/75, dietilentriamina con una relación molar entre la primera y la segunda etapa de 1/1, 3% de DMPA)

Se procedió como en el ejemplo 1, pero se sustituyó la masa de Jeffamine D-230 por 1,5964 g de dietilentriamina. El material entrecruzado al final de las dos etapas del curado dual mostró una temperatura de transición vítrea de 16°C, un módulo relajado de 33 MPa y una temperatura de descomposición de 232°C. Los espectros de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier registrados durante el curado mostraron una conversión de acrilatos del 72% que representa directamente un 72% de la adición aza-Michael al final de la primera etapa de curado y del 94% de acrilatos al final de la segunda. El material gelificó en 45 minutos y alcanzó una conversión en la gelificación del 62% de acrilatos durante la primera etapa de curado. Asimismo el material mostró al final de esta etapa una temperatura de transición vítrea de -45°C.

Ejemplo 7 (relación másica BGDA/HDDA 25/75, dietilentriamina con una relación molar entre la primera y la segunda etapa de 1/2, 3% de DMPA)

Se procedió como en el ejemplo 1, pero se sustituyó la masa de Jeffamine D-230 por 0,7982 g de dietilentriamina (la mitad que en el ejemplo 6). El material entrecruzado al final de las dos etapas del curado dual mostró una temperatura de transición vítrea de

39°C, un módulo relajado de 44 MPa y una temperatura de descomposición de 242°C. Los espectros de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier registrados durante el curado mostraron una conversión de acrilatos del 45% que representa directamente un 90% de la adición aza-Michael al final de la primera etapa de curado y del 93% de acrilatos al final de la segunda. El material gelificó en 96 minutos y alcanzó una conversión en la gelificación del 40% de acrilatos durante la primera etapa de curado. Asimismo el material mostró al final de esta etapa una temperatura de transición vítrea de -65°C.

Ejemplo 8 (relación másica BGDA/HDDA 25/75, dietilentriamina con una relación molar entre la primera y la segunda etapa de 1/4, 3% de DMPA)

Se procedió como en el ejemplo 1, pero se sustituyó la masa de Jeffamine D-230 por 0,3991 g de dietilentriamina (la cuarta parte que en el ejemplo 6). El material entrecruzado al final de las dos etapas del curado dual mostró una temperatura de transición vítrea de 56°C, un módulo relajado de 73 MPa y una temperatura de descomposición de 275°C. Los espectros de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier registrados durante el curado mostraron una conversión de acrilatos del 24% que representa directamente un 96% de la adición aza-Michael al final de la primera etapa de curado y del 89% de acrilatos al final de la segunda. El material gelificó en 127 minutos durante la primera etapa de curado y alcanzó una conversión en la gelificación del 26% de acrilatos y mostró al final de esta etapa una temperatura de transición vítrea de -86°C.

Ejemplo 9 (relación másica BGDA/HDDA 25/75, dietilentriamina con una relación molar entre la primera y la segunda etapa de 1/8, 3% de DMPA)

Se procedió como en el ejemplo 1, pero se sustituyó la masa de Jeffamine D-230 por 0,16955 g de dietilentriamina (la octava parte que en el ejemplo 6). El material entrecruzado al final de las dos etapas del curado dual mostró una temperatura de transición vítrea de 70°C, un módulo relajado de 92 MPa y una temperatura de descomposición de 335°C. Los espectros de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier registrados durante el curado mostraron una conversión de acrilatos del 12,5% que representa directamente un 100% de la adición aza-Michael al final de la primera etapa de curado y del 88% de acrilatos al final de la segunda. El material no gelificó durante la primera etapa de curado y mostró al final de esta etapa una temperatura de transición vítrea de -93°C.

Ejemplo 10 (relación másica BGDA/HDDA 25/75, Lupasol®FG con una relación molar

entre la primera y la segunda etapa de 1/1, 3% de DMPA)

Se procedió como en el ejemplo 1, pero se sustituyó la masa de Jeffamine D-230 por 2,58 g de Lupasol®FG. El material entrecruzado al final de las dos etapas del curado dual mostró una temperatura de transición vítrea de 33°C, un módulo relajado de 44 MPa y una temperatura de descomposición de 249°C. Los espectros de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier registrados durante el curado mostraron una conversión de acrilatos del 62% que representa directamente un 62% de la adición aza-Michael al final de la primera etapa de curado y del 85% de acrilatos al final de la segunda. El material gelificó en 2 minutos y alcanzó una conversión en la gelificación del 25% de acrilatos durante la primera etapa de curado. Asimismo el material mostró al final de esta etapa una temperatura de transición vítrea de -33°C.

Ejemplo 11 (relación másica BGDA/HDDA 25/75, Lupasol®FG con una relación molar entre la primera y la segunda etapa de 1/2, 3% de DMPA)

Se procedió como en el ejemplo 1, pero se sustituyó la masa de Jeffamine D-230 por 1,29 g de Lupasol®FG (la mitad que en el ejemplo 10). El material entrecruzado al final de las dos etapas del curado dual mostró una temperatura de transición vítrea de 53°C, un módulo relajado de 65 MPa y una temperatura de descomposición de 257°C. Los espectros de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier registrados durante el curado mostraron una conversión de acrilatos del 33% que representa directamente un 60% de la adición aza-Michael al final de la primera etapa de curado y del 86% de acrilatos al final de la segunda. El material gelificó en 16 minutos y alcanzó una conversión en la gelificación del 21% de acrilatos durante la primera etapa de curado. Asimismo el material mostró al final de esta etapa una temperatura de transición vítrea de -60°C.

Ejemplo 12 (relación másica BGDA/HDDA 25/75, Lupasol®FG con una relación molar entre la primera y la segunda etapa de 1/4, 3% de DMPA)

Se procedió como en el ejemplo 1, pero se sustituyó la masa de Jeffamine D-230 por 0,645 g de Lupasol®FG (la cuarta parte que en el ejemplo 10). El material entrecruzado al final de las dos etapas del curado dual mostró una temperatura de transición vítrea de 64°C, un módulo relajado de 87 MPa y una temperatura de descomposición de 306°C. Los espectros de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier registrados durante el curado mostraron una conversión de acrilatos del 20% que representa directamente un 80% de la adición aza-Michael al final de la primera etapa de curado y del 87% de acrilatos al final de la segunda. El material gelificó en 48 minutos y alcanzó una conversión en la gelificación del 16% de

acrilatos durante la primera etapa de curado. Asimismo el material mostró al final de esta etapa una temperatura de transición vítrea de -61°C.

Ejemplo 13 (relación másica BGDA/HDDA 25/75, Lupasol®FG con una relación molar entre la primera y la segunda etapa de 1/8, 3% de DMPA)

Se procedió como en el ejemplo 1, pero se sustituyó la masa de Jeffamine D-230 por 0,645 g de Lupasol®FG (la octava parte que en el ejemplo 10). El material entrecruzado al final de las dos etapas del curado dual mostró una temperatura de transición vítrea de 72°C, un módulo relajado de 100 MPa y una temperatura de descomposición de 341°C. Los espectros de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier registrados durante el curado mostraron una conversión de acrilatos del 10% que representa directamente un 80% de la adición aza-Michael al final de la primera etapa de curado y del 87% de acrilatos al final de la segunda. El material gelificó en 445 minutos y alcanzó una conversión en la gelificación del 12,5% de acrilatos durante la primera etapa de curado. Asimismo el material mostró al final de esta etapa una temperatura de transición vítrea de -92°C.

Ejemplo 14 (relación másica BGDA/TMTA 37,5/37,5, dietilentriamina con una relación molar entre la primera y la segunda etapa de 1/4, 3% de DMPA)

Se procedió como en el ejemplo 1, pero utilizando 5 g de BGDA y 5 g de TMTA como mezcla de acrilatos y 0,407 g de dietilentriamina. El material entrecruzado al final de las dos etapas del curado dual mostró una temperatura de transición vítrea de 76°C, un módulo relajado de 157 MPa y una temperatura de descomposición de 318°C. Los espectros de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier registrados durante el curado mostraron una conversión de acrilatos del 22% que representa directamente un 88% de la adición aza-Michael al final de la primera etapa de curado y del 80% de acrilatos al final de la segunda. El material mostró una temperatura de transición vítrea de -62°C al final de la primera etapa de curado.

Ejemplo 15 (relación másica BGDA/TMTA 25/75, dietilentriamina con una relación molar entre la primera y la segunda etapa de 1/4, 3% de DMPA)

Se procedió como en el ejemplo 1, pero utilizando 2,5 g de BGDA y 7,5 g de TMTA como mezcla de acrilatos y 0,430 g de dietilentriamina. El material entrecruzado al final de las dos etapas del curado dual mostró una temperatura de transición vítrea de 97°C, un módulo relajado de 246 MPa y una temperatura de descomposición de 368°C. Los espectros de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier registrados durante el curado mostraron una conversión de acrilatos del 20% que

representa directamente un 80% de la adición aza-Michael al final de la primera etapa de curado y del 78% de acrilatos al final de la segunda. El material mostró una temperatura de transición vítrea de -42°C al final de la primera etapa de curado.

5 **Ejemplo 16** (relación másica BGDA/HDDA 50/50, dietilentriamina con una relación molar entre la primera y la segunda etapa de 1/4, 3% de DMPA)

Se procedió como en el ejemplo 1, pero utilizando 5 g de BGDA y 5 g de HDDA como mezcla de acrilatos y 0,327 g de dietilentriamina. El material entrecruzado al final de las dos etapas del curado dual mostró una temperatura de transición vítrea de 76°C,
10 un módulo relajado de 157 MPa y una temperatura de descomposición de 324°C. Los espectros de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier registrados durante el curado mostraron una conversión de acrilatos del 25% que representa directamente un 100% de la adición aza-Michael al final de la primera etapa de curado y del 82% de acrilatos al final de la segunda. El material gelificó en 123 minutos y alcanzó una
15 conversión en la gelificación del 24% de acrilatos durante la primera etapa de curado. Asimismo, el material mostró al final de esta etapa una temperatura de transición vítrea de -68°C.

20 **Ejemplo 17** (relación másica BGDA/HDDA 75/25, dietilentriamina con una relación molar entre la primera y la segunda etapa de 1/4, 3% de DMPA)

Se procedió como en el ejemplo 1, pero utilizando 7,5 g de BGDA y 2,5 g de HDDA como mezcla de acrilatos y 0,276 g de dietilentriamina. El material entrecruzado al final de las dos etapas del curado dual mostró una temperatura de transición vítrea de 67°C, un módulo relajado de 28 MPa y una temperatura de descomposición de 325°C.
25 Los espectros de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier registrados durante el curado mostraron una conversión de acrilatos del 25% que representa directamente un 100% de la adición aza-Michael al final de la primera etapa de curado y del 76% de acrilatos al final de la segunda. El material mostró una temperatura de transición vítrea de -32°C al final de la primera etapa de curado.

30 **Ejemplo 18** (relación másica BGDA/TEGDMA 25/75, Lupasol®FG con una relación molar entre la primera y la segunda etapa de 1/4, 3% de DMPA)

Se procedió como en el ejemplo 1, pero utilizando 2,5 g de BGDA y 7,5 g de TEGDMA como mezcla de acrilatos y metacrilatos y 0,501 g de Lupasol®FG. El material entrecruzado al final de las dos etapas del curado dual mostró una temperatura de transición vítrea de 150°C, un módulo relajado de 83 MPa y una temperatura de descomposición de 324°C. Los espectros de espectroscopia infrarroja por
35

transformada de Fourier registrados durante el curado mostraron una conversión de acrilatos/metacrilatos del 22% (de la cual 19% son acrilatos y el 3% metacrilatos) que representa directamente un 88% de la adición aza-Michael al final de la primera etapa de curado y del 99% de acrilatos/metacrilatos al final de la segunda. El material gelificó en la primera etapa muy rápidamente y a una conversión baja que no pudo determinarse y mostró una temperatura de transición vítrea muy ancha de difícil determinación.

Ejemplo 19 (relación másica BGMA/HDDA 25/75, Lupasol®FG con una relación molar entre la primera y la segunda etapa de 1/4, 3% de DMPA)

Se procedió como en el ejemplo 1, pero utilizando 2,5 g de BGMA y 7,5 g de HDDA como mezcla de acrilatos y metacrilatos y 0,601 g de Lupasol®FG. El material entrecruzado al final de las dos etapas del curado dual mostró una temperatura de transición vítrea de 75°C, un módulo relajado de 86 MPa y una temperatura de descomposición de 344°C. Los espectros de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier registrados durante el curado mostraron una conversión de acrilatos/metacrilatos del 11% (de la cual 10% son acrilatos y el 1% metacrilatos) que representa directamente un 44% de la adición aza-Michael al final de la primera etapa de curado y del 90% de acrilatos/metacrilatos al final de la segunda. El material no gelificó durante la primera etapa del curado y mostró una temperatura de transición vítrea de -82°C al final de esta etapa.

Ejemplo 20 (relación másica BGDA/HDDA 25/75, dietilentriamina con una relación molar entre la primera y la segunda etapa de 1/2, 3% de benzofenona)

Se procedió como en el ejemplo 7, pero se sustituyó la masa de DMPA por 3 g de benzofenona. El material entrecruzado al final de las dos etapas del curado dual mostró una temperatura de transición vítrea de 39°C, un módulo relajado de 44 MPa y una temperatura de descomposición de 242°C. Los espectros de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier registrados durante el curado mostraron una conversión de acrilatos del 44% que representa directamente un 88% de la adición aza-Michael al final de la primera etapa de curado y del 90% de acrilatos al final de la segunda.

Ejemplo 21 de comparación solo fotocurado sin adición aza-Michael (relación másica BGDA/HDDA 25/75, 3% de benzofenona)

Se procedió como se describe en el ejemplo 20 pero sin añadir dietilentriamina y sin realizar la primera etapa de curado (adición aza-Michael). El material al final del

fotocurado no había entrecruzado. Los espectros de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier registrados mostraron una conversión de acrilatos del 0% después de 1 minuto de irradiación y del 3% después de 15 minutos.

5 **Ejemplo 22** (relación másica BGDA/HDDA 25/75, Jeffamine D-230 con una relación molar entre la primera y la segunda etapa de 1/4, 3% de DMPA, 2% de 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno)

Se procedió como en el ejemplo 3 pero se añadió además 2 g de 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno. Aunque no se midieron las propiedades de esta
10 formulación por esperarse similares a las del ejemplo 3 si que mediante los espectros de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier registrados durante el curado se observó una conversión de acrilatos del 17% que representa directamente un 68% de la adición aza-Michael al final de la primera etapa de curado y del 98% de acrilatos al final de la segunda.

15

Ejemplo 23 (relación másica BGDA/TMTA 25/75, Lupasol®FG con una relación molar entre la primera y la segunda etapa de 1/4, 3% de peróxido de metil etil cetona)

Se procedió como en el ejemplo 12, pero utilizando 2,5 g de BGDA y 7,5 g de TMTA como mezcla de acrilatos y reemplazando la masa de DMPA por 3 g de peróxido de
20 metil etil cetona. La segunda etapa de curado en lugar del protocolo habitual consistió en la siguiente secuencia de tratamiento térmico: 1 hora a 150°C, seguido de 1 hora a 180°C, para finalizar con 1 hora a 200°C. El material entrecruzado al final de las dos etapas del curado dual mostró una temperatura de transición vítrea de 79°C, un módulo relajado de 129 MPa y una temperatura de descomposición de 310°C. Los
25 espectros de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier registrados durante el curado mostraron una conversión de acrilatos del 17% que representa directamente un 68% de la adición aza-Michael al final de la primera etapa de curado, del 55% de acrilatos al final del calentamiento de 1 hora a 150°C, del 73% de acrilatos al final del calentamiento de 1 hora a 180°C y del 83% de acrilatos al final del calentamiento de 1
30 hora a 200°C.

Ejemplo 24 (relación másica BGDA/TMTA 25/75, Lupasol®FG con una relación molar entre la primera y la segunda etapa de 1/4, 3% de peróxido de metil etil cetona, 0,1% de octoato de cobalto)

35 Se procedió como en el ejemplo 23, pero añadiendo además 0,1 g de octoato de cobalto. El material entrecruzado al final de las dos etapas del curado dual mostró una temperatura de transición vítrea de 140°C, un módulo relajado de 223 MPa y una

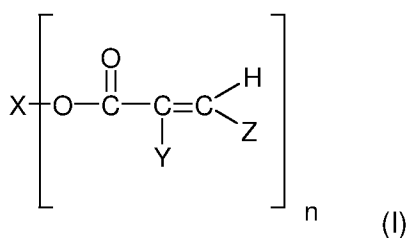
temperatura de descomposición de 313°C. Los espectros de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier registrados durante el curado mostraron una conversión de acrilatos del 20% que representa directamente un 80% de la adición aza-Michael al final de la primera etapa de curado, del 65% de acrilatos al final del calentamiento de 1 hora a 150°C, del 85% de acrilatos al final del calentamiento de 1 hora a 180°C y del 95% de acrilatos al final del calentamiento de 1 hora a 200°C.

REIVINDICACIONES

1 - Composición para el entrecruzamiento de una amina con un compuesto vinílico α,β -conjugado a un grupo carbonilo de éster y posterior polimerización del compuesto vinílico, caracterizado por que comprende como mínimo:

a) una amina no aromática o poliamina no aromática, con por lo menos dos enlaces N-H,

b) un compuesto vinílico, de fórmula general (I), que contenga como mínimo dos dobles enlaces α,β -conjugados a un grupo carbonilo de éster



donde Y y Z son cada uno independientemente un hidrógeno, restos alifáticos o aromáticos o grupos más complejos, y donde X es un resto alifático o aromático o un grupo más complejo, y

c) un fotoiniciador radicalario o un iniciador térmico radicalario, aptos para iniciar la reticulación de dichos dobles enlaces α,β -conjugados a un grupo carbonilo de éster en exceso.

2 – Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que dichos dobles enlaces α,β -conjugados a un grupo carbonilo de éster están en exceso respecto de dichos enlaces N-H.

3 – Composición según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada por que Y y Z son cada uno independientemente un hidrógeno, un radical alquilo C1-C20, lineal o ramificado, sustituido o no, un radical alquenilo o alquinilo C2-C20, lineal o ramificado, sustituido o no, un radical cicloalquilo o cicloalquenilo C4-C20, sustituido o no, un

radical arilo, que preferentemente posee además restos alquílicos, halógenos u otros sustituyentes directamente unidos a los anillos aromáticos.

5 4 – Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el grupo X es un radical alquilo C2-C100, lineal o ramificado, sustituido o no, un radical alquenilo o alquinilo C2-C40, lineal o ramificado, sustituido o no, un radical cicloalquilo o cicloalquenilo C4-C20, sustituido o no, un radical arilo, que preferentemente posee además restos alquílicos, halógenos u otros sustituyentes directamente unidos a los anillos aromáticos, preferentemente X está además unido a varios grupos éster α,β -conjugados.

5 5 – Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que n varía entre 2 y 50.

15 6 – Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que dicha amina o poliamina es una poliamina con por lo menos tres enlaces N-H.

20 7 - Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que dicha amina o poliamina posee entre 3 y 5 grupos N-H, dicho compuesto vinílico contiene entre 2 y 6 dobles enlaces α,β -conjugados a un grupo carbonilo de éster y, preferentemente, la relación entre grupos N-H y dobles enlaces α,β -conjugados a un grupo carbonilo de éster está entre 0.05 y 1.

25 8 - Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que dicha amina o poliamina posee entre 6 y 20 grupos N-H, dicho compuesto vinílico contiene entre 2 y 6 dobles enlaces α,β -conjugados a un grupo carbonilo de éster y, preferentemente, la relación entre grupos N-H y dobles enlaces α,β -conjugados a un grupo carbonilo de éster está entre 0.01 y 1.

30 9 - Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque Z e Y son hidrógenos.

10 - Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque Z e Y son respectivamente un hidrógeno y un grupo metilo.

11 - Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que el componente b) es una mezcla de acrilatos, una mezcla de metacrilatos o una mezcla de acrilatos y metacrilatos en cualquier proporción.

5 12 - Composición según la reivindicación 11, caracterizada por que el componente b) es una mezcla de bisfenol A-diacrilato de glicerolato y diacrilato de 1,6-hexandiol.

13 - Composición según la reivindicación 11, caracterizada por que el componente b) es una mezcla de bisfenol A-diacrilato de glicerolato y triacrilato de trimetilolpropano.

10

14 - Composición según la reivindicación 11, caracterizada por que el componente b) es una mezcla de bisfenol A-diacrilato de glicerolato y trimetilolpropano dimetacrilato de trietilenglicol

15

15 - Composición según la reivindicación 11, caracterizada por que el componente b) es una mezcla de bisfenol A-dimetacrilato de glicerolato y diacrilato de 1,6-hexandiol.

16 - Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizada por que dicha amina o poliamina es una poliamina de peso molecular entre 400 y 25.000.

20

17 - Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizada por que dicha amina o poliamina es una polieteramina o una poli(etilenamina) lineal o ramificada.

25

18 - Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizada por que dicha amina o poliamina es una amina alifática simple de peso molecular comprendido entre 60 y 2.000.

30

19 - Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizada por que dicha amina o poliamina es dietilentriamina.

20 - Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizada por que el componente c) es un fotoiniciador radicalario.

35

21 - Composición según la reivindicación 20, caracterizada por que el fotoiniciador radicalario es 2,2-dimetoxi-2-fenil acetofenona o benzofenona.

22 - Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, caracterizada por que comprende, adicionalmente, una base o un ácido de Lewis.

5 23 - Composición según la reivindicación 22, caracterizada por que dicha base o dicho ácido de Lewis es 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno o triflato de iterbio.

24 - Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizada por que el componente c) es un iniciador térmico radicalario.

10 25 - Composición según la reivindicación 24, caracterizada por que el iniciador térmico radicalario es peróxido de metil etil cetona.

26 - Composición según una de las reivindicaciones 24 ó 25, caracterizada por que comprende, adicionalmente, un promotor.

15

27 - Composición según la reivindicación 26, caracterizada por que dicho promotor es octoato de cobalto.

20 28 - Procedimiento para la obtención de una composición para el entrecruzamiento de una amina con un compuesto vinílico α,β -conjugado a un grupo carbonilo de éster y posterior polimerización del exceso de compuesto vinílico, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 27, que comprende las etapas de: (i) disolver el fotoiniciador radicalario o el iniciador térmico radicalario en el componente b) de la formulación mediante agitación a temperatura ambiente, (ii) añadir a la mezcla anterior el
25 componente a), y mantener la mezcla resultante a vacío por lo menos durante 15 minutos a temperatura ambiente.

29 - Procedimiento para la obtención de una composición según la reivindicación 28, caracterizado por que dicho vacío es inferior a 100 mm Hg.

30

30 - Procedimiento para la obtención de una composición según una de las reivindicaciones 28 ó 29, caracterizado por que previamente a dicha etapa (ii), se disuelve en dicho componente a) una base o un ácido de Lewis.

35 31 - Procedimiento para la obtención de una composición según una de las reivindicaciones 28 ó 29, caracterizado por que se emplea un iniciador térmico radicalario y se añade un promotor en el componente b).

32 – Procedimiento de recubrimiento de un sustrato caracterizado por que comprende las etapas de:

5 I) preparación de una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 27,

II) aplicación de dicha composición sobre un sustrato

10 III) primera etapa de curado mediante la reacción entre dicho compuesto a) y dicho compuesto b)

15 IV) segunda etapa de curado mediante la activación de dicho fotoiniciador mediante radiación ultravioleta o de dicho iniciador térmico mediante la aportación de calor y la reacción de los restantes dobles enlaces α,β -conjugado a un grupo carbonilo de éster entre sí.

33 – Procedimiento según la reivindicación 32, caracterizado por que dicha composición gelifica durante dicha primera etapa de curado.

20 34 – Procedimiento según la reivindicación 32, caracterizado por que dicha composición gelifica durante dicha segunda etapa de curado.

25 35 – Sustrato recubierto de un material entrecruzado obtenible por curado de una composición siguiendo el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 32 a 34.

36 – Procedimiento de fabricación de una pieza por moldeo caracterizado por que comprende las etapas de:

30 I) preparación de una composición según las reivindicaciones 1 a 27,

II) llenado de un molde con dicha composición

35 III) primera etapa de curado mediante la reacción entre dicho compuesto a) y dicho compuesto b)

IV) segunda etapa de curado mediante la activación de dicho fotoiniciador mediante

radiación ultravioleta o de dicho iniciador térmico mediante la aportación de calor y la reacción de los restantes dobles enlaces α,β -conjugado a un grupo carbonilo de éster entre sí.

5 37 – Procedimiento según la reivindicación 36, caracterizado por que dicha composición gelifica durante dicha primera etapa de curado.

38 – Procedimiento según la reivindicación 36, caracterizado por que dicha composición gelifica durante dicha segunda etapa de curado.

10

39 – Pieza de un material entrecruzado obtenible por curado de una composición siguiendo el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 36 a 38.

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2016/070251

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G, C08K, C09D, C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NLP, REGISTRY, CAPLUS, BD-TXT, GOOGLE SCHOLAR

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/186197 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 20-11-2014, page 1, line 25 – page 2, line 14; page 2, lines 21-22; page 4, line 32; page 8, lines 30-36; claims	1-39
A	D. P. NAIR et al., "Two-stage reactive polymer network forming systems", Advanced Functional Materials, 2012, vol. 22, n° 7, pages 1502-1510	1-39
A	WO 2012/121822 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 13-09-2012, page 2, lines 11-36; page 3, lines 1-4,25-29; page 8, lines 1-7; example 1	1-39
A	US 3914165 A (J. E. GASKE) 21-10-1975, examples; claims 1-9	1-39

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15/04/2016

Date of mailing of the international search report
(18/04/2016)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer
E. Davila Muro

Telephone No. 91 3495545

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2016/070251

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO2014186197 A1	20.11.2014	US2016075834 A1 CN105339448 A EP2803689 A1	17.03.2016 17.02.2016 19.11.2014
-----	-----	-----	-----
WO2012121822 A1	13.09.2012	RU2013138308 A RU2564664 C2 JP2014506953 A JP5889341B B2 KR20140022817 A MX2013009822 A US2013333840 A1 US9228055 B2 CN103391955 A CN103391955B B AR085520 A1 CA2828693 A1 AU2012226303 A1 AU2012226303B B2 EP2495271 A1 EP2495271 B1	10.04.2015 10.10.2015 20.03.2014 22.03.2016 25.02.2014 03.10.2013 19.12.2013 05.01.2016 13.11.2013 25.11.2015 09.10.2013 13.09.2012 19.09.2013 09.10.2014 05.09.2012 23.04.2014
-----	-----	-----	-----
US3914165 A	21.10.1975	US3925349 A US3844916 A NL7312860 A NL177684C C JPS4994736 A JPS55430B B2 GB1448737 A FR2200297 A1 FR2200297 B1 DE2346424 A1 DE2346424 C2 CA1016692 A BE804019 A1	09.12.1975 29.10.1974 20.03.1974 01.11.1985 09.09.1974 08.01.1980 08.09.1976 19.04.1974 11.01.1980 11.04.1974 19.12.1985 30.08.1977 17.12.1973
-----	-----	-----	-----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2016/070251

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G73/02 (2006.01)

C08K5/16 (2006.01)

C09D133/06 (2006.01)

C08F220/10 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2016/070251

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08G, C08K, C09D, C08F

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NLP, REGISTRY, CAPLUS, BD-TXT, GOOGLE SCHOLAR

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	WO 2014/186197 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 20-11-2014, página 1, línea 25 – página 2, línea 14; página 2, líneas 21-22; página 4, línea 32; página 8, líneas 30-36; reivindicaciones	1-39
A	D. P. NAIR et al., "Two-stage reactive polymer network forming systems", Advanced Functional Materials, 2012, vol. 22, nº 7, páginas 1502-1510	1-39
A	WO 2012/121822 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 13-09-2012, página 2, líneas 11-36; página 3, líneas 1-4,25-29; página 8, líneas 1-7; ejemplo 1	1-39
A	US 3914165 A (J. E. GASKE) 21-10-1975, ejemplos; reivindicaciones 1-9	1-39

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
15/04/2016

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
18 de abril de 2016 (18/04/2016)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
E. Davila Muro
Nº de teléfono 91 3495545

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2016/070251

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO2014186197 A1	20.11.2014	US2016075834 A1 CN105339448 A EP2803689 A1	17.03.2016 17.02.2016 19.11.2014
-----	-----	-----	-----
WO2012121822 A1	13.09.2012	RU2013138308 A RU2564664 C2 JP2014506953 A JP5889341B B2 KR20140022817 A MX2013009822 A US2013333840 A1 US9228055 B2 CN103391955 A CN103391955B B AR085520 A1 CA2828693 A1 AU2012226303 A1 AU2012226303B B2 EP2495271 A1 EP2495271 B1	10.04.2015 10.10.2015 20.03.2014 22.03.2016 25.02.2014 03.10.2013 19.12.2013 05.01.2016 13.11.2013 25.11.2015 09.10.2013 13.09.2012 19.09.2013 09.10.2014 05.09.2012 23.04.2014
-----	-----	-----	-----
US3914165 A	21.10.1975	US3925349 A US3844916 A NL7312860 A NL177684C C JPS4994736 A JPS55430B B2 GB1448737 A FR2200297 A1 FR2200297 B1 DE2346424 A1 DE2346424 C2 CA1016692 A BE804019 A1	09.12.1975 29.10.1974 20.03.1974 01.11.1985 09.09.1974 08.01.1980 08.09.1976 19.04.1974 11.01.1980 11.04.1974 19.12.1985 30.08.1977 17.12.1973
-----	-----	-----	-----

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C08G73/02 (2006.01)

C08K5/16 (2006.01)

C09D133/06 (2006.01)

C08F220/10 (2006.01)