

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 983 111**

51 Int. Cl.:

C08G 73/10 (2006.01)

C08G 12/10 (2006.01)

C08L 79/00 (2006.01)

C08L 61/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.03.2015 PCT/US2015/020292**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.09.2015 WO15138804**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2015 E 15760804 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2024 EP 3116935**

54 Título: **Nuevos polímeros maleables reticulados covalentemente y métodos de uso**

30 Prioridad:

12.03.2014 US 201461951613 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.10.2024

73 Titular/es:

**THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF
COLORADO, A BODY CORPORATE (100.0%)
1800 Grant Street, 8th Floor
Denver, CO 80203, US**

72 Inventor/es:

**ZHANG, WEI y
TAYNTON, PHILIP**

74 Agente/Representante:

MILTENYI, Peter

ES 2 983 111 T3

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

DESCRIPCIÓN

Nuevos polímeros maleables reticulados covalentemente y métodos de uso

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere generalmente a polímeros maleables. La presente invención se refiere a un polímero unido a imina, que es un polímero en red con enlaces covalentes dinámicos, capaz de repetir al menos un ciclo de transición entre un estado no maleable y un estado maleable, y entre un estado maleable y un estado no maleable, tras la exposición a un intervalo de temperatura, un material compuesto que comprende el polímero unido a imina a y métodos para procesar y fabricar el material compuesto.

Antecedentes

15 Los polímeros con redes reticuladas covalentemente se denominan comúnmente termoestables. Los termoestables reciben este nombre porque no pueden fluir al calentarse y, por lo tanto, no pueden remodelarse ni reciclarse. Los polímeros en red convencionales, tales como termoestables, obtienen su forma a medida que se sintetizan. Después de tomar forma, no pueden reprocesarse ni reciclarse, véase Aklonis y MacKnight, Introduction to Polymer Viscoelasticity, 2.^a ed., Nueva York: Wiley, 1983.

20 A diferencia de los termoestables, los polímeros en red con enlaces covalentes dinámicos (ECD) permiten reacciones de intercambio de enlaces (RIE) que pueden alterar la topología de la red. En polímeros ECD, la estructura conectada covalentemente de la cadena macromolecular puede escindirse y luego volverse a conectar mediante reacciones de intercambio de enlaces (RIE). Estas actividades de reforma de enlaces covalentes dinámicos no cambian la topología ni las propiedades de la red, pero permiten la relajación de tensiones macroscópicas y la soldadura de materiales.

Los polímeros ECD que han sido sintetizados requieren la inclusión de catalizadores costosos (véase, por ejemplo, el documento WO2014086974A1 de Leibler *et al.*) y/o tienen RIE que son altamente activos en condiciones ambientales y, por lo tanto, no pueden reemplazar a la mayoría de los materiales termoestables.

30 **Sumario**

La invención se expone en el conjunto de reivindicaciones adjuntas. La presente invención se refiere a polímeros unidos por imina, también denominados en el presente documento polímeros de poliimina. En el presente documento se divulgan novedosas composiciones de polímeros ECD de poliimina que no requieren un catalizador y exhiben un comportamiento termoestable a temperatura ambiente. Los polímeros ECD de poliimina divulgados en el presente documento exhiben reprocesabilidad y reciclabilidad a temperatura elevada sin inclusión de catalizadores y además exhiben un activador de humedad muy singular para la relajación del estrés que puede modularse mediante la elección del monómero. Los polímeros ECD de poliimina divulgados en el presente documento son robustos, aunque remodelables.

También se divulgan en el presente documento métodos para fabricar y usar polímeros ECD de poliimina, así como materiales compuestos que incorporan polímeros ECD de poliimina. Estos polímeros y materiales compuestos son moldeables y remodelables como láminas termoplásticas. Además se divulgan métodos para el uso de los novedosos polímeros ECD de poliimina divulgados en el presente documento.

En un aspecto, se divulga un polímero de poliimina capaz de repetir al menos un ciclo de transición entre un estado no maleable y un estado maleable y entre un estado maleable y un estado no maleable tras la exposición a un intervalo de temperatura que tiene un intervalo de temperatura bajo que está por debajo de un temperatura de transición en donde dicho polímero exhibe velocidades de reacciones de enlaces covalentes que imparten un estado no maleable a dicho polímero y un intervalo de temperatura alto por encima de dicha temperatura de transición en donde dicho polímero exhibe velocidades de reacciones de enlaces covalentes que imparten un estado maleable a dicho polímero. En una realización, el polímero de poliimina es un vitrímero. En otra realización, el polímero de poliimina exhibe una reacción de enlace covalente que se selecciona entre una reacción de formación de imina, una reacción de intercambio de imina y una reacción de hidrólisis de imina. El polímero de poliimina tiene una temperatura de transición que es de 10 °C a 250 °C. En otro aspecto más, el polímero de poliimina tiene una temperatura de transición que es de aproximadamente 30 °C a 250 °C. En un aspecto, el polímero de poliimina tiene una temperatura de transición que es de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 100 °C. En otro aspecto, el polímero de poliimina tiene una temperatura de transición de aproximadamente 56 °C. En una realización, el polímero de poliimina exhibe un módulo de Young de entre aproximadamente 1,0 y aproximadamente 1,8 GPa. En otra realización, el polímero de poliimina exhibe un módulo de resistencia a la tracción de entre aproximadamente 40 y aproximadamente 58 MPa. En otra realización, el polímero de poliimina exhibe una temperatura de procesamiento de aproximadamente 80 °C. En una realización, el polímero de poliimina exhibe un módulo de Young de entre aproximadamente 1,0 y aproximadamente 1,8 GPa y un módulo de resistencia a la tracción de entre aproximadamente 40 y aproximadamente 58 MPa y una temperatura de procesamiento de aproximadamente 80 °C. En otra realización más, el polímero de poliimina tiene una relajación de la tensión que exhibe una dependencia de la temperatura similar a la de Arrhenius. En una realización,

el polímero de poliimina no contiene catalizador. En otra realización adicional, el polímero de poliimina es elastomérico y capaz de soportar deformaciones superiores al 150 % de alargamiento. En una realización, el polímero de poliimina es hidrófobo y muestra menos del 10 % de aumento de peso cuando se sumerge en una solución acuosa durante 24 horas. En una realización, el polímero de poliimina se sumerge en una solución acuosa que es agua. El polímero de poliimina tiene monómeros de dicarbonilo, monómeros de diamina y agentes reticuladores. En otro aspecto, el polímero de poliimina se prepara mediante condensación de al menos un monómero de dicarbonilo, al menos un monómero de diamina y al menos un agente reticulador. En un aspecto, el polímero de poliimina tiene al menos un agente reticulador que es un monómero carbonilo multivalente o un monómero amina multivalente. En un aspecto, el polímero de poliimina tiene al menos un monómero de dicarbonilo que tiene al menos un grupo aldehído aromático. En otro aspecto, el polímero de poliimina tiene un monómero de dicarbonilo que incluye glicoxal, malonaldehído, glutaraldehído, 2,3-tiofenodicarbaldehído, 2,5-tiofenodicarbaldehído, 3-formilfurfural, 5-formilfurfural, 2,6-piridinadicarboxaldehído, 3,6-piridinadicarboxaldehído, 3,5-piridinadicarboxaldehído, isoftaldehído, tereftaldehído, ftaldialdehído, fenilglicoxal, pirroledicarboxaldehído, 2,3-butanodiona, 2,4-pentanodiona, 4-ciclopenteno-1,3-diona, 1,3-ciclopentanodiona, 1,2-benzoquinona, 1,4-benzoquinona, ciclohexanodiona, 3,4-dihidroxi-3-ciclobuten-1,2-diona, 1,3-indadiona, nihidrina, 1,4-naftoquinona, 1,2-naftoquinona, diacetilbenceno, acenaftenoquinona y antraquinona. En una realización, el polímero de poliimina tiene al menos un monómero de diamina que tiene al menos un grupo amina alifática. En otra realización, el polímero de poliimina tiene al menos un monómero de diamina que incluye una hidrazina, etilendiamina, propilendiamina, 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano, 1,6-diaminohexano, 1,7-diaminoheptano, 1,8-diaminooctano, 1,9-diaminononano, 1,10-diaminodecano, fenilendiamina, fenilendimetilenamina, diaminociclohexano, diaminociclopentano, diaminociclobutano, diaminotiofeno, diaminopiridina, diaminopirrol, diaminofurano, diaminoimidazol, diaminooxazol, 3,6,9-trioxaundecan-1,11-diamina y dietilentriamina. En otra realización, el polímero de poliimina tiene al menos un monómero de amina multivalente que incluye trietilentetramina, 3-etilamino-1,5-diaminopentano, triaminobenceno y triaminociclohexano. En una realización, el polímero de poliimina incluye monómero carbonilo multivalente que comprende benceno-1,3,5-tricarboxaldehído, 2,4,6-trihidroxi-1,3,5-bencenotricarboxaldehído, hexacetociclohexano y 2-acetil-1,3-ciclohexanodiona. En una realización, el polímero de poliimina incluye al menos un monómero de dicarbonilo, al menos un monómero de diamina y al menos un agente reticulador se hacen reaccionar en cantidades tales que las relaciones de equivalentes molares para (i) grupos carbonilo del monómero de dicarbonilo, (ii) los grupos amina del monómero de diamina, y (iii) los grupos amina o los grupos carbonilo del agente reticulador varían de aproximadamente 1:0,99:0,01 a aproximadamente 1:0,01:0,99. En otra realización adicional, el polímero de poliimina tiene al menos un monómero de dicarbonilo, al menos un monómero de diamina y al menos un agente reticulador que se hacen reaccionar en cantidades tales que las relaciones de equivalentes molares para los grupos amino totales con respecto a los grupos carbonilo totales son aproximadamente 1:1. En otra realización, el polímero de poliimina incluye un monómero difuncional que incluye un grupo carbonilo y una amina primaria protegida en donde un monómero difuncional polimeriza tras la desprotección de una amina primaria protegida. En una realización, el polímero de poliimina incluye un agente reticulador. En otra realización, el polímero de poliimina incluye un agente reticulador que tiene un monómero carbonilo multivalente o un monómero de amina multivalente. En una realización, el polímero de poliimina incluye un monómero difuncional que incluye un grupo carbonilo protegido y una amina primaria en donde el monómero difuncional polimeriza tras la desprotección del grupo carbonilo protegido. En una realización, el polímero de poliimina incluye un agente reticulador. En otra realización adicional, el polímero de poliimina tiene un agente de reticulación que incluye un monómero de carbonilo multivalente o un monómero de amina multivalente.

También se describe en el presente documento, pero sin formar parte de la invención reivindicada, es un polímero de poliimina capaz de repetir al menos un ciclo de transición entre un estado no maleable y un estado maleable y entre un estado maleable y un estado no maleable tras la exposición a un rango de humedad relativa tiene un intervalo de humedad bajo que está por debajo un punto de humedad relativa de transición en donde dicho polímero exhibe velocidades de reacciones de enlaces covalentes que imparten un estado no maleable al polímero; y un intervalo de humedad alto por encima de dicho punto de humedad relativa de transición en donde dicho polímero exhibe velocidades de reacciones de enlaces covalentes que imparten un estado maleable al polímero. En un aspecto de la divulgación, el polímero de poliimina es un vítrmero. En otro aspecto de la divulgación, el polímero de poliimina tiene una reacción de enlace covalente y se selecciona entre una reacción de formación de imina, una reacción de intercambio de imina y una reacción de hidrólisis de imina. En otro aspecto de la divulgación, el polímero de poliimina tiene un punto de humedad relativa de transición que es de aproximadamente 50 a aproximadamente 90 por ciento de humedad relativa. En otro aspecto más de la divulgación, el polímero de poliimina tiene un punto de humedad relativa de transición que es de aproximadamente 70 a aproximadamente 90 por ciento de humedad relativa. En un aspecto de la divulgación, el polímero de poliimina tiene un intervalo de humedad alto causado por la inmersión en una solución acuosa. En un aspecto de la divulgación, el polímero de poliimina tiene un intervalo de humedad alto que es causado por la inmersión en una solución acuosa que es agua. En un aspecto de la divulgación, el polímero de poliimina tiene un estado no maleable del polímero que exhibe un módulo de Young de entre aproximadamente 1,0 y aproximadamente 1,8 GPa. En un aspecto de la divulgación, el polímero de poliimina tiene un estado no maleable del polímero que exhibe un módulo de resistencia a la tracción de entre aproximadamente 40 y aproximadamente 58 MPa. En otro aspecto de la divulgación, el polímero de poliimina exhibe un módulo de Young de entre aproximadamente 1,0 y aproximadamente 1,8 GPa y un módulo de resistencia a la tracción de entre aproximadamente 40 y aproximadamente 58 MPa y una temperatura de procesamiento de aproximadamente 80 °C. En un aspecto de la divulgación, el polímero de poliimina tiene una relajación de la tensión del estado no maleable del polímero de poliimina que exhibe una dependencia de la temperatura similar a la de Arrhenius. En un aspecto de la divulgación, el polímero

de poliimina no contiene catalizador. En un aspecto de la divulgación, el polímero de poliimina contiene monómeros de dicarbonilo, monómeros de diamina y agentes reticuladores. En un aspecto de la divulgación, el polímero de poliimina se prepara mediante condensación de al menos un monómero de dicarbonilo, al menos un monómero de diamina y al menos un agente reticulador. En un aspecto de la divulgación, el polímero de poliimina contiene al menos un monómero de dicarbonilo y al menos un monómero de diamina, y el al menos un agente reticulador se hace reaccionar en cantidades tales que las relaciones de equivalentes molares para (i) grupos carbonilo del monómero de dicarbonilo, (ii) los grupos amina del monómero de diamina, y (iii) los grupos amina o los grupos carbonilo del agente reticulador varían de aproximadamente 1:0,99:0,01 a aproximadamente 1:0,01:0,99. En otro aspecto de la divulgación, el polímero de poliimina contiene al menos un monómero de dicarbonilo y el al menos un monómero de diamina y el al menos un agente de reticulación se hacen reaccionar en cantidades tales que las relaciones de equivalentes molares para los grupos amino totales con respecto a los grupos carbonilo totales son aproximadamente 1:1.

En un aspecto, un polímero de poliimina capaz de repetir al menos un ciclo de transición entre un estado no maleable y un estado maleable y entre un estado maleable y un estado no maleable tras la exposición a un intervalo de temperatura incluye un intervalo de temperatura bajo que está por debajo de una temperatura de transición en donde el polímero exhibe velocidades de reacciones de enlaces covalentes que imparten un estado no maleable al polímero, e incluye un intervalo de temperatura alto por encima de la temperatura de transición en donde dicho polímero exhibe velocidades de reacciones de enlaces covalentes que imparten un estado maleable al polímero, y en donde el polímero de poliimina comprende un aditivo metálico, y en donde el aditivo metálico da como resultado un aumento en la temperatura de transición con respecto al polímero de poliimina sin el aditivo metálico. En una realización, el polímero de poliimina es un vitrímero. En otra realización, la reacción de enlace covalente se selecciona entre una reacción de formación de imina, una reacción de intercambio de imina y una reacción de hidrólisis de imina. El polímero de poliimina incluye una temperatura de transición que es de 10 °C a 250 °C. En otra realización, el polímero de poliimina incluye una temperatura de transición que es de aproximadamente 30 °C a 250 °C. En otra realización más, el polímero de poliimina incluye una temperatura de transición que es de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 100 °C. En una realización, el polímero de poliimina tiene una temperatura de transición de aproximadamente 80 °C. En otra realización, el polímero de poliimina incluye un aditivo metálico que se selecciona entre el grupo de escandio y cobre.

En un aspecto, un material compuesto que incluye un aglutinante de polímero de poliimina y una carga capaz de repetir al menos un ciclo de transición entre un estado no maleable y un estado maleable y entre un estado maleable y un estado no maleable tras la exposición a un intervalo de temperatura incluye un intervalo de temperatura bajo que está por debajo de un temperatura de transición en donde el polímero exhibe velocidades de reacciones de enlaces covalentes que imparten un estado no maleable al polímero y un intervalo de temperatura alto por encima de la temperatura de transición en donde el polímero exhibe velocidades de reacciones de enlaces covalentes que imparten un estado maleable al polímero. En una realización, el material compuesto incluye una relación entre el aglutinante y la carga que oscila entre aproximadamente 9:1 y aproximadamente 1:9. En otra realización adicional, el material compuesto incluye fibra de carbono, fibra de vidrio, kevlar, polietileno de peso molecular ultraalto y nanotubos de carbono. En otra realización, un método de procesamiento del material compuesto incluye, a.) poner en contacto el material compuesto con un líquido que incluye al menos una molécula que tiene un resto de amina primaria; y b.) permitir que el material compuesto se disuelva sustancialmente en el líquido de la etapa a.); y c.) separar una solución polimérica de un material de carga fibroso o no fibroso. En otra realización, un método de reciclaje del material compuesto incluye: a.) poner en contacto el material compuesto con un líquido que incluye al menos una molécula con un resto de amina primaria; y b.) permitir que el material compuesto se disuelva sustancialmente en el líquido de la etapa a.); y c.) separar una solución polimérica de un material de relleno fibroso o no fibroso; y d.) usar la solución polimérica de la etapa c.) para preparar polímeros de poliimina; y e.) usar materiales de carga de la etapa c.) para preparar materiales compuestos.

También se describe en el presente documento, pero sin formar parte de la invención reivindicada, es un material compuesto que incluye un aglutinante de polímero de poliimina y una carga capaz de repetir al menos un ciclo de transición entre un estado no maleable y un estado maleable y entre un estado maleable y un estado no maleable tras la exposición a un intervalo de humedad relativa incluye un intervalo de humedad bajo que está por debajo de un punto de humedad relativa de transición en donde el polímero exhibe velocidades de reacciones de enlaces covalentes que imparten un estado no maleable al polímero; y un intervalo de humedad alto por encima del punto de humedad relativa de transición en donde el polímero exhibe velocidades de reacciones de enlaces covalentes que imparten un estado maleable al polímero. En un aspecto de la divulgación, el material compuesto tiene una relación entre el aglutinante y la carga que es de aproximadamente 9:1 a aproximadamente 1:9. En otro aspecto de la divulgación, el material compuesto incluye fibra de carbono, fibra de vidrio, kevlar, polietileno de peso molecular ultraalto y nanotubos de carbono. En otro aspecto más de la divulgación, un método de procesamiento del material compuesto incluye: a.) poner en contacto el material compuesto con un líquido que comprende al menos una molécula que tiene un resto de amina primaria; y b.) permitir que el material compuesto se disuelva sustancialmente en el líquido de la etapa a.); y c.) separar una solución polimérica de un material de carga fibroso o no fibroso. En otro aspecto más de la divulgación, un método de reciclaje del material compuesto incluye: a.) poner en contacto el material compuesto con un líquido que incluye al menos una molécula con un resto de amina primaria; y b.) permitir que el material compuesto se disuelva sustancialmente en el líquido de la etapa a.); y c.) separar una solución polimérica de un material de relleno fibroso o no fibroso; y d.) usar la solución polimérica de la etapa c.) para preparar polímeros de poliimina; y e.) usar materiales de carga de la etapa c.) para preparar materiales compuestos.

En un aspecto, un método para fabricar el material compuesto incluye: a.) combinar al menos una capa de polímero de poliimina entre al menos dos capas de compuesto; y b.) calentar dichas capas y capas combinadas de la etapa a.) a una temperatura superior a dicha temperatura de transición; y c.) presionar las capas y capas combinadas calentadas de la etapa b.) en un molde; y d.) permitir que las capas y capas combinadas calentadas de la etapa c.) se enfríen a una temperatura por debajo de la temperatura de transición. En una realización, el material compuesto es una ortesis.

También se describe en el presente documento, pero sin formar parte de la invención reivindicada, un método para fabricar un material compuesto que incluye: a.) combinar al menos una capa de polímero de poliimina entre al menos dos capas de compuesto; y b.) humedecer las capas combinadas y las capas de la etapa a.) hasta un intervalo de humedad alto por encima de dicho punto de humedad relativa de transición; y c.) presionar las capas combinadas y capas de la etapa b.) en un molde; y d.) permitir que las capas combinadas y capas de la etapa c.) se sequen hasta un intervalo de humedad bajo por debajo de dicho punto de humedad relativa de transición. En un aspecto de la divulgación, el material compuesto es una ortesis.

En otro aspecto, un polímero de poliimina capaz de repetir al menos un ciclo de transición entre un estado no maleable y un estado maleable y entre un estado maleable y un estado no maleable tras la exposición a un intervalo de temperatura incluye un intervalo de temperatura bajo que está por debajo de una temperatura de transición en donde el polímero exhibe velocidades de reacciones de enlaces covalentes que imparten un estado no maleable a dicho polímero; y también incluye un intervalo de temperatura alto por encima de la temperatura de transición en donde el polímero exhibe velocidades de reacciones de enlaces covalentes que imparten un estado maleable al polímero; y en donde el polímero de poliimina es capaz de autorrepararse en el intervalo de temperatura bajo.

En un aspecto de la divulgación que no forma parte de la invención reivindicada, un polímero de poliimina capaz de repetir al menos un ciclo de transición entre un estado no maleable y un estado maleable y entre un estado maleable y un estado no maleable tras la exposición a un intervalo de humedad relativa incluye un intervalo de humedad bajo que está por debajo de un punto de humedad relativa de transición en donde el polímero exhibe velocidades de reacciones de enlaces covalentes que imparten un estado no maleable al polímero; y un intervalo de humedad alto por encima del punto de humedad relativa de transición en donde el polímero exhibe velocidades de reacciones de enlaces covalentes que imparten un estado maleable al polímero; y en donde el polímero de poliimina es capaz de autorrepararse en dicho intervalo de humedad bajo.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra un esquema de reacción general con dialdehído, diamina y triaminas se combinan para formar polímeros de poliimina.

La figura 2 muestra varios dialdehídos, diaminas y reticuladores utilizados para fabricar polímeros de poliimina.

La figura 3 representa curvas de relajación de tensiones de un polímero de poliimina a diversas temperaturas durante un período de tiempo de 30 minutos.

La figura 4 representa la curva maestra de superposición de temperatura-tiempo derivada de los datos utilizados para crear las curvas como se representa en la figura 3

La figura 5 representa un gráfico del factor de cambio frente a la temperatura para un experimento de superposición de temperatura-tiempo. La línea se deriva de los datos de temperatura de referencia de 80 °C utilizados para crear las curvas como se muestra en la figura 3

La figura 6 representa los resultados de un experimento de calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry, DSC) para determinar la T_g de un polímero de poliimina.

La figura 7 representa el espectro infrarrojos de poliimina en el que hay un tramo C=N prominente a 1.643 cm^{-1} y el tramo C=O a 1.695 cm^{-1} aparece como un pico menor.

La figura 8 representa una prueba mecánica de tensión frente a la deformación de una muestra de película de poliimina de ejemplo.

La figura 9 representa los espectros de RMN de ^1H de una muestra de 35 °C a lo largo del tiempo y rastrea el crecimiento del pico de metileno ab del compuesto ab representado en el Esquema 7.

La figura 10 es un gráfico de la relación de concentraciones de $\frac{[ab]}{([aa] + [bb])}$ representada en el Esquema 7 medida por la integración de los picos de metileno de cada especie como se representa en la figura 16.

La figura 11 representa una representación esquemática de una composición de poliimina que pasa de un polvo a estar en un molde de aluminio que se usa para prensar en caliente el polvo de poliimina en un disco sólido presionando

el polvo de poliimina durante 45 minutos a 80 °C bajo 90 kPa de presión.

La figura 12 representa una caracterización tensión-deformación de cuatro generaciones de discos de poliimina posteriores formados a partir del reciclaje de la composición de poliimina inicial mediante las condiciones descritas en la figura 11 a medida que el disco de poliimina se recicla moléndolo hasta convertirlo en polvo y repitiendo el prensado térmico para formar una próxima generación de discos de poliimina.

La figura 13 representa polvo de poliimina en un molde de aluminio y discos de polímero formados presionando polvo húmedo a 90 kPa a temperatura ambiente durante 24 horas, presando con calor el polvo seco a 80 °C a 90 kPa durante 40 minutos, así como formando un disco frágil de polvo comprimido de poliimina presionando el polvo de poliimina a 90 kPa durante 96 horas a temperatura ambiente.

La figura 14 representa una película de poliimina sólida que estaba seca, dura y vidriosa, luego se sumergió en agua corriente durante 3 horas, después de lo cual la muestra de película húmeda se estiró sobre un molde redondo hecho de pelota de ping pong. Después de 24 horas en una bolsa de plástico con cierre y agente secante, se obtuvo una muestra de película de forma redondeada que era igualmente dura y vítrea que la muestra seca inicial. Como se representa en la figura 14, la capacidad del polímero para conservar su nueva forma se demostró aplicando una presión superior a 190 g sin deformación sustancial del sólido.

La figura 15 representa un cambio en la masa de un polímero de poliimina de ejemplo a lo largo del tiempo cuando se sumerge en agua y cuando se retira a un ambiente seco.

La figura 16 representa el comportamiento característico de tensión-deformación de un polímero de poliimina de ejemplo a varios niveles de humedad relativa (Relative Humidity, RH), incluida la curva de tensión-deformación del polímero de poliimina después de 12 horas de inmersión en agua.

La figura 17 representa el módulo de relajación de una muestra de poliimina saturada de agua. La medición se realizó bajo el agua. Para una comparación, los resultados se representaron con los datos de tensión-relajación a 127,5 °C de un estudio TTSP. La presencia de agua permitió una relajación más eficiente que la condición de calor más extrema estudiada.

La figura 18 representa la RMN¹³C de estado sólido de giro de ángulo mágico de ejemplo de polvo de poliimina seco y polvo de poliimina húmedo, demostrando una hidrólisis estructuralmente insignificante del polvo de poliimina húmedo en comparación con el polvo de poliimina seco.

La figura 19 representa una serie de componentes de monómero de diamina hidrófobos e hidrófilos usados para fabricar una serie de polímeros de poliimina respectivos. La figura 19 también representa el porcentaje de hinchamiento después de empapar en agua durante 24 horas y una prueba de tracción de los respectivos polímeros.

La figura 20 representa las características del módulo de relajación de un polímero de poliimina que incorpora un monomérico de diamina hidrofóbica en condiciones secas y después de empapararlo en agua durante 20 horas.

La figura 21 representa mediciones de tensión de una serie de polímeros de poliimina que contienen niveles crecientes de triflato de escandio.

La figura 22 representa mediciones de tensión de una serie de polímeros de poliimina que contienen niveles crecientes de cloruro de cobre.

La figura 23 representa una imagen de una lámina plana de un compuesto de fibra de carbono impregnada con una resina de poliimina "hidrófila 2".

La figura 24 representa una imagen de un material compuesto de fibra de carbono tejido de sarga que contiene una resina de poliimina "hidrófila 2". El compuesto tiene aproximadamente 50:50 en peso entre la fibra y la resina. La forma redondeada fue termoconformada a partir de una lámina plana.

La figura 25 representa una representación de un método para hacer una estructura 3D a partir de una lámina plana de 1 capa de material compuesto que contiene una resina de poliimina, haciendo ranuras y superposiciones unidas en la lámina compuesta plana de 1 capa y luego termomoldeando en la estructura 3D.

La figura 26 representa una representación esquemática de un ciclo de reciclaje de un compuesto de poliimina de 1 capa mediante la despolimerización de poliimina usando un exceso de monómero de diamina (líquido).

Descripción detallada

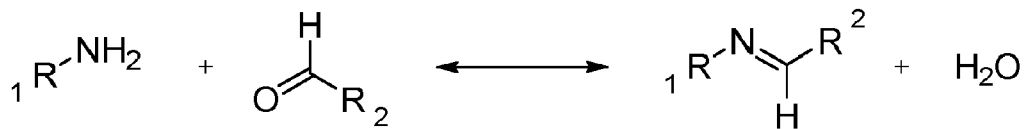
En el presente documento se divulgan novedosas composiciones de polímeros ECD de poliimina que no requieren un catalizador y exhiben un comportamiento similar al termoestable a temperatura ambiente.

El polímero unido a imina, también denominado en el presente documento polímero de poliimina, es un sistema robusto para el desarrollo de redes covalentes dinámicas. Una imina (también conocida como base de Schiff) es un doble enlace carbono-nitrógeno formado típicamente por una reacción de condensación entre una amina primaria y un aldehído o una cetona. Dado que la condensación de imina simplemente requiere una amina y un aldehído o cetona, existe una amplia variedad de monómeros adecuados que están disponibles comercialmente. Asimismo, aunque se ha demostrado que la condensación y el intercambio de imina son catalizados por catalizadores ácidos de Brønsted y Lewis, las reacciones tienen lugar a velocidades razonables a temperaturas elevadas incluso en ausencia de un catalizador. Por lo tanto, las poliiminas divulgadas en el presente documento se pueden usar para crear simples, fácilmente accesibles y poco costosas redes de polímeros maleables útiles para el desarrollo de materiales poliméricos funcionales reprocesables en diversas aplicaciones industriales y ambientales importantes, tales como polímeros autorreparables, adhesivos de estado sólido, equipo de protección moldeable personalizado, dispositivos ortopédicos moldeables personalizados, polímeros inteligentes sensibles a la humedad, revestimientos resistentes a la corrosión, entre otras aplicaciones.

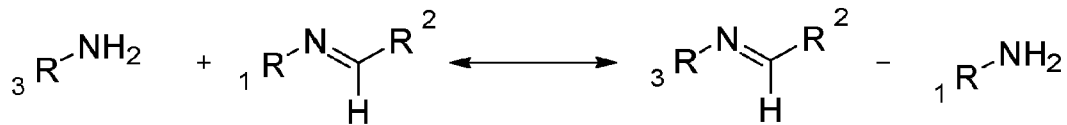
Los ejemplos no limitantes de reacciones de imina utilizadas para fabricar polímeros de imina divulgados en el presente documento incluyen formación de iminas, intercambio de iminas, hidrólisis de iminas y reducción de iminas como se representa en el Esquema 1 de la siguiente manera:

Esquema 1:

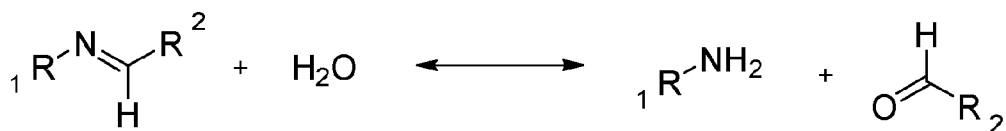
Formación de iminas:



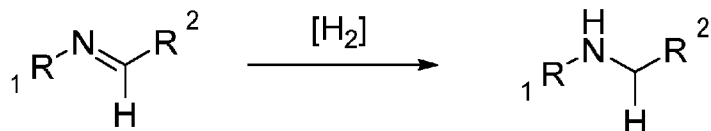
Intercambio de iminas:



Hidrólisis de iminas:



Reducción de iminas:



Sin pretender quedar limitado a teoría alguna, los mecanismos de relajación de la tensión pueden explicarse según la siguiente teoría. A un nivel de cadena única, cuando ocurre RIE, la carga en la cadena cargada original se transferirá a una cadena descargada recién conectada, por lo tanto, la fuerza general disminuye.

La reacción de intercambio de imina utilizada en el presente documento es capaz de relajar la tensión dentro de los polímeros a temperaturas elevadas fácilmente obtenibles sin un catalizador. Un material maleable libre de catalizador tiene la ventaja de la simplicidad, menor toxicidad y menor precio de fabricación. En una realización, la capacidad de ajuste de la cinética de intercambio de enlaces y otras propiedades de los polímeros divulgados en el presente documento se logra mediante la elección del monómero. Por tanto, considerando la amplia variedad de monómeros disponibles comercialmente, es posible una enorme variedad de propiedades. En una realización, un catalizador y/o metal añadido pueden proporcionar una capacidad adicional de las propiedades de los polímeros.

Definiciones

- 5 A menos que se defina de otro modo, todos los términos técnicos y científicos utilizados en el presente documento tienen, en general, el mismo significado que el entendido habitualmente por un experto en la materia a la que pertenece la presente divulgación. En general, la nomenclatura utilizada en el presente documento y los procedimientos de laboratorio en química orgánica y química de polímeros son aquellos bien conocidos y comúnmente empleados en la técnica.
- 10 Como se utiliza en el presente documento, los artículos "un" y "uno/una" se refieren a uno o más de uno (es decir, a al menos uno) del objeto gramatical del artículo. A modo de ejemplo, "un elemento" significa un elemento o más de un elemento.
- 15 Como se utiliza en el presente documento, los expertos en la técnica entenderán que el término "aproximadamente" variará en cierta medida en el contexto en el que se use. Como se usa en el presente documento, cuando se hace referencia a un valor medible tal como una cantidad, una duración temporal y similares, el término "aproximadamente" pretende abarcar variaciones de $\pm 20\%$ o $\pm 10\%$, más preferentemente $\pm 5\%$, incluso más preferentemente $\pm 1\%$, y aún más preferentemente $\pm 0,1\%$ del valor especificado, ya que dichas variaciones son apropiadas para realizar los métodos divulgados.
- 20 Como se utiliza en el presente documento, el término "rígido" en relación con un material se refiere a un material que no puede (re)formarse y/o (re)moldearse sin sufrir daños o lesiones físicas importantes. En una realización, el término "rígido" es sinónimo de un material cuyo módulo de Young es superior a aproximadamente 1.
- 25 Como se utiliza en el presente documento, la expresión "forma seca" en relación con un material se refiere a un material del que se han eliminado disolventes extraños (tal como agua). En algunas realizaciones, un material en forma seca está sustancialmente libre de todo disolvente no unido (tal como disolvente absorbido o adsorbido) en el mismo. En otras realizaciones, un material en forma seca todavía comprende disolvente que está estrechamente unido al material y sólo puede eliminarse mediante métodos físicos o químicos que desnaturalizan o dañan el material.
- 30 Incluso en otras realizaciones, cuando un material entra en contacto con un líquido y absorbe o adsorbe una porción del líquido, se considera que el material está en forma seca cuando el líquido absorbido o adsorbido se elimina en la medida en que el material tiene sustancialmente el mismo peso que antes de entrar en contacto con el líquido. Un material puede secarse mediante métodos físicos (tales como calentamiento, exposición al vacío o exposición al flujo de gas) y/o métodos químicos (tales como reacciones químicas que consumen disolvente).
- 35 Como se utiliza en el presente documento, la expresión "temperatura elevada" se refiere a una temperatura que es superior a la temperatura ambiente. En una realización, la temperatura elevada es de aproximadamente 20-25 °C por encima de la temperatura ambiente. En otra realización, la temperatura elevada es de aproximadamente 20-40 °C por encima de la temperatura ambiente. En una realización, la temperatura elevada es de aproximadamente 20-50 °C por encima de la temperatura ambiente. En otra realización adicional, la temperatura elevada es de 5 °C, 10 °C, 15 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C, 40 °C, 45 °C, 50 °C, 55 °C o 60 °C por encima de la temperatura ambiente. En otra realización, la temperatura elevada es cualquier temperatura por encima de la temperatura ambiente hasta aproximadamente 60 °C por encima de la temperatura ambiente. En otra realización adicional, la temperatura elevada es cualquier temperatura por encima de la temperatura ambiente hasta aproximadamente 100 °C por encima de la temperatura ambiente.
- 45 Como se utiliza en el presente documento, el término "monómero" se refiere a cualquier compuesto químico pequeño de cualquier peso molecular.
- 50 Como se utiliza en el presente documento, el término "polímero" se refiere a una molécula compuesta por unidades estructurales repetidas (monómeros) conectadas normalmente por enlaces químicos covalentes. También se pretende que el término "polímero" incluya los términos copolímero y oligómeros. En una realización, un polímero comprende una estructura (es decir, la conectividad química que define la cadena central del polímero, incluidos enlaces químicos entre las diversas unidades monoméricas polimerizadas) y una cadena lateral (es decir, la conectividad química que se extiende más allá de la estructura).
- 55 Como se utiliza en el presente documento, el término "polimerización" o "reticulación" se refiere a al menos una reacción que consume al menos un grupo funcional en una molécula monomérica (o monómero), molécula oligomérica (u oligómero) o molécula polimérica (o polímero), para crear al menos un enlace químico entre al menos dos moléculas distintas (por ejemplo, enlace intermolecular), al menos un enlace químico dentro de la misma molécula (por ejemplo, enlace intramolecular), o cualquier combinación de los mismos. Una reacción de polimerización o reticulación puede consumir entre aproximadamente el 0 % y aproximadamente el 100 % de al menos un grupo funcional disponible en el sistema. En una realización, la polimerización o reticulación de al menos un grupo funcional da como resultado aproximadamente el 100 % del consumo de al menos un grupo funcional. En otra realización, la polimerización o reticulación de al menos un grupo funcional da como resultado menos de aproximadamente el 100 % del consumo de al menos un grupo funcional.
- 60
- 65

Como se utiliza en el presente documento, el término "no maleable" en relación con un estado de la materia se refiere a un estado o condición de un material en donde, cuando se mantiene bajo una tensión constante a una temperatura constante, menos del 90 % de las tensiones dentro del material se relajan en 72 horas. Asimismo, la expresión "no maleable" en relación con un material se refiere a un material que no muestra un comportamiento maleable a cualquier temperatura a la que el material sea estable, es decir, que no se quema ni se descompone.

Como se utiliza en el presente documento, el término "maleable" en relación con un estado de la materia se refiere a un estado o condición de un material en donde, cuando se mantiene bajo una tensión constante a una temperatura constante, al menos el 90 % de las tensiones del material se relajan en 72 horas. Asimismo, el término "maleable" en relación con un material se refiere a un material que puede volverse maleable cuando se calienta por encima de su temperatura de transición vítrea.

Como se utiliza en el presente documento, la expresión "temperatura de transición vítrea", indicada como "T_v" se refiere a la temperatura a la que un material puede pasar del estado "no maleable" al estado "maleable".

Como se utiliza en el presente documento, el término "vitrimero" se utiliza para describir un polímero (tal como un plástico o una resina, por ejemplo) que consiste en redes covalentes moleculares, que puede cambiar su topología mediante reacciones de intercambio de enlaces activadas térmicamente. A mayor temperatura, los vitrimeros pueden fluir como líquidos viscoelásticos, a bajas temperaturas las reacciones de intercambio de enlaces son lo suficientemente lentas como para que el vitrimero se comporte como un termoestable. En una realización, la temperatura a la que se produce una transición entre un vitrimero que se comporta como un termoestable y un líquido viscoelástico se denomina temperatura de transición vítrea (T_v).

Tal como se utiliza en el presente documento, y en un sentido no limitativo, el término "reacción de intercambio de enlaces" también denominado por sus siglas como "RIE", y significa que la topología de red de un polímero puede reordenarse debido al intercambio interno de enlaces entre varios monómeros en un polímero a alta temperatura y que la reorganización se detiene sustancialmente (se congela) a una temperatura más baja. En una realización, en polímeros que exhiben RIE, la viscosidad del polímero cambia gradualmente en función de la temperatura siguiendo una relación de la ley de Arrhenius y durante la reordenación se mantiene la integridad de la red del polímero. En una realización, en un polímero que exhibe RIE, dado que no se introducen monómeros adicionales ni reacciones de terminación en el sistema, el número de enlaces y la funcionalidad promedio de las cadenas poliméricas no cambian. En una realización, en los polímeros divulgados en el presente documento, la RIE inducida térmicamente puede liberar la tensión interna de un polímero y permitir que se remodelen, se suelden, se autorreparen y reprocesen en una nueva forma. En una realización, las reacciones de intercambio de enlaces incluyen reacciones de intercambio de enlaces covalentes.

Tal como se utiliza en el presente documento, y de forma no limitativa, el término "topología" se refiere a propiedades espaciales preservadas en condiciones de estiramiento sin desgarro.

Como se utiliza en el presente documento, la expresión "material viscoelástico" es un material que presenta al menos las siguientes propiedades; la histéresis se ve en una curva de tensión-deformación, se produce relajación del estrés; y se produce fluencia.

Como se utiliza en el presente documento, el término "curable" aplicado a un material se refiere a un material que comprende al menos un grupo funcional que puede sufrir polimerización. El material curable puede ser no polimerizado (es decir, material no curado), o puede someterse a condiciones de polimerización (tales como reactivos químicos o condiciones físicas) que inducen la polimerización de al menos una fracción de al menos un grupo funcional polimerizable (es decir, material parcial o totalmente curado). En una realización, la polimerización o reticulación del material curable da como resultado aproximadamente el 100 % de consumo de al menos un grupo funcional (es decir, completamente curado). En otra realización, la polimerización o reticulación del material curable da como resultado menos de aproximadamente el 100 % de consumo de al menos un grupo funcional (es decir, parcialmente curado).

Como se utiliza en el presente documento, la expresión "condición de reacción" se refiere a un tratamiento físico, reactivo químico o combinación de los mismos, que se requiere u opcionalmente se requiere para promover una reacción. Ejemplos no limitantes de condiciones de reacción son radiación electromagnética, calor, un catalizador, un reactivo químico (tal como, aunque sin limitación, un ácido, base, electrófilo o nucleófilo) y un tampón

Como se utiliza en el presente documento, el término "reactivo" aplicado a los grupos amina o carbonilo indica que estos grupos, cuando se someten a las condiciones adecuadas, pueden participar en la reacción en cuestión.

Como se utiliza en el presente documento, la expresión "monómero de carbonilo" corresponde a un compuesto que comprende al menos un grupo aldehído [-C(=O)H] y/o al menos un grupo cetona [R-C(=O)-R], en donde cada R es independientemente alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, alquinilo, cicloalquinilo, arilo, heteroarilo o heterociclilo], o un oligómero reactivo o polímero o prepolímero reactivo que tiene al menos un grupo aldehído y/o cetona. Los monómeros de carbonilo adecuados tienen uno o, preferentemente, más grupos aldehído y/o cetona y

pueden tener cualquier peso molecular. En algunas realizaciones, el monómero de carbonilo comprende dos grupos aldehído o dos grupos ceto. En otras realizaciones, el monómero de carbonilo comprende tres, cuatro o más grupos aldehído y/o cetona. Como se utiliza en el presente documento, un "monómero de carbonilo multivalente" se refiere a un monómero de carbonilo que comprende tres o más grupos aldehído y/o cetona.

5 Como se utiliza en el presente documento, la expresión "grupo carbonilo alifático" en relación con una molécula se refiere a una molécula que comprende un grupo aldehído y/o cetona que está directamente unido a un grupo alifático. En algunas realizaciones, el monómero de carbonilo comprende dos grupos aldehído y/o cetona alifáticos. En otras realizaciones, el monómero de carbonilo comprende dos o más grupos aldehído y/o cetona alifáticos. Incluso en otras realizaciones, el monómero de carbonilo comprende tres o más grupos aldehído y/o cetona alifáticos.

15 Los ejemplos de monómeros de carbonilo contemplados en la divulgación incluyen, pero sin limitación, dialdehídos (tales como, aunque sin limitación, glioxal, malonaldehído, glutaraldehído, 2,3-tiofenodicarbaldehído, 2,5-tiofenodicarbaldehído, 3-formilfurfural, 5-formilfurfural, 2,6-piridinadicarboxaldehído, 3,6-piridinadicarboxaldehído, 3,5-piridinadicarboxaldehído, isoftaldehído, tereftaldehído [tal como 1,4-tereftaldehído (p-ftaldehído)], ftaldehído, fenilglioxal y pirroledicarboxaldehído), dicetonas (tales como, aunque sin limitación, 2,3-butanodiona, 2,4-pentanodiona, 4-ciclopenteno-1,3-diona, 1,3-ciclopentanodiona, 1,2-benzoquinona, 1,4-benzoquinona, ciclohexanodiona, 3,4-dihidroxi-3-ciclobuten-1,2-diona, 1,3-indadiona, ninhidrina, 1,4-naftoquinona, 1,2-naftoquinona, diacetilbenceno, acenafenoquinona, antraquinona y bencilo), aldehídos multivalentes (tales como, aunque sin limitación, benceno-1,3,5-tricarboxaldehído, 2,4,6-trihidroxi-1,3,5-bencenotricarboxaldehído), cetonas multivalentes (tales como, aunque sin limitación, hexacetociclohexano y 2-acetil-1,3-ciclohexanodiona), monómeros que comprenden al menos una amina primaria y al menos un grupo carbonilo (tales como aminoacetofenona, 4-etilaminoacetofenona, 4-aminobenzaldehído o 4-aminometilbenzaldehído).

25 Como se utiliza en el presente documento, la expresión "monómero de amina" corresponde a un compuesto que comprende al menos un grupo amina primaria [-NH₂], o un oligómero reactivo o polímero o prepolímero reactivo que tiene al menos un grupo amina primaria. Los monómeros de amina adecuados tienen uno o preferentemente más grupos amina primaria y pueden tener cualquier peso molecular. En algunas realizaciones, el monómero de amina comprende dos grupos de amina primaria. En otras realizaciones, el monómero de amina comprende tres, cuatro o más grupos de amina primaria.

Como se utiliza en el presente documento, un "monómero de amina multivalente" se refiere a un monómero de amina que comprende tres o más grupos de amina primaria.

35 Como se utiliza en el presente documento, la expresión "grupo de amina alifática" en relación con una molécula se refiere a una molécula que comprende un grupo de amina primaria que está directamente unido a un grupo alifático. En algunas realizaciones, el monómero de amina comprende dos grupos de amina primaria alifática. En otras realizaciones, el monómero de amina comprende dos o más grupos de amina primaria alifática.

40 Incluso en otras realizaciones, el monómero de amina comprende tres o más grupos de amina primaria alifática.

45 Los ejemplos de monómeros de amina contemplados en la divulgación incluyen, pero sin limitación, diaminas (tales como, aunque sin limitación, hidrazina, etilendiamina, propilendiamina, 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano, 1,6-diaminohexano, 1,7-diaminoheptano, 1,8-diaminooctano, 1,9-diaminononano, 1,10-diaminododecano, 1,12-diaminododecano, 3,3'-diamino-N-metil-dipropilamina, fenilendiamina, fenilendimetilnamina, diaminociclohexano, diaminociclopentano, diaminociclobutano, diaminotiofeno, diaminopiridina, diaminopirrol, diaminofurano, diaminoimidazol, diaminooxazol, 3,6,9-trioxaundecan-1,11-diamina y dietilentriamina) aminas multivalentes (tales como, aunque sin limitación, tris(2aminoetil)amina, 3-etilamino-1,5-diaminopentano, triaminobenceno y triaminociclohexano), y monómeros que comprenden al menos una amina primaria y al menos un grupo carbonilo (tales como aminoacetofenona, 4-etilaminoacetofenona, 4-aminobenzaldehído o 4-aminometilbenzaldehído).

55 El término "alifático" o "grupo alifático" como se usa en el presente documento significa una cadena hidrocarbonada de cadena lineal o ramificada que está completamente saturada o que contiene una o más unidades de insaturación, o un hidrocarburo monocíclico o bicíclico que está completamente saturado o que contiene una o más unidades de insaturación, pero que no es aromático (también denominado en el presente documento "carbociclo" o "cicloalquilo"), que tiene un único punto de unión al resto de la molécula en donde cualquier anillo individual en dicho sistema de anillos bicíclico tiene de 3-7 miembros. Por ejemplo, los grupos alifáticos adecuados incluyen, pero sin limitación, grupos alquilo, alquenido, alquínilo lineales o ramificados e híbridos de los mismos tales como (cicloalquil)alquilo, (cicloalquenil)alquilo o (cicloalquil)alquenido.

60 Los términos "alquilo" y "alcoxi", usados solos o como parte de un resto más grande incluyen cadenas de carbono tanto lineales como ramificadas. Los términos "alquenido" y "alquínilo" usados solos o como parte de un resto mayor incluirán cadenas de carbono tanto lineales como ramificadas.

65 El término "heteroátomo" significa nitrógeno, oxígeno o azufre e incluye cualquier forma oxidada de nitrógeno y azufre, y la forma cuaternizada de cualquier nitrógeno básico.

El término "arilo" usado solo o en combinación con otros términos, se refiere a sistemas anulares monocíclicos, bicíclicos o tricíclicos que tienen un total de cinco a catorce miembros de anillo, en donde al menos un anillo del sistema es aromático y en donde cada anillo del sistema contiene de 3-8 miembros del anillo. El término "arilo" puede usarse indistintamente con el término "anillo de arilo".

El término "aralquilo" se refiere a un grupo alquilo sustituido por un arilo. El término "aralcoxi" se refiere a un grupo alcoxi sustituido con un arilo. El término "heterocicloalquilo", "heterociclo", "heterociclilo" o "heterocíclico" como se usa en el presente documento significa sistemas anulares monocíclicos, bicíclicos o tricíclicos que tienen de cinco a catorce miembros de anillo en los que uno o más miembros de anillo es un heteroátomo, en donde cada anillo del sistema contiene 3-7 miembros de anillo y no es aromático.

A lo largo de la presente divulgación, diversos aspectos de las realizaciones del presente documento pueden presentarse en formato de intervalo. Debe entenderse que la descripción en formato de intervalo es simplemente por conveniencia y brevedad. Por consiguiente, se debe considerar que la descripción de un intervalo ha divulgado específicamente todos los posibles subintervalos, así como los valores numéricos individuales dentro de ese y, cuando sea apropiado, enteros parciales de los valores numéricos dentro de intervalos. Por ejemplo, debería considerarse que la descripción de un intervalo tal como de 1 a 6 tiene subintervalos específicamente divulgados tales como de 1 a 3, de 1 a 4, de 1 a 5, de 2 a 4, de 2 a 6, de 3 a 6, etc., así como números individuales dentro de ese intervalo, por ejemplo, 1, 2, 2,7, 3, 4, 5, 5,3 y 6. Esto es aplicable independientemente de la amplitud del intervalo.

Polímeros de poliimina

En el presente documento se divulgan composiciones que comprenden poliiminas. En una realización, en el presente documento se divulgan polímeros unidos a imina que exhiben química dinámica de imina. La poliimina se puede preparar a partir de un monómero de dicarbonilo, un monómero de diamina y un agente reticulador como, por ejemplo, se representa en la figura 1. En otras realizaciones, el agente reticulador comprende un monómero de carbonilo multivalente o un monómero amina multivalente. La amplia variedad de diaminas, dialdehídos y dicetonas disponibles comercialmente o de fácil preparación hace de las poliiminas una clase de polímero accesible para sintetizar. Una representación no limitante de diaminas, dialdehídos, dicetonas monoméricas que se pueden combinar para producir poliiminas de la presente divulgación se representan en la figura 2. En una realización, un monómero difuncional que contiene, por ejemplo, un grupo carbonilo y una amina primaria protegida que podría polimerizar tras la desprotección, se pueden formular con reticuladores para producir polímeros de poliimina.

La Tabla 1 enumera varios materiales poliméricos y sus respectivos módulos de Young, Resistencia a la tracción y temperatura de procesamiento. En algunas realizaciones, las poliiminas de la presente divulgación se vuelven maleables, con la forma adecuada, reparadas o moldeadas mediante aplicación de calor y/o tratamiento con líquidos acuosos, tal como agua. En otras realizaciones, las poliiminas divulgadas en el presente documento son reciclables mediante reprocesamiento de polvo. En una realización, el comportamiento de relajación de tensiones de las poliiminas de la divulgación tiene una dependencia de la temperatura similar a la de Arrhenius.

Tabla 1:

Material polimérico	Módulo de Young (GPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Temperatura de procesamiento (°C)
HDPE	1,0	20	180
Polipropileno	1,4	36	130
Poliimina	1,0 - 1,8	40 - 58	80
Poliestireno	1,9 - 2,9	32 - 46	240
Policarbonato	2,0 - 2,4	55 - 75	155
PET	3,5 - 11,0	60 - 150	260

Intercambio de reticulaciones en poliiminas

En una realización, la preparación de un polímero lineal unido a imina comprende la combinación de un monómero de diamina y un monómero de dicarbonilo de geometrías apropiadas. En un aspecto no limitativo, la preparación de un polímero en red comprende además el uso de un monómero de amina trivalente, tetravalente o multivalente o un monómero de carbonilo trivalente, tetravalente o multivalente.

Se prepararon películas de polímero duro usando tereftaldehído como monómero de dialdehído y dietilentriamina como monómero de diamina. Como se representa en la figura 1, se puede utilizar tris(2aminoetil)amina como reticulador de triamina. En una realización, el polímero de poliimina resultante tenía un color de amarillo a naranja, era translúcido y tenía una temperatura de transición vítrea medida (T_g) de 56 °C como se representa en la figura 6. Se

observó mediante espectroscopia de infrarrojos que la reacción de polimerización consumía los grupos terminales aldehído, que tenían un tramo de C=O característico a 1.692 cm^{-1} mientras se formaban enlaces de imina cuyo tramo de C=N se observó a 1.644 cm^{-1} , véase la figura 7.

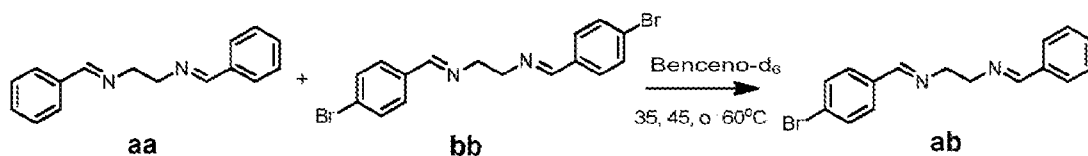
5 Usando un experimento de relajación de la tensión, se descubrió que la poliimina relaja la tensión en el estado sólido mediante reacciones de intercambio de enlaces reversibles. El experimento de relajación de la tensión implicó aplicar un alargamiento del 1 % al material polimérico y luego controlar la tensión necesaria para mantener ese alargamiento a lo largo del tiempo. Si las reticulaciones pudieran intercambiarse, el tiempo que tarda en disiparse la tensión en el polímero sería función de la velocidad de la reacción de intercambio de enlaces. Como se representa en la figura 4, se observó que la poliimina eliminaba casi toda la tensión en menos de 30 minutos a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Al realizar pruebas de relajación de tensión a varias temperaturas, se construyó un gráfico de superposición temperatura-tiempo (Temperature-Time Superposition, TTSP).

15 Como se representa en la figura 3, el comportamiento de relajación de la tensión de la poliimina exhibió una dependencia de la temperatura similar a la de Arrhenius. La figura 4 muestra los resultados de un experimento de relajación de tensión de 30 minutos que se realizó en la misma muestra a varias temperaturas. Se encontró que todas las curvas resultantes eran iteraciones desplazadas de una referencia o curva maestra como se representa en la figura 4.

20 Como se representa en la figura 5, midiendo el factor de cambio necesario para cada temperatura frente a una temperatura de referencia, fue posible confirmar que la tasa de relajación del estrés extrapolada (calculada) dependiente de la temperatura se correlaciona estrechamente con los resultados experimentales. Usando la extrapolación, fue posible calcular que, mientras que a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ se necesitan 30 minutos para que el 89 % de la tensión se relaje, el mismo proceso tardaría aproximadamente 480 días a temperatura ambiente. Sin desear quedar ligado a la teoría, este resultado indica que se espera que la poliimina imite un termoestable clásico a temperatura ambiente y escalas de tiempo cortas (horas a semanas) y, por lo tanto, los enlaces reversibles no comprometerían la utilidad del material para posibles aplicaciones prácticas. Sin embargo, a diferencia de los polímeros epoxi-ácidos, cuyas reacciones de transesterificación requieren un catalizador para un intercambio de enlaces apreciable a temperaturas razonables (hasta $180\text{ }^{\circ}\text{C}$), se descubrió que la reacción de intercambio de imina relaja la tensión a temperaturas elevadas fácilmente obtenibles (como aquellas por encima de la temperatura ambiente pero por debajo de aproximadamente $100\text{ }^{\circ}\text{C}$) sin el gasto o la complicación de un catalizador añadido.

Para verificar que la relajación de tensiones en el polímero a granel se produce como resultado del intercambio de iminas, se realizó un estudio de modelo de molécula pequeña. Mediante observación directa de RMN ^1H de la formación de una nueva especie de imina posterior a la mezcla de dos moléculas de imina originales, aa y bb, como se muestra en el Esquema 2. Luego se observó la tasa relativa de intercambio de iminas frente a la temperatura, véase la figura 9.

Esquema 2:



Para observar directamente el comportamiento de la reacción de intercambio de imina en un sistema que no está en equilibrio, y como se muestra en el Esquema 2, los compuestos aa y bb se mezclaron en benceno deuterado y la formación de ab se controló mediante espectroscopia de RMN ^1H a lo largo del tiempo a tres temperaturas diferentes: $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. La muestra se preparó mezclando una proporción molar 1:1 de aa y bb en benceno- d_6 .

La señal de RMN ^1H para los grupos metileno en aa y bb apareció como singletes a 3,98 ppm y 3,87 ppm, respectivamente, en CDCl_3 . La señal de metileno de ab fue un multiplete a 3,825 ppm (en C_6D_6). La Figura 9 muestra el espectro de RMN dependiente del tiempo de la muestra registrada a $35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se observó el aumento paulatino del pico en 3,825 ppm, que corresponde al grupo metileno de ab.

La figura 10 representa un gráfico de la relación de integración de los picos de metileno de la nueva imina frente a las iminas originales a lo largo del tiempo a diversas temperaturas. La figura 10 muestra que la velocidad de la reacción de intercambio de imina varió con la temperatura. La muestra de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ alcanzó el equilibrio más rápidamente y la muestra de $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ fue la que tardó más. Este estudio modelo respalda que la velocidad de la reacción de intercambio de imina dependiente de la temperatura es responsable de la maleabilidad de la poliimina dependiente de la temperatura.

El tiempo necesario para alcanzar la concentración de equilibrio de la nueva imina puede considerarse análogo al tiempo de relajación de un polímero sometido a tensión mecánica. Sin desear quedar ligado a la teoría, aunque las condiciones en el polímero en masa son distintas de las de las moléculas pequeñas en solución, el estudio modelo muestra que las reacciones de intercambio de imina son un mecanismo primario dependiente de la temperatura para la relajación del estrés y la autorreparación dentro del polímero de poliimina.

Monómeros

En una realización, un monómero de dicarbonilo puede comprender al menos un grupo carbonilo alifático y/o un grupo carbonilo aromático. En realizaciones específicas, el monómero de dicarbonilo útil dentro de la divulgación comprende al menos un grupo aldehído y/o cetona aromático. En otras realizaciones específicas, el monómero de dicarbonilo útil dentro de la divulgación comprende al menos un grupo aldehído aromático. Los ejemplos de monómeros de dicarbonilo contemplados en la divulgación incluyen, pero sin limitación, dialdehídos (tales como, aunque sin limitación, glioxal, malonaldehído, glutaraldehído, 2,3-tiofenodicarbaldehído, 2,5-tiofeno-dicarbaldehído, 3-formilfurfural, 5-formilfurfural, 2,6-piridinadicarboxaldehído, 3,6-piridinadicarboxaldehído, 3,5-piridinadicarboxaldehído, isoftaldehído, tereftaldehído [tal como 1,4-tereftaldehído (p-ftaldehído)], ftaldialdehído, fenilglioxal y pirroledicarboxaldehído) y dicetonas (tales como, aunque sin limitación, 2,3-butanodiona, 2,4-pentanodiona, 4-ciclopenteno-1,3-diona, 1,3-ciclopentanodiona, 1,2-benzoquinona, 1,4-benzoquinona, ciclohexanodiona, 3,4-dihidroxi-3-ciclobuten-1,2-diona, 1,3-indadiona, ninhidrina, 1,4-naftoquinona, 1,2-naftoquinona, diacetilbenceno, acenaftenoquinona, antraquinona y bencilo). En una realización, un monómero de diamina puede comprender al menos un grupo amina primaria alifática y/o un grupo amina primaria aromática. En realizaciones específicas, el monómero de diamina comprende al menos un grupo amina alifática.

Ejemplos de monómeros de diamina incluyen, pero sin limitación, hidrazina, etilendiamina, propilendiamina, 1,4-diaminobutano, 1,5-diaminopentano, 1,6-diaminohexano, 1,7-diaminoheptano, 1,8-diaminooctano, 1,9-diaminononano, 1,10-diaminodecano, 1,12-diaminododecano, 3,3'-diamino-N-metil-dipropilamina, fenilendiamina, fenilendimetilamina, diaminociclohexano, diaminociclopentano, diaminociclobutano, diaminotiofeno, diaminopiridina, diaminopirrol, diaminofurano, diaminoimidazol, diaminooxazol, 3,6,9-trioxaundecan-1,11-diamina y dietilentriamina.

En una realización, se divulga un agente reticulador que comprende un monómero de carbonilo multivalente o un monómero de amina multivalente.

Los ejemplos de monómeros de amina multivalentes contemplados en la divulgación incluyen, pero sin limitación, tris(2-aminoetil)amina, 3-etilamino-1,5-diaminopentano, triaminobenceno y triaminociclohexano.

Los ejemplos de monómeros de carbonilo multivalentes contemplados en la divulgación incluyen, pero sin limitación, aldehídos multivalentes (tales como, aunque sin limitación, benceno-1,3,5-tricarboxaldehído, 2,4,6-trihidroxi-1,3,5-bencenotricarboxaldehído) y cetonas multivalentes (tales como, aunque sin limitación, hexacetociclohexano y 2-acetil-1,3-ciclohexanodiona).

Los ejemplos de monómeros que comprenden al menos una amina primaria y al menos un grupo carbonilo contemplados en la divulgación incluyen, pero sin limitación, aminoacetofenona, 4-etilaminoacetofenona, 4-aminobenzaldehído o 4-aminometilbenzaldehído.

En una realización, las poliiminas divulgadas en el presente documento se pueden preparar poniendo en contacto al menos un monómero de dicarbonilo, al menos un monómero de diamina y al menos un agente reticulador en un sistema, tal como una solución. Estos reactivos se pueden agregar al mismo tiempo al sistema, o se pueden añadir secuencialmente o en cualquier orden contemplado por los expertos en la técnica. En algunas realizaciones, el al menos un monómero de dicarbonilo, el al menos un monómero de diamina y el al menos un agente de reticulación se ponen en contacto en condiciones que favorecen la pérdida de agua derivada de la formación del grupo imina. Los ejemplos no limitantes de esas condiciones incluyen eliminación de disolventes, extracción con disolvente, precipitación, evaporación al aire libre, liofilización y similares.

En una realización, los polímeros unidos por imina divulgados en el presente documento comprenden al menos un monómero de dicarbonilo, al menos un monómero de diamina y al menos un agente reticulador de triamina presentes en equivalentes molares de aproximadamente 1:0,99:0,0067 a aproximadamente 1:0,01:0,66, respectivamente. En otra realización, se puede usar un agente reticulador de tricarbonilo mediante el cual las relaciones de equivalentes molares presentes pueden ser de aproximadamente 1:0,99:0,0067 a aproximadamente 1:0,01:0,66 que corresponden a relaciones de monómero de diamina a monómero de dicarbonilo a reticulador de tricarbonilo.

En otra realización, el agente reticulador es una tetraamina, pentaamina o amina de mayor valencia, en cuyo caso se puede lograr una representación más general expresando las relaciones de equivalentes molares en términos de peso molecular/grupo funcional de manera que el peso molecular se divida por el número de grupos funcionales participantes (tales como el número de grupos carbonilo en el monómero, o el número de aminas primarias presentes en el monómero). En tal caso, las relaciones molares de grupos funcionales se pueden expresar directamente como

presentes desde 1:0,99:0,01 hasta 1:0,01:0,99, correspondientes a relaciones de grupos carbonilo de monómeros de dicarbonilo a grupos amina de monómeros de diamina a grupos amina de monómeros de amina multivalentes. En una realización, un agente reticulador puede ser un monómero carbonilo multivalente de modo que las proporciones molares de los grupos funcionales se puedan expresar directamente como presentes desde 1:0,99:0,01 hasta 1:0,01:0,99, correspondiente a proporciones de grupos amina de monómeros de diamina a grupos carbonilo de dicarbonilo. monómeros a grupos carbonilo a partir de monómeros carbonilo multivalentes.

En otra realización, las proporciones mencionadas anteriormente pueden alterarse de manera que el número total de grupos carbonilo en el sistema no sea igual al número total de grupos amina en el sistema. Esto se puede hacer para alterar las propiedades maleables de la poliimina resultante, o se puede hacer para lograr otros objetivos, tales como obtener un exceso de sitios de unión para enlazadores que implican químicas no iminas, u obtener un exceso de aminas para la unión de especies inorgánicas tales como nanopartículas, iones metálicos, por ejemplo, u otro propósito específico. En otro caso, se puede usar más de un agente reticulador, o se puede usar más de una diamina o monómeros de dicarbonilo. En dichos casos, el número total de grupos funcionales amina primaria puede ser aproximadamente igual al número total de grupos funcionales carbonilo en el sistema, a menos que pueda ser deseable incorporar un exceso de grupos carbonilo o un exceso de grupos amina primaria.

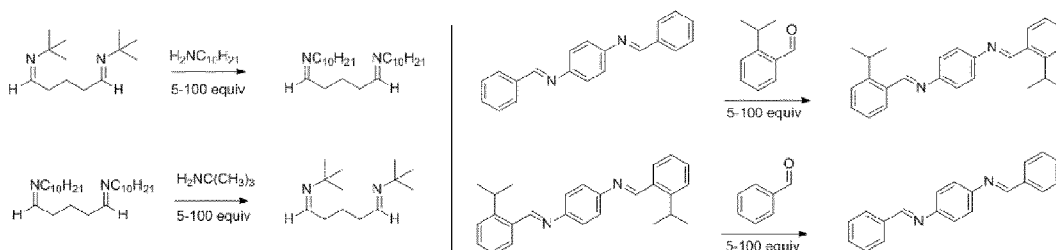
En una realización, en los polímeros divulgados en el presente documento se incorpora un monómero que comprende al menos una amina primaria y al menos un grupo carbonilo. En dichos casos, se pueden incluir en el sistema monómeros de diamina, monómeros de dialdehído y monómeros reticuladores para lograr diversas propiedades o resultados. Los ejemplos no limitantes de tales monómeros difuncionales incluyen aminoacetofenona, 4-etilaminoacetofenona, 4-aminobenzaldehído o 4-aminometilbenzaldehído. En dichos casos, aún se debe mantener que el número total de grupos amino primarios en el sistema es aproximadamente igual al número total de grupos carbonilo en el sistema, a menos que para un propósito específico distinto sea deseable incorporar un exceso de grupos carbonilo, o un exceso de grupos amina primaria.

En algunas realizaciones, la preparación de las poliiminas de la divulgación requiere además al menos un catalizador, en donde el catalizador comprende un ácido, base, un electrófilo o un nucleófilo. En otras realizaciones, el al menos un catalizador cataliza la formación de los grupos imina. En otra realización, posteriormente el al menos un catalizador se elimina del sistema una vez que se forman los grupos imina.

La cinética de las reacciones de intercambio de iminas (especialmente la transiminación y la formación/hidrólisis de iminas) es un factor importante que contribuye a las propiedades termomecánicas de los materiales de poliimina. Los efectos a nivel molecular en la cinética de RIE conducen a la capacidad de ajuste de la temperatura de transición vitrímica (T_v) del material de poliimina. Al alterar la electrofilicidad del aldehído, o la nucleofilicidad de la amina, se puede ajustar la estabilidad termodinámica así como el comportamiento de relajación cinética de la poliimina resultante. Por tanto, en una realización, se podría generar una pequeña biblioteca de monómeros de diamina y dialdehído para probar los efectos relativos de la electrónica y los estéricos sobre las reacciones de intercambio de iminas en sistemas de moléculas pequeñas. En una realización, los monómeros se pueden usar para fabricar polímeros en masa.

Para cada uno de los monómeros descritos anteriormente, se puede preparar un compuesto modelo basado en moléculas pequeñas. Cada compuesto modelo se puede utilizar en un experimento de intercambio de imina en donde la tasa de intercambio de imina se mide como se muestra a continuación en el Esquema 2, que es un ejemplo representativo de estudios modelo tanto para un monómero de dialdehído como para un monómero de diamina.

Esquema 3:



En una realización, los monómeros como se representan en la figura 2 podrían usarse para generar poliiminas. La mayoría de los monómeros están disponibles comercialmente, aunque algunos requerirían una breve síntesis. Estos monómeros se utilizarían para estudiar los efectos relativos de los estéricos y la electrónica sobre la cinética RIE de las poliiminas. Se pueden utilizar nueve dialdehídos, incluidos dialdehídos aromáticos con grupos donantes de electrones, grupos aceptores de electrones y varios grupos voluminosos, así como dialdehídos alifáticos con volumen estérico variable. De forma similar, se pueden utilizar diez diaminas, incluidas diaminas alifáticas con diaminas

aromáticas estéricas variables en masa con grupos aceptores de electrones, grupos donantes de electrones y una diamina bencílico. Se pueden usar un reticulador de triamina y un reticulador de trialdehído para preparar los polímeros en red.

5 En una realización, los conectores diamina y dicarbonilo se pueden variar por separado. Se puede preparar un polímero para cada uno de los dialdehídos y dionas usando un 30 % en moles de dietilentriamina y un 70 % en moles (por sitio reactivo) de tris(aminoetil)amina como reticulador. De forma similar, se podría preparar un polímero usando cada una de las diaminas usando 30 % en moles de tereftaldehído y 70 % en moles (por sitio reactivo) de 1,3,5-bencenotricarboxaldehído. Cada uno de los polímeros sintetizados podría evaluarse mecánicamente mediante pruebas de tensión-deformación, y su cinética de RIE puede medirse mediante pruebas de relajación de tensión en un intervalo de temperaturas. El peso molecular del polímero podría entonces determinarse mediante análisis de grupos terminales usando espectroscopia de RMN ¹H. La reacción de condensación de imina en los polímeros también podría confirmarse mediante espectroscopia FTIR.

15 En una realización, en cada experimento, primero se preparará una diimina a partir del monómero y luego se agregará a la solución con un exceso de 5x - 100x de otra molécula que sufrirá transiminación con el monómero para formar otra diimina.

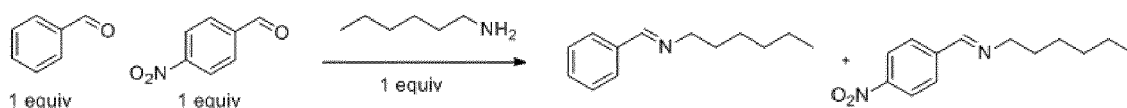
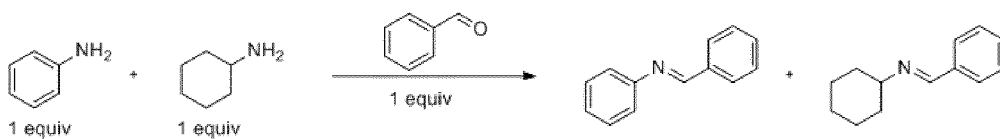
20 La reacción se controlará mediante cromatografía de permeación en gel (Gel Permeation Chromatography, GPC) y espectroscopia de RMN ¹H. La velocidad puede determinarse por el tiempo necesario para que la reacción de transiminación alcance el equilibrio. La segunda diimina también se puede sintetizar y luego convertir en la primera diimina mediante el mismo método y, por lo tanto, también se medirá la velocidad de la reacción inversa. Este experimento podría repetirse para todos los monómeros enumerados anteriormente. En una realización, todos los monómeros de diamina se pueden hacer reaccionar con benzaldehído y 2-isopropilbenzaldehído respectivamente, y todos los dialdehídos se pueden hacer reaccionar con tercbutilamina y decilamina respectivamente.

30 Los resultados de los estudios del modelo se compararían luego con los de las mediciones de la cinética RIE de los polímeros. Se espera que las velocidades de reacción de transiminación de los compuestos modelo sigan una tendencia similar a la observada en la cinética RIE de los polímeros.

Para cada uno de los monómeros descritos anteriormente, también se preparará un compuesto modelo basado en moléculas pequeñas y se utilizará en un experimento de intercambio de imina en donde se pueden medir las concentraciones de equilibrio de dos moléculas diferentes unidas a imina.

35 En una realización, la reacción representada en el Esquema 4 representa un par de aldehídos competidores y un par de aminas. En cada experimento, se podría añadir benzaldehído a una mezcla de dos aminas o se podría agregar hexilamina a una solución de dos aldehídos. En cada caso se formarán dos iminas diferentes como se muestra en el Esquema 4. La solución de reacción se calentaría hasta alcanzar la concentración de equilibrio. Esta concentración de equilibrio podría caracterizarse por espectroscopia de RMN ¹H. Los reactivos que se usarían son los equivalentes monofuncionales de los compuestos en la biblioteca de monómeros representada en la figura 2 y como se describe anteriormente.

Esquema 4:



50 **Métodos para fabricar polímeros de poliimina**

Los métodos para preparar polímeros de poliimina como se divulgan en el presente documento incluyen, pero sin limitación, las siguientes realizaciones. En una realización, el método comprende las etapas de poner en contacto el polímero con un líquido acuoso y convertir el material resultante en forma seca. En otra realización, el método comprende las etapas de calentar el polímero en polvo a una temperatura elevada y enfriar el material resultante a

temperatura ambiente. En otra realización adicional, se divulga un método para reprocesar o reutilizar un polímero de poliimina.

5 En algunas realizaciones, un método para preparar los polímeros de poliimina divulgados en el presente documento comprende poner en contacto al menos un monómero de dicarbonilo, al menos un monómero de diamina y al menos un agente reticulador en un sistema, mediante lo cual se prepara la composición que comprende el polímero de poliimina. En otras realizaciones, el al menos un monómero de dicarbonilo, el al menos un monómero de diamina y el al menos un agente reticulador se ponen en contacto aproximadamente simultáneamente en el sistema. Incluso en otras realizaciones, una mezcla del al menos un monómero de diamina y el al menos un agente reticulador se pone en contacto con el al menos un monómero de dicarbonilo. Incluso en otras realizaciones, el método para fabricar polímeros de poliimina comprende además eliminar al menos una porción del agua presente en el sistema.

15 **Relajación de la tensión DMA:** El módulo de relajación dependiente del tiempo y la temperatura del polímero de poliimina también se probó en la máquina DMA (Modelo Q800, TA Instruments, New Castle, DE, EE.UU.). Durante la prueba, inicialmente se precargó una muestra de polímero con las mismas dimensiones mencionadas anteriormente mediante fuerza de 1×10^{-3} N para mantener la rectitud. Después de alcanzar la temperatura de prueba, se dejó 30 minutos para alcanzar el equilibrio térmico. La muestra se estiró un 1 % en la máquina DMA y la deformación se mantuvo durante todo el ensayo. Se registró la disminución del estrés y se calculó el módulo de relajación de la tensión. La figura 3 representa los resultados de las pruebas de relajación de un polímero de poliimina como se divulga en el presente documento, a 21 temperaturas distintas entre 50 °C y 127,5 °C en un gráfico logarítmico doble.

25 Seleccionando 80 °C como temperatura de referencia (T_r), cada curva de módulo en la figura 3 se desplazó horizontalmente para superponerse con el siguiente. Esto produjo la curva maestra de relajación mostrada en la figura 4, que abarca muchas décadas de módulo (de ~676 MPa a ~0,59 MPa) y representa el comportamiento de relajación real del polímero en una escala de tiempo larga (1670 min, aproximadamente ~27,9 h) a 80 °C. Los factores de cambio correspondientes también se representan frente a la temperatura en la figura 5.

30 La curva maestra de relajación de los polímeros de poliimina divulgados en el presente documento, por ejemplo, la figura 4, sugiere que la cinética de la relajación del estrés inducida por RIE sigue los conocidos principios de superposición temperatura-tiempo (TTSP). Para estudiar cuantitativamente el comportamiento de relajación, se utilizó la siguiente definición de módulo de relajación (Capelot, *et al.*, 2012, ACS Macro Lett. 1:789;

35 Montamal, *et al.*, 2011, Science 334:965; Capelot, *et al.*, 2012, J. Am. Chem. Soc. 134:7664; Long, *et al.*, 2013, Soft Matter 9:4083).

Ecuación 1:

$$\tau = \frac{1}{k} \exp\left(\frac{E_a}{TA}\right)$$

40 donde k es un coeficiente cinético ($k > 0$), R es la constante de los gases de 8,31446 1/Kmol y E_a es la energía de activación.

El factor de cambio, es decir, la relación entre el tiempo de relajación dependiente de la temperatura y el tiempo de relajación a una temperatura de referencia T_r , por tanto se expresa como:

45 Ecuación 2:

$$\alpha = \exp\left[\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r}\right)\right]$$

50 Los factores de cambio previstos de las curvas de relajación también se representan en la figura 5 para comparar con los datos experimentales. Se reveló una dependencia de la temperatura de tipo Arrhenius. Mediante un examen más detenido de la Ecuación 2, se descubrió que en la escala semilogarítmica la barrera de energía podía determinarse mediante la pendiente de la curva del factor de cambio. Como se representa en la figura 3, midiendo la pendiente de la curva (18886/K), la barrera energética E_a se calcula que es 157,02 kJ/mol.

55 Máquina de prueba de materiales para comprimir el polvo

Se mecanizó un molde punzonador de aluminio en un torno. Dado que la tasa de intercambio de iminas es térmicamente sensible, es importante controlar con precisión la temperatura de la muestra durante las pruebas. El molde punzonador de aluminio especialmente diseñado se muestra en la figura 11, donde se mecanizaron tres ranuras huecas en la platina para mejorar las propiedades de convección térmica y la distribución de la temperatura durante el calentamiento. Después de colocar el polvo de polímero en el molde (figura 11), se transfirió a una cámara térmica personalizada para calentarlo, mientras que la presión aplicada es controlada por una máquina de prueba de materiales universal (MTS, Model Insight 10, Eden Prairie, MN, EE.UU.). La temperatura en la cámara térmica

fabricada por Thermocraft (Modelo LBO, Winston Salem, NC, EE. UU.) se controló con un controlador Eurotherm (Modelo Euro 2404, N. Chesterfield, VA, EE. UU.) donde un calentador eléctrico incorporado con un ventilador y un tanque de nitrógeno líquido conectado externamente proporcionan calor y enfriamiento.

5 Estudio de reciclaje

En una realización, los polímeros de poliimina divulgados en el presente documento se pueden reciclar y reutilizar en nuevas aplicaciones con poca o ninguna pérdida en las propiedades del polímero previamente reciclado de partida, incluso después de varios ciclos de reciclaje. Después de confirmar el comportamiento maleable fundamental de la poliimina, se investigó la reciclabilidad del material. Se investigó la durabilidad del polímero unido a imina hasta el reprocesamiento completo de polvo a sólido. Con este fin, el polvo de polímero se obtuvo realizando la polimerización en acetato de etilo y recogiendo el precipitado. El polvo se prensó en un molde de aluminio a 90 kPa durante 45 minutos a 80 °C, véase la figura 11. Este proceso dio como resultado la formación de un disco de polímero sólido translúcido, véase la figura 11. El comportamiento tensión-deformación del disco de polímero se ilustra como la curva de "primera generación" en la figura 12. Posteriormente, el disco se molió hasta obtener un polvo fino (La figura 11) usando papel de lija y el proceso de reciclaje se repitió tres veces para producir las otras curvas en la figura 12.

La figura 12 muestra que el polímero tiene una excelente reciclabilidad a lo largo de cuatro generaciones de reciclaje. Se observó un ligero cambio en las propiedades mecánicas del polímero a medida que se reprocesaba. Sin desear quedar ligado a la teoría, dado que el módulo elástico del polímero tendió a disminuir durante las primeras generaciones de reciclaje, el polímero parecía volverse menos rígido y más flexible a medida que se reciclaba. Asimismo, no hubo pérdida en la resistencia a la tracción (tensión de rotura) del polímero, sino que se observa más bien un ligero aumento en las curvas de 4ª generación de la figura 12. Este comportamiento sería imposible para un polímero termoestable tradicional, ya que un porcentaje importante de enlaces covalentes se romperían irreversiblemente al triturar el material hasta convertirlo en polvo. Sin embargo, en la poliimina, los enlaces pueden reformarse mediante intercambio al calentarse (incluso en ausencia de un catalizador) y se observa que el polímero recupera completamente su resistencia original. Siempre que se incorpora un catalizador a un polímero para promover la reversibilidad, la vida útil activa del catalizador limitará la reprocesabilidad del polímero. En el caso de poliiminas libres de catalizador, no se observó degradación de las propiedades del polímero durante cuatro generaciones de reciclaje, lo que indica que el enlace imina era resistente a la fatiga del reciclaje.

Propiedades mecánicas de la película polimérica fresca

En una realización, se fabricó una película de poliimina para pruebas mecánicas utilizando materiales de partida disponibles comercialmente. Las películas de polímero vítreo se prepararon usando tereftaldehído como dialdehído y dietilentriamina como conector diamino. Se usó tris(2-aminoetil)amina como reticulador triamino. La poliimina reticulada sufre una transición de fase maleable a temperatura elevada y es capaz de relajar la tensión en el estado sólido mediante reacciones de intercambio de enlaces reversibles. Este comportamiento se confirmó mediante pruebas de tensión-relajación en un instrumento de prueba de tracción, cuyos resultados se muestran en la figura 8. Se observa que la poliimina elimina el 90 % de su tensión en 30 minutos a 80 °C. Esto permite reprocesar el material desde polvo hasta sólido coherente simplemente aplicando calor y presión suaves. En una realización, y como se representa en la figura 11, el polímero se trituró hasta convertirlo en polvo y se presionó hasta formar una película secuencialmente a lo largo de cuatro generaciones de reciclaje sin ninguna pérdida de resistencia a la tracción.

La muestra de película polimérica recién preparada se caracterizó mediante un experimento de tensión y deformación. En una realización, la curva en la figura 8 representa el comportamiento típico de tensión-deformación de la poliimina: módulo de elasticidad ~1 GPa, tensión de rotura ~40 MPa, alargamiento de rotura entre 4 y 7 %.

En otra realización, se preparó un polvo de poliimina disolviendo previamente cada uno de los monómeros en las mismas proporciones estequiométricas en acetato de etilo y añadiendo las soluciones resultantes en un recipiente abierto a 85 °C en una campana extractora. Cuando se evaporó el acetato de etilo, el polvo de polímero quedó atrás.

Estudio de hinchamiento y secado

La dependencia de las propiedades termo-humedad-mecánicas de los materiales de poliimina a granel de la estabilidad termodinámica de los enlaces de imina podría determinarse mediante el hinchamiento y secado de los polímeros de poliimina en diversos disolventes etéreos y acuosos.

Sin desear quedar ligado a la teoría, si el equilibrio termodinámico se alcanza significativamente más rápidamente en presencia de agua, entonces podría significar que el efecto químico del agua es importante independientemente del efecto plastificante físico del polímero que se hincha por la absorción de moléculas de agua.

En otra realización, se podrían usar disolventes de éter, tales como dioxano, éter dietílico y tetrahidrofurano para hinchar material de poliimina elaborado a partir de monómeros utilizados para probar la tasa de intercambio de imina en presencia de agua. Se podrían tomar mediciones de peso y volumen para determinar el grado de absorción de disolvente. Adicionalmente, las tasas de relajación de tensión dentro de los polímeros que contienen disolvente podrían

compararse con las tasas observadas en los polímeros secos, y luego compararse con la tasa de relajación de los polímeros cuando se empapan con agua.

5 En una realización, se podrían determinar las estabilidades termodinámicas de diversos enlaces imino frente a la hidrólisis de los polímeros de poliimina divulgados en el presente documento. También se determinaría el impacto de las estabilidades termodinámicas del enlace imina sobre las propiedades del polímero en masa, incluidas las propiedades mecánicas y la estabilidad térmica. Se podrían medir las concentraciones de moléculas de diimina en equilibrio termodinámico, resultante de pares de monómeros en competencia. Estos resultados podrían correlacionarse con las estabilidades térmicas medidas y las propiedades mecánicas de los materiales poliméricos.

10 En una realización, se investigó la sensibilidad de los polímeros de poliimina a la humedad. Al exponerse al agua, el polímero vítreo duro se volvió elastomérico y flexible a medida que se hinchaba y alcanzaba la saturación, véanse las figuras 14 y 17, por ejemplo. El polímero conservó su integridad mecánica incluso después de pasar varias semanas sumergido en agua corriente.

15 En una realización, un polímero de poliimina, tal como se representa gráficamente en la figura 14, se observó que absorbía agua líquida y se hinchaba hasta un punto de saturación. El tiempo necesario para saturar completamente el polímero en agua fue aproximadamente igual al tiempo necesario para secar completamente la muestra en una bolsa de plástico con cierre con agente secante durante aproximadamente 24 horas. En una realización, La figura 15 muestra que el material es estable en agua y el hinchamiento se mantiene constante más allá del punto de saturación.

Respuesta mecánica a la humedad atmosférica

25 Para las siguientes mediciones se utilizó una cámara de humedad hecha a medida que utiliza un humidificador ultrasónico con dos cámaras de condensación en línea. El nivel de humedad se monitorizó con un monitor de humedad interior AcuRite 613, que rastreaba las lecturas de humedad alta y baja de 24 horas, confirmando que el nivel de humedad se mantuvo en $\pm 5\%$ del valor informado. Todos los experimentos se realizaron a $21 \pm 1^\circ\text{C}$ a una altura de 1.655 m sobre el nivel del mar. Para cada nivel de humedad, las muestras de película de polímero se mantuvieron al nivel de humedad designado durante 24 horas, y cada muestra se sometió a una prueba de tensión-deformación en la máquina DMA inmediatamente después de su extracción (los detalles experimentales de tensión-deformación se encuentran en otra parte del presente documento).

30 Los resultados como se representan en la figura 16 demuestran un ablandamiento incremental del material al aumentar la humedad atmosférica. Por tanto, como la madera, el material de poliimina se volvió más flexible al aumentar la humedad atmosférica. De manera significativa, incluso con niveles de humedad muy altos, las propiedades mecánicas del polímero son drásticamente diferentes de las del polímero saturado con agua.

Autorreparación impulsada por agua

40 En una realización, se divulga un material de poliimina en red sin catalizador que exhibe maleabilidad similar a Arrhenius en respuesta al calor debido a reacciones de intercambio de imina dentro del polímero. Se divulga un material de poliimina en red sin catalizador que exhibe procesabilidad/maleabilidad después de sumergirse en agua, pero este material no forma parte de la invención reivindicada. Esto significa que el polímero de poliimina se puede remodelar o reciclar por completo simplemente procesándolo con agua y una presión suave.

45 Aunque los enlaces imina son conocidos por su tendencia a hidrolizarse en presencia de agua, mediante una cuidadosa elección de monómeros, se preparó un polímero que mantiene su integridad mecánica después de muchas semanas de inmersión. Sin desear quedar ligado a la teoría, en polímeros de poliimina divulgados en el presente documento, el agua facilita el intercambio de enlaces y la relajación de tensiones dentro del polímero a una velocidad de temperatura ambiente igual a la obtenida calentando el material seco por encima de la temperatura ambiente. Sin pretender quedar limitado a teoría alguna, la naturaleza del mecanismo de intercambio de iminas inducido por el agua puede ser principalmente a través de un efecto plastificante (mecánico) o mediante una ligera hidrólisis con un efecto químico de intercambio rápido. En una realización, el efecto de intercambio de iminas inducido por el agua está modulado por el pH. En otra realización, el efecto de intercambio de imina inducido por el agua se puede ajustar mediante el diseño racional de una poliimina que modifica la estabilidad hidrolítica de un material a granel, así como los detalles macromoleculares de la alteración de la red debido a RIE.

50 En una realización, la cinética de RIE de los polímeros de poliimina divulgados en el presente documento puede ajustarse mediante la temperatura o la humedad, o una combinación de ambas. En una realización adicional, los dos mecanismos de activación de los materiales activos RIE tienen activaciones múltiples, que puede ser una propiedad beneficiosa en la investigación de materiales activos. Por tanto, las propiedades de los polímeros unidos por imina divulgados en el presente documento dan como resultado polímeros funcionales reprocesables y reciclables en condiciones suaves.

65 En una realización, el agua provocó un comportamiento de autorreparación en polvo de polímero de poliimina que se presionó durante 24 horas a temperatura ambiente y 90 kPa en un molde de aluminio sumergido en agua. Como se

representa en la figura 13, al final del tiempo de prensado, se había formado un disco de polímero translúcido. Después de secar este disco al vacío y luego someterlo a 105 °C durante 1 hora, la resistencia mecánica del polímero curado con agua se probó mediante un experimento de tensión-deformación. Aunque el polímero resultante mostró un comportamiento típico de polímero duro (módulo elástico alto y alargamiento relativamente pequeño), su rendimiento fue inferior al observado para los discos formados a partir de polvo prensado en caliente.

Como control, también se prensó una tanda de polvo seco en el mismo molde a temperatura ambiente durante 96 horas. El resultado fue un disco quebradizo de polvo compactado como se representa en la figura 13. No hubo evidencia a escala macro de reacciones de intercambio de enlaces en ausencia de calor o agua. Se obtuvo un resultado similar cuando simplemente se dejó secar el polvo de polímero húmedo sin presión. Sin desear quedar ligado a la teoría, aunque es probable que ocurrieran reacciones de intercambio de enlaces dentro de cada grano de polvo, básicamente, no había ninguna fuerza impulsora que hiciera que los granos se fusionaran en un sólido coherente.

Como se representa en la figura 14, la procesabilidad de las poliiminas divulgadas en el presente documento se demostró sumergiendo una porción de la película de polímero seca en agua durante 3 horas. Como se representa adicionalmente en la figura 14, la película húmeda ahora flexible se estiró después sobre un molde redondo y se dejó secar en una bolsa de plástico que contenía agente secante durante 24 horas. Como se puede observar en la Figura 14, se descubrió que la película de polímero seca conservaba su nueva forma e incluso podía soportar cargas superiores a 190 g sin colapsar. Cuando el objeto fue completamente aplastado por cargas muy pesadas, inmediatamente volvió a su forma redondeada al retirar la carga. Por tanto, en una realización, los polímeros de poliimina como se divulgan en el presente documento se pueden moldear esencialmente en cualquier forma cuando están húmedos, y al secarlos en esa nueva forma, se forma un sólido duro mecánicamente resistente.

El comportamiento de relajación de tensiones del polímero saturado en agua se determinó usando una muestra de película de polímero que se había sumergido en agua durante 24 horas, se realizó un experimento de tensión-relajación de estiramiento al 1 % bajo agua a 25 °C. La curva resultante confirmó que el comportamiento tensión-relajación es comparable en agua y en calentamiento. La figura 17 representa la representación del experimento de relajación de tensión bajo el agua al lado de los datos de 127,5 °C de un experimento de superposición de tiempo-temperatura (TTSP). La condición bajo el agua fue incluso más conveniente para la relajación de la tensión que calentar el polímero por encima de los 100 °C. Sin estar ligado a la teoría, además de cualquier efecto de intercambio de enlaces causado por las moléculas de agua, esta conveniente relajación de la tensión podría, en parte, deberse a alguna hidrólisis parcial dentro de la red, lo que permitiría una mayor libertad de movimiento.

Se usó espectroscopia de RMN ¹³C de estado sólido para revelar el mecanismo de autorreparación impulsada por agua en los polímeros de la presente divulgación. Sin desear quedar ligado a la teoría, si hubiera un alto grado de hidrólisis, el polímero podría debilitarse significativamente mientras está húmedo y su aplicación podría verse limitada en ambientes de alta humedad. En otro aspecto, si el polímero no se hidrolizara significativamente mientras estaba húmedo, el agua podría estar facilitando las reacciones de intercambio de enlaces, y el mecanismo podría ser similar a un fenómeno de curación inducido por el calor.

La hidrólisis de las poliiminas divulgadas en el presente documento se cuantificó comparando las relaciones de enlaces imina con grupos terminales aldehído en el polímero cuando estaba seco y cuando estaba húmedo. Como se representa en la figura 18, se descubrió que el polímero seco contenía una relación imina/aldehído de aproximadamente 60/1, y se descubrió que el polímero húmedo tenía una relación de aproximadamente 40/1. Por tanto, sin pretender quedar limitado a teoría alguna, aproximadamente solo el 1,5 % de los enlaces imina se hidrolizan cuando el polímero se sumerge en agua.

Esto significa que sólo un número insignificante (dentro del error experimental) de enlaces imina se hidrolizó cuando el polímero se sumergió en agua. Sin desear quedar ligado a la teoría, además de la pequeña cantidad de hidrólisis, el agua puede facilitar las reacciones de intercambio de enlaces dentro del polímero de poliimina. Esta hipótesis está respaldada por el comportamiento de relajación de tensiones del polímero húmedo discutido en otra parte del presente documento. El grado de hidrólisis de los enlaces imino es una cuestión de equilibrio químico.

Las propiedades de autorreparación de las poliiminas podrían conducir a técnicas de procesamiento en estado sólido para poliiminas conductoras. Esto podría eliminar la necesidad de cadenas laterales alquílicas que comúnmente se agregan a los polímeros conductores para permitir el procesamiento de soluciones.

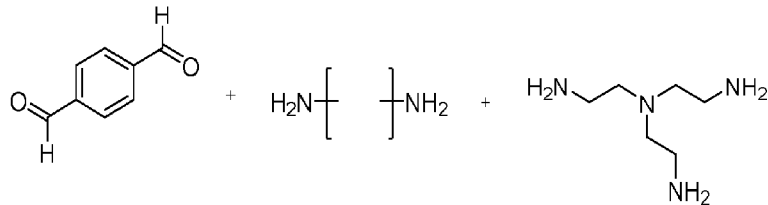
La hidrofobicidad como "interruptor de apagado" para la maleabilidad inducida por el agua

En algunas realizaciones, los enlaces imino derivados de la reacción de aminas alifáticas y aldehídos aromáticos son resistentes a la hidrólisis. Al utilizar un nucleófilo muy fuerte (amina primaria alifática) y un electrófilo muy reactivo (aldehído aromático), el equilibrio puede desplazarse hacia reacciones de condensación de imina y se minimiza la cantidad relativa de hidrólisis.

En una realización, se sintetizaron polímeros de poliimina usando dialdehído y aminas ramificadas como se representa generalmente en el Esquema 5 mientras se usan varios conectores de diamina. Como se representa en la figura 19,

los primeros cuatro conectores de diamina aumentan su hidrofilia pasando de 1 a 4 para producir los polímeros de poliimina hidrófilos 1, hidrófilos 2, hidrófilos 3 e hidrófilos 4, respectivamente. También representados en la figura 19, los últimos tres conectores de diamina aumentan en hidrofobicidad pasando de hidrófobos 1, hidrófobos 2 e hidrófobos 3 y los polímeros de poliimina resultantes, respectivamente.

5 Esquema 5:



10 El porcentaje de hinchamiento en agua de cada uno de los polímeros hidrófilos 1-4 e hidrófobos 1-3 después de empapamiento durante 24 horas también se representa en la figura 19. Sin desear quedar ligado a la teoría, el porcentaje de hinchamiento se correlaciona aproximadamente con la hidrofiliidad de los conectores de diamina usados para fabricar los polímeros de poliimina tal como se ensayaron.

15 La figura 20 representa las curvas de tensión-relajación de una poliimina hidrófoba en estado seco al lado de una muestra que se había sumergido en agua durante 48 horas. Por tanto, la figura 20 representa un material de poliimina hidrófobo que no muestra una respuesta significativa a la presencia de agua, no muestra cambios significativos en sus propiedades termomecánicas.

20 En una realización adicional, aplicar un recubrimiento hidrófobo a una poliimina hidrófila puede proporcionar una barrera eficaz contra la humedad, dando como resultado que la humedad ambiental tenga poco o ningún efecto sobre el comportamiento termomecánico de un polímero de poliimina.

25 En una realización, las poliiminas hidrófobas se pueden formar utilizando monómeros con una concentración mínima de átomos de nitrógeno y largas cadenas de alquilo. Sin desear quedar ligado a la teoría, esto puede minimizar la concentración de equilibrio de agua dentro de la matriz polimérica y, a concentraciones más bajas, hay menos oportunidades para que el agua facilite la reacción de transaminación, que puede ser un mecanismo para la relajación de tensiones dentro de la matriz de poliimina.

30 Aplicaciones

En una realización, los polímeros de poliimina divulgados en el presente documento son útiles como, pero sin limitarse a revestimientos de superficies, capas autorreparables y como adhesivos.

35 En una realización, una aplicación de recubrimiento superficial de los polímeros de poliimina divulgados en el presente documento es una poliimina hidrófoba. Las poliiminas hidrófobas representan recubrimientos de barrera contra la humedad óptimos para las poliiminas hidrófilas con propiedades mecánicas similares. Esto se debe a que el recubrimiento es capaz de intercambiar enlaces cruzados con el sustrato a través de la reacción de transaminación. En otra realización, las poliiminas hidrófobas se pueden utilizar como revestimiento antiincrustante para metales debido al conocido carácter antiincrustante del enlace imino, combinado con una robusta red covalente reticulada.

45 En una realización, las poliiminas preparadas usando un monómero de diamina tal como el hidrófobo 1 como se representa en la figura 19, tienen una T_g por debajo de la temperatura ambiente y también exhiben un comportamiento de autorreparación a temperatura ambiente. En una realización, cuando dos superficies recién rotas de poliiminas se unen con presión, las superficies se sueldan automáticamente. Un mayor tiempo de contacto da como resultado una mayor concentración de enlaces cruzados restaurados en la interfaz. Con el tiempo, el material recupera casi su resistencia original.

50 En otra realización, se divulgan polímeros adhesivos de poliimina que a través de enlaces dativos, interacciones dipolares y enlaces de hidrógeno, las poliiminas se adhieren tenazmente a superficies inorgánicas como metales, vidrios y cerámicas. Los polvos de poliimina vítreos se pueden soldar a dichas superficies con calor y presión, y representan un nuevo polvo adhesivo seco reticulado. Las poliiminas elastoméricas, tales como los fabricados a partir del hidrófilo 1 representado en la figura 3, se pueden soldar a superficies a temperatura ambiente cuando se aplica suficiente presión. Las superficies de poliimina recién cortadas o recién rotas funcionan mejor para adherirse a las superficies de vidrios, metales y cerámicas. Por tanto, las poliiminas divulgadas en el presente documento son adhesivos autorreparantes en estado sólido que están exentos de carbonos orgánicos volátiles (COV).

55 En una realización, los polímeros de poliimina divulgados en el presente documento pueden procesarse mediante diversas técnicas. Sin pretender quedar limitado a teoría alguna, debido a la capacidad de la poliimina para

intercambiar reticulaciones, en las poliiminas divulgadas en el presente documento se pueden utilizar técnicas de procesamiento que normalmente son aplicables sólo a termoplásticos. Estas técnicas de procesamiento incluyen, pero sin limitación, moldeo por soplado, metalurgia de polvos más sinterización, moldeo por compresión, moldeo por extrusión, moldeo por inyección, laminación, moldeo por inyección de reacción, moldeo de matriz, moldeo en rotación, fundición giratoria, moldeo por transferencia, termoconformado y conformado al vacío.

Efectos de la reticulación de los aditivos de metales de transición en redes de poliimina

Sin desear quedar ligado a la teoría, algunos aditivos metálicos pueden desempeñar dos funciones competitivas en un polímero de poliimina al actuar como catalizador que reduce la energía de activación de la reacción de transaminación y como reticulador, ya que se pueden formar enlaces dativos entre el centro metálico y múltiples átomos de nitrógeno en el polímero. matriz en una matriz de poliimina. En una realización, el ¹¹¹ tritatio de escandio puede actuar como catalizador y como reticulador en las poliiminas divulgadas en el presente documento. En concentraciones suficientes, el efecto de reticulación puede causar un aumento en la temperatura de transición vítrea (T_g) de la poliimina, lo que puede provocar un aumento de la temperatura maleable, también conocida como transición vitrímica o T_v . En concentraciones bajas, el comportamiento catalítico es dominante y da como resultado una disminución en la T_v del polímero.

Como se representa en la figura 21, mientras que el dopaje con escandio al 1 % no tuvo ningún efecto observado sobre la relajación de la poliimina a 50 °C, 5 % de dopaje, lo que da como resultado un aumento dramático en la tasa de relajación a 50 °C (correspondiente a una disminución dramática en T_v). Como se representa en la figura 21, el dopaje del 10 % provocó una disminución de la tasa de relajación (aumento de T_v), y lo más probable es que se deba a la reticulación del enlace dativo, que podría restringir el movimiento térmico dentro de la matriz, aumentando tanto la T_g como la T_v . Si bien el efecto catalítico de los ácidos de Lewis sobre la reacción de transaminación es bien conocido, el efecto de reticulación no era el esperado.

Sin desear quedar ligado a la teoría, dada la naturaleza de los nitrógenos de imina y amina, y su alta concentración dentro de una matriz de poliimina, se podría suponer que los centros metálicos con sitios de coordinación abiertos podrían actuar como reticuladores y podrían usarse para sintonizar la T_g y la T_v del material.

En una realización, como se representa en la figura 22, una poliimina con cloruro de Cu^{II} añadido en distintos porcentajes muestra un efecto reticulador y al mismo tiempo tiene una actividad catalítica insignificante. Como se representa en la figura 22, la adición de un 5 % del aditivo de Cu^{II} puede provocar una disminución significativa de la relajación a 60 °C, correspondiente a un aumento en la T_v .

En una realización, la temperatura de transición moldeable para las poliiminas se puede ajustar mediante la elección del monómero o la introducción de aditivos inorgánicos. Sin desear quedar ligado a la teoría, ambos enfoques se pueden utilizar en el proceso de diseño de una formulación de polímero de poliimina con las propiedades térmicas y mecánicas deseadas.

En una realización, las poliiminas que incorporan aditivos metálicos como se divulga en el presente documento exhiben una temperatura maleable que oscila entre aproximadamente 100 °C y 180 °C.

Compuestos

En una realización, las poliiminas de red se pueden utilizar como aglutinante/resina para materiales compuestos avanzados como fibra de carbono, fibra de vidrio, kevlar, polietileno de peso molecular ultraalto (Ultra-High Molecular Weight Polyethylene, UHMWPE), nanotubos de carbono y compuestos fibrosos comunes y poco comunes. Dichos compuestos de poliimina son termomoldeables, reparables y completamente reciclables. En una realización, los materiales compuestos multicapa se pueden preparar mediante simple prensado en caliente, sin necesidad de ningún proceso químico húmedo para preparar compuestos multicapa de cualquier forma a partir de, por ejemplo, láminas planas de película de poliimina y, por ejemplo, láminas planas de fibra (tejida o no tejida) y poliimina.

Compuestos de una sola capa

En una realización, se pueden preparar materiales compuestos de 1 capa a partir de, por ejemplo, tejido de fibra de carbono tejido de sarga y una poliimina vítrea tal como hidrófila 2 como se divulga en la figura 23. En una realización, estos materiales se pueden preparar en proporciones que varían desde 50:50 fibra:resina en peso hasta 70:30 fibra:resina en peso. En otra realización, estos materiales se pueden preparar en proporciones que varían desde 30:70 fibra:resina en peso hasta 70:30 fibra:resina en peso. En otra realización adicional, estos materiales se pueden preparar en proporciones que varían desde 10:90 fibra:resina en peso hasta 90:10 fibra:resina en peso. En una realización, se puede utilizar cualquier proporción que oscila entre aproximadamente el 1 por ciento y aproximadamente el 99 por ciento de fibra y aproximadamente el 1 por ciento y aproximadamente el 99 por ciento de resina, dependiendo de las propiedades deseadas del material compuesto. En una realización, los materiales compuestos de poliimina se pueden preparar mediante un proceso químico húmedo que implica la evaporación de algún disolvente portador de un recipiente que contiene aldehído disuelto y monómeros que contienen amina y que

también contiene fibras tejidas o no tejidas, con tratamiento térmico posterior para expulsar el agua de la matriz y completar la polimerización. En una realización, se puede utilizar etanol como disolvente portador. En otra realización, los materiales compuestos de poliimina se pueden preparar mediante procesamiento rollo a rollo incorporando, por ejemplo, extrusión de película de poliimina, moldeo por compresión o calandrado en caliente de películas de poliimina, polvos, perlas o geles. La figura 23 es una imagen que representa un material compuesto de poliimina de 1 capa fabricado usando métodos y polímeros de poliimina divulgados en el presente documento.

En otra realización, se pueden usar monómeros de diamina para disolver porciones de una resina de poliimina para reparar un área dañada de un dispositivo compuesto.

Compuestos termoconformados de 1 capa

Sin pretender quedar limitado a teoría alguna, debido a nuevas reacciones de intercambio de enlaces dentro de la matriz de poliimina y la maleabilidad resultante de la red covalente de poliimina, los compuestos de 1 capa divulgados en el presente documento son termoconformables cuando se calientan por encima de la T_v de la resina polimérica de poliimina. Por tanto, el material se puede termoconformar repetidamente en cualquier cantidad de formas diferentes. Sólo es necesario recalentarlo, remodelarlo y mantenerlo en nueva forma hasta que se enfríe. La figura 24 es una imagen que representa un compuesto de 1 capa que originalmente era una hoja plana, pero se termomoldeó en una forma curva.

Compuestos multicapa

En una realización, se pueden combinar múltiples láminas compuestas de 1 capa en un solo dispositivo mediante el uso de películas de poliimina como una capa adhesiva seca entre capas de compuesto. Por ejemplo, una película de polímero de poliimina hidrófilo 1, como se representa en la figura 23, que tiene un espesor entre 10 μm y 5 mm se puede usar como capa adhesiva y se puede preparar un dispositivo compuesto de dos capas prensando con calor dos compuestos de poliimina de una capa con una lámina de adhesivo seco en el medio. En una realización, se pueden aplicar calor y presión para permitir la maleabilidad y el flujo de la capa adhesiva para formar una unión íntima con las superficies de ambas capas. En otra realización, se puede aplicar calor y presión para permitir la maleabilidad de la resina en el compuesto así como el adhesivo de poliimina para promover la interreticulación del adhesivo con el compuesto en cualquier lado.

En otra realización, se pueden preparar dispositivos multicapa de más de dos capas añadiendo una capa adicional de adhesivo y una capa adicional de compuesto de 1 capa por cada capa adicional deseada. En otra realización, una lámina adhesiva se puede combinar con un compuesto de 1 capa y algún sustrato que requiera protección, tal como una capa compuesta por un vidrio, metal, cerámica, polímero u otro compuesto. En una realización, las capas adicionales y posteriores se añaden de la misma manera.

Materiales compuestos con curvatura 3D

Dado que las fibras utilizadas en los compuestos avanzados son flexibles, pero no estirables, normalmente es imposible formar una curvatura tridimensional a partir de láminas compuestas planas preformadas. Normalmente, se realiza un proceso de colocación en húmedo de la resina después de que las fibras tejidas o no tejidas se colocan en una forma o molde 3D. Sin embargo, en una realización, se puede formar una lámina plana de compuesto de poliimina de 1 capa en cualquier forma 3D cortando hendiduras en el material en ubicaciones estratégicas y eliminando ciertas áreas o cortando un patrón. En una realización, la lámina plana cortada y modificada se puede termoformar posteriormente en cualquier forma 3D, incluyendo formas curvas, de modo que haya una región superpuesta en la forma 3D final. Por tanto, en una realización, se pueden crear compuestos de poliimina con forma 3D que no contengan regiones superpuestas que puedan reticular el intercambio entre la resina de la parte superficial y la resina de la parte superpuesta. En una realización, se pueden crear compuestos de poliimina con forma 3D que permiten enlaces cruzados entre la porción de superficie y una porción superpuesta, y se pueden intercambiar con una capa adhesiva compuesta por una sección de película adhesiva de poliimina. Cuando se reticulan adecuadamente, las regiones superpuestas fortalecen y mejoran significativamente la integridad estructural de la forma termoconformada resultante. En una realización, un compuesto de poliimina plano rectangular de 1 capa se puede termomoldear en una forma redondeada mediante termomoldeo después de cortar ranuras estratégicas en el material, como se representa en la figura 25.

En otra realización, los compuestos de poliimina 3D multicapa se pueden formar mediante termomoldeo capa por capa utilizando el mismo enfoque descrito anteriormente y, finalmente, presionando con calor todas las capas termoformadas juntas para crear una forma final de compuesto de poliimina multicapa.

Reciclaje de compuestos

En una realización, los compuestos de poliimina se pueden reciclar en un proceso eficiente de circuito cerrado donde todos los productos del proceso de reciclaje se pueden reutilizar para su propósito original sin que se observe pérdida en el rendimiento de los compuestos de poliimina generados posteriormente. En una realización, una poliimina hidrófila

2, como se representa en la figura 19, se utilizó como resina, luego se usó líquido de dietilentriamina (DETA) para despolimerizar la poliimina, dejando atrás tela de fibra de carbono no dañada y limpia. El mecanismo de la despolimerización es la transaminación competitiva del disolvente DETA con los restos de amina primaria dentro de la red polimérica que da como resultado la introducción de grupos terminales, una disminución del peso molecular y la solubilización de oligómeros de poliimina. Por tanto, el mecanismo de despolimerización es idéntico a la reacción de transaminación que permite la maleabilidad de la red de poliimina. En una realización, la solución de poliimina DETA se puede usar directamente para formar 2-poliimina más hidrófila simplemente formulando en tereftaldehído y tris(2-aminoetil)amina necesaria para lograr el equilibrio estequiométrico deseado de la poliimina resultante. La solución de poliimina DETA se puede usar para formar otro compuesto de 1 capa con material de fibra fresco o reciclado.

En otra realización, la solución de poliimina DETA reciclada se puede usar en alguna otra formulación para formar una poliimina diferente u otro polímero que contenga imina. La figura 26 es una serie de imágenes que representan los pasos del proceso de reciclaje compuesto de circuito cerrado.

Ortesis maleables

La procesabilidad superior de las poliiminas y los compuestos de poliimina divulgados en el presente documento permite la fabricación de materiales compuestos remodelables y resistentes utilizados para material en láminas. En una realización, el material en láminas compuesto de poliimina se puede integrar fácilmente en el moldeo al vacío utilizado actualmente y en otros procesos para la preparación de aparatos ortopédicos personalizados.

En una realización, los polímeros de poliimina divulgados en el presente documento exhiben un módulo de Young de 1,8 GPa y una resistencia a la tracción de 58 MPa, sin embargo, se vuelve apreciablemente maleable a aproximadamente 80 °C debido a RIE, y no a una transición de fusión. Por lo tanto, los polímeros de poliimina divulgados en el presente documento se comparan muy favorablemente con los termoplásticos tradicionales tal como polipropileno, que tiene un módulo de 1,4 GPa y una resistencia a la tracción de 36 MPa, pero tiene un punto de fusión cercano a los 170 °C. De este modo, en una realización, los materiales de poliimina divulgados en el presente documento son un 61 % más fuertes y un 28 % más rígidos (módulo más alto) que el polipropileno, sin embargo, se puede moldear a una temperatura 90 °C inferior al punto de fusión del polipropileno. Adicionalmente, como se divulga en el presente documento, las temperaturas maleables de los polímeros de poliimina se pueden ajustar mediante la elección del monómero y/o el uso de aditivos.

En una realización, y sin estar sujeto a teoría alguna, el moldeo a baja temperatura de las resinas de poliimina no impregnadas como se divulga en el presente documento (polímero virgen) permitirá la moldeabilidad a alta temperatura del compuesto (ya que las fibras de carbono aumentan en gran medida la temperatura maleable del compuesto en comparación con el material polimérico virgen).

En una realización, se divulgan composiciones y métodos para fabricar un material compuesto avanzado que permite el moldeo al vacío capa por capa de un compuesto de poliimina sin etapa de curado y sin COV. En una realización, mediante el uso de métodos para diseñar las propiedades de los polímeros de poliimina divulgados en el presente documento, el material no cambiará de forma en condiciones extremas de funcionamiento normal, por ejemplo 130 °F durante 8 horas, simulando el interior de un coche en un caluroso día de verano.

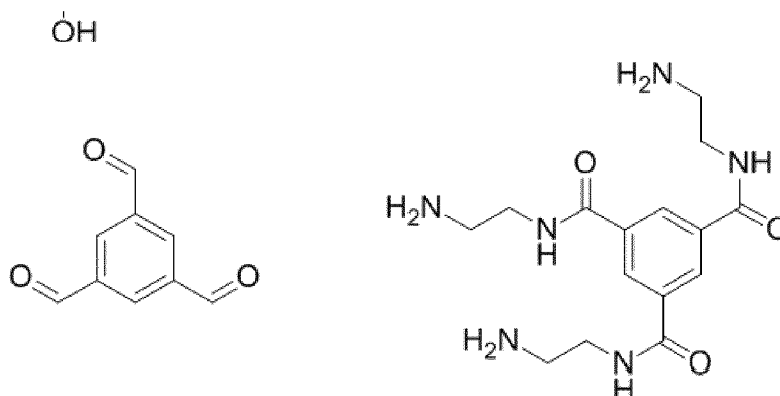
Formulaciones compuestas

En un ejemplo profético, para cada una de las formulaciones de polímeros de poliimina, los materiales compuestos se prepararán utilizando fibra de carbono de diversas formas (tejido de sarga, tejido cuadrado, lineal no tejido, y no tejido al azar). La relación aglutinante-relleno de poliimina variará de 1:9 a 9:1 para cada formulación y se podrán caracterizar la moldeabilidad y las propiedades mecánicas de los materiales resultantes.

En un ejemplo profético, se ideará un método para combinar las capas compuestas en condiciones normales de moldeo. De ser necesario, se recubrirá una formulación de temperatura de moldeo más baja sobre la superficie de un material para garantizar la integridad de los dispositivos multicapa.

En un ejemplo profético, los dispositivos terminados se probarán en busca de fatiga/histéresis durante decenas de miles de tensiones repetidas (como simular caminar) y moldeabilidad/durabilidad. Adicionalmente, las muestras de la formulación final, incluido cualquier recubrimiento adicional, pueden someterse a pruebas de conformidad con la norma ISO 10993, incluida la citotoxicidad, irritación de la piel y sensibilización.

En una realización, los polímeros de poliimina útiles para fabricar compuestos de fibras se pueden fabricar utilizando los siguientes componentes:



Kits

- 5 Las propiedades materiales de los polímeros de poliimida tal como se divulgan en el presente documento representan un sistema ideal para la creación de prototipos de sólidos poliméricos reticulados. Utilizando sólo calor o agua y moldes sencillos, se pueden construir fácilmente estructuras poliméricas fuertes de cualquier forma en cualquier lugar. Esto podría tener implicaciones para la fabricación de piezas bajo demanda y representa una tecnología económica de producción de objetos a pequeña escala que puede ser complementaria a la fabricación por impresión 3D. La reciclabilidad de este material significa que cualquier objeto formado conserva su valor intrínseco, ya que el material puede reprocesarse fácilmente moléndolo hasta convertirlo en polvo.

15 Los siguientes ejemplos ilustran más aspectos de la presente divulgación. Sin embargo, no constituyen en modo alguno una limitación de las enseñanzas o de la divulgación de la presente divulgación tal como se expone en el presente documento.

Ejemplos

20 La divulgación se describe ahora con referencia a los siguientes Ejemplos. Estos ejemplos se proporcionan solo con fines ilustrativos y la divulgación no se limita a estos ejemplos.

Mediciones de polímeros, pruebas y caracterización

25 Los polímeros formados usando monómeros divulgados en el presente documento se pueden caracterizar mediante análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y analizador mecánico dinámico (DMA). El equilibrio termodinámico de pares de compuestos modelo se puede correlacionar con la estabilidad térmica y las propiedades mecánicas del material de poliimida a granel.

Calorimetría diferencial de barrido

30 Se realizaron pruebas de DSC para determinar las temperaturas de transición, incluyendo la temperatura de transición vítrea (T_g). Una vez determinada la T_g , se determinarán las temperaturas para las pruebas de relajación de tensión. Luego se usará como punto de partida para elegir temperaturas en las pruebas de relajación de tensión como se describe a continuación. Las temperaturas se elegirán entre aproximadamente 20 °C por debajo de la temperatura de transición y luego se aumentarán en un incremento de 20 °C. Esto nos permitirá capturar todo el espectro de relajación en el sistema imino.

40 En un ejemplo de DSC utilizado para caracterizar poliimidas divulgadas en el presente documento, se realizó una medición de DSC en un polímero de poliimida usando un Mettler Toledo DSC823. La exploración de DSC se realizó de 125 °C a 25 °C a una velocidad de exploración de 5 °C/min en una muestra de película de poliimida. El punto de inflexión en la curva como se muestra en la figura 6 se tomó como la temperatura de transición vítrea y se observó cerca de 56 °C.

Pruebas de relajación de la tensión

45 Las pruebas de relajación de la tensión se realizaron utilizando un analizador mecánico dinámico operado en su modo de prueba de tracción. En una prueba de relajación de la tensión, la muestra se coloca primero entre dos accesorios, que se encuentran dentro de una cámara térmica. Luego se aumenta la temperatura en la cámara térmica a una temperatura específica y luego se mantiene a esa temperatura durante el resto de la prueba. Treinta minutos después de alcanzar la temperatura objetivo, la muestra se estira un 1 % a una velocidad de deformación muy rápida y luego

se mantiene en ese estiramiento. Luego se mide la variación de la fuerza. Durante la sujeción, la fuerza de sujeción disminuirá debido a la viscosidad o a los RIE. El módulo instantáneo (o módulo de relajación) se define como la fuerza de sujeción instantánea dividida por el área de la sección transversal de la muestra y la deformación y se utilizará para la investigación de la cinética de RIE y la barrera de energía.

5

Pruebas mecánicas

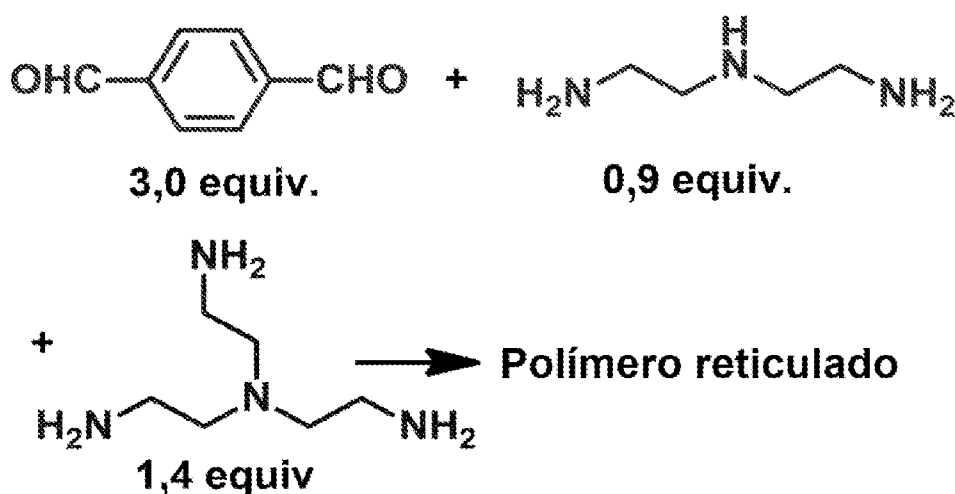
Una máquina de análisis mecánico dinámico (DMA) (Modelo Q800, TA Instruments, New Castle, DE, EE.UU.) se utilizó para realizar pruebas de tensión a temperatura ambiente (23 °C localmente). Todas las muestras se recortaron hasta obtener un tamaño uniforme de 12 mm x 3 mm x 1,1 mm y luego se estiraron bajo una velocidad de carga constante (2 MPa/min) hasta que se rompieron.

10

A modo de ejemplo, para el polímero formado en las condiciones divulgadas en el presente documento y combinando los equivalentes como se representa en las proporciones del Esquema 6, el módulo elástico era de aproximadamente 1 GPa, tensión de rotura con aproximadamente 40 MPa, alargamiento de rotura entre 4 y 7 %.

15

Esquema 6:



20

Espectros IR de poliiminas

Se prepararon muestras de polímero de poliimina para la medición FT-IR como películas delgadas mediante fundición por goteo de soluciones de CH₂Cl₂ de los analitos en placas de NaCl. Los espectros IR se registraron en un Avatar 370. Se promediaron cuatro escaneos para cada medición y los datos se analizaron utilizando el software Omnisec. El conector de tereftaldehído tenía una banda distintiva de absorción de tramo de C=O a 1.693 cm⁻¹. En el espectro IR de la poliimina (figura 8) la banda de absorción de estiramiento C=O era apenas detectable, mientras que una nueva banda de absorción a 1.643 cm⁻¹ se había vuelto prominente. Esta banda correspondía al tramo C=N del enlace imino recién formado, indicando el consumo de grupos aldehído y la formación de enlaces imina.

30

Estudio de modelo de molécula pequeña de una reacción de transaminación

Para observar directamente el comportamiento de la reacción de intercambio de imina en un sistema en desequilibrio, y como se muestra en el Esquema 2 anterior, los compuestos aa y bb se mezclaron en benceno deuterado y la formación de ab se controló mediante espectroscopia de RMN ¹H a lo largo del tiempo a tres temperaturas diferentes: 35 °C, 45 °C y 60 °C.

35

La señal de RMN ¹H para los grupos metileno en aa y bb apareció como singletes a 3,98 ppm y 3,87 ppm, respectivamente, en CDCl₃. La señal de metileno de ab fue un multiplete a 3,825 ppm (en C₆D₆). La Figura 9 muestra el espectro de RMN dependiente del tiempo de la muestra registrada a 35 °C. Se observó el aumento paulatino del pico en 3,825 ppm, que corresponde al grupo metileno de ab.

40

Compuesto aa: Se añadieron etilendiamina (100 μl, 1,497 mmol) y benzaldehído (275 μl, 2,69 mmol) a un tubo Schlenk que contenía una barra agitadora magnética, CH₂Cl₂ (15 ml) y tamices moleculares de 4 Å. La reacción se selló y se agitó a 60 °C en un baño de aceite durante 18 h. Luego se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente. El disolvente se evaporó, obteniéndose el producto con un pequeño exceso de grupos amino sin reaccionar. Los datos de RMN ¹H del producto concuerdan con los valores publicados anteriormente (Kise, *et al.*, 1995, J. Org. Chem. 60:3980): RMN ¹H, 500 MHz (CDCl₃) δ 3,98 ppm (s, 4H), δ 7,39 ppm (m, 6H), δ 7,69 ppm (m, 4H), δ 8,29 ppm

45

(s, 2H).

Compuesto bb: El compuesto se preparó siguiendo el procedimiento similar descrito para el compuesto aa. Usando etilendiamina (100 μ l, 1,497 mmol), 4-bromobenzaldehído (0,4986 g, 2,69 mmol) y CH_2Cl_2 (15 ml), se obtuvo el producto con un pequeño exceso de grupos amino sin reaccionar. Los datos de RMN¹H concuerdan bien con los valores publicados anteriormente (Kise, et al., 1995, J. Org. Chem. 60:3980): ¹HNMR, 500 MHz (CDCl_3) δ 3,95 ppm (s, 4H), δ 7,53 ppm (dd, 8H, JF15 Hz, h=5 Hz), δ 8,21 ppm (s, 2H).

Compuesto ab: Se añadieron el compuesto aa (0,1206 g, 0,51 mmol) y bb (0,2 g, 0,51 mmol) a un vial de 3 ml. Luego se añadió benceno deuterado (1,5 ml) y se dejó que los reactivos se disolvieran. Luego se calentó el vial en un baño de aceite a 35 °C, 45 °C o 60 °C. La reacción se monitorizó mediante RMN ¹H. Cada muestra finalmente alcanzó una concentración de equilibrio de ab aproximadamente igual a las concentraciones combinadas de aa y bb. La formación de ab se confirmó mediante espectroscopia de masas de ionización por electropulverización mediante infusión directa en un instrumento Waters SYNAPT G2 (calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Br}^+$ [M + H⁺]: 315,1; observado: 315,1).

RMN en estado sólido de polímeros de poliimina cuando están húmedos y secos

Se realizó espectroscopia de RMN ¹³C de giro de ángulo mágico con polarización cruzada en estado sólido (CPMAS) utilizando un espectrómetro Varian INOVA-400 (Agilent Technologies, Inc.) que opera a 100,63 MHz para la observación de ¹³C. La sonda incorpora un módulo giratorio de ángulo mágico de 5 mm y un conjunto de bobina diseñado y construido por Revolution NMR, Inc. (Fort Collins, CO), capaz de girar hasta 13 KHz con rotores de circonio (también de Revolution NMR, Inc.). Los espectros se adquirieron utilizando bloqueo de giro de polarización cruzada y desacoplamiento de campos de Rf de 80,5 KHz, y se aplicó desacoplamiento TPPM (modulación de fase proporcional al tiempo) durante la adquisición de la señal. Se hizo referencia a los cambios químicos utilizando la frecuencia de configuración del espectrómetro calibrado absoluta y compensación del campo magnético, de modo que los carbonos metílicos del hexametilbenzoceno aparecen en 17,3 ppm. Se emplearon frecuencias de giro de muestras de 10,5-11,5 KHz con la muestra orientada en el ángulo mágico (54,736 grados, en relación con el eje del campo magnético, calibrado usando el patrón de banda lateral giratoria de KBR ⁷⁹Br).

Para afectar a la polarización cruzada uniforme de magnetización ¹H para todos los núcleos de ¹³C, los espectros se adquirieron utilizando múltiples tiempos de contacto de polarización cruzada entre 500 y 1000 μ s y se sumaron para producir los espectros finales. Estos tiempos de contacto óptimos se determinaron mediante experimentos de tiempo de contacto variable y se eligieron para obtener una excitación uniforme en todos los átomos de carbono en las moléculas de las muestras secas e hidratadas. Los espectros fueron el resultado de entre 4.096 y 5.120 escaneos, produciendo relaciones señal-ruido adecuadas para observar la señal de los carbonos de aldehído terminales a ~192 PPM frente a TMS.

Mediciones de estabilidad hidrolítica

En un ejemplo profético, cada uno de los muchos monómeros de diamina de diferente hidrofiliidad e hidrofobicidad reaccionará con 2 equivalentes (1 equivalente por sitio) de benzaldehído en D_2O , y las concentraciones de equilibrio de imina y aldehído se medirán mediante espectroscopia de RMN ¹H. De forma similar, los monómeros de dialdehído se tratarán con 2 equivalentes de n-octilamina en D_2O y se medirán las concentraciones de equilibrio de imina y aldehído. Se preparará un polímero a partir de los dialdehídos y diaminas más estables a la hidrólisis y menos estables a la hidrólisis, respectivamente. Las propiedades mecánicas y de relajación de tensiones de cada uno de estos polímeros se medirán utilizando un instrumento DMA. Luego, los polímeros se sumergirán en agua durante 24 h y se repetirán las mediciones. Posteriormente, los polímeros se secarán en condiciones suaves (caja seca a temperatura ambiente) y se repetirán las mediciones para ver si se puede repetir el rendimiento seco original o si hay una descomposición permanente de la red debido a la hidrólisis. El polímero inicialmente seco se caracterizará por su estado sólido. Espectroscopia de RMN ¹³C, y esta medición se repetirá utilizando los materiales húmedos. Las dos mediciones se compararán una al lado de la otra para cada material para obtener una instantánea del grado de hidrólisis dentro de cada material.

El pH de la solución de reacción modelo variará para los monómeros tratados anteriormente. Se medirá el efecto del pH sobre el equilibrio de formación de iminas. Los polímeros vírgenes secos se remojarán en soluciones acuosas de pH variable y la tasa de relajación de la tensión se caracterizará como una función del pH para cada uno de los polímeros.

Poliiminas impermeabilizadas termodinámicamente inestables

En otro ejemplo profético, cada uno de los dos monómeros más hidrolizables (una diamina y un dialdehído) se utilizará para formar un polímero con tereftaldehído y aldehído reticulador, y 1,8-octadiazina y amino reticulador, respectivamente. Otro conjunto de polímeros se formará a partir de monómeros similares que incorporan cadenas laterales $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ alifáticas grasas. La hidrofobicidad relativa de cada polímero se puede determinar mediante mediciones del ángulo de contacto. Se medirán las propiedades mecánicas y de relajación de tensiones de cada polímero y luego se compararán con mediciones similares del material después de remojarlo en agua durante 24 h.

Posteriormente, los polímeros se sumergirán en agua a 95 °C durante 24 h y se repetirán las mediciones. Por tanto, se caracterizará el efecto de la hidrofobicidad de la red hacia la hidrólisis.

Material compuesto con estructura 3D

5 Un material compuesto que utiliza fibra de carbono y una resina de poliimida como se divulga en el presente documento, se hizo en forma semiesférica. Las imágenes de la figura 25 representan las siguientes etapas que se utilizaron para hacer la forma semiesférica. Como se representa en la figura 25, en primer lugar, se corta un patrón de hendiduras en una lámina compuesta de 1 capa. A continuación se colocan los moldes positivo y negativo en el horno y se calientan por encima de 100 °C. A continuación, se retiran los moldes del horno, se coloca la lámina compuesta de 1 capa entre los moldes y se deja fuera del horno mientras los moldes se enfrían lentamente a temperatura ambiente. Esto da forma al compuesto de 1 capa. Para fijar la nueva forma, se cortan piezas de material laminar hidrófilo 1 (como se divulga en el presente documento, véase al menos la Figura 19) con la forma de las lengüetas superpuestas y se presionan sobre las lengüetas superpuestas del compuesto cortado y conformado.

15 Se repite el procedimiento de moldeo y se ajusta la temperatura según sea necesario para generar un compuesto con forma de 1 capa.

20 Se añaden capas adicionales de compuesto de 1 capa calentando una vez más los moldes, colocar el material compuesto de 1 capa conformado en el molde, y colocar una hoja plana adicional de compuesto de 1 capa cortada encima de la "capa exterior" preformada, luego, colocar el molde positivo encima de la lámina plana para permitir que la capa interior se moldee para encajar dentro de la capa exterior. Después de que los moldes estén fríos, retirar la lámina de la capa interna que ahora debe tener forma pero no estar unida a las pestañas ni unida a la capa externa. Se corta una lámina de hidrófilo 1 con un patrón idéntico, pero las lengüetas superpuestas se retiran y se colocan sobre las porciones de lengüeta de la lámina de la capa interna. Se retira la capa exterior del molde y se calienta el molde. Se retira el molde del horno, y se coloca la capa exterior en el molde negativo seguida de la lámina de hidrófilo 1, seguido de la lámina compuesta de la capa interna, y finalmente el molde positivo se presiona usando la cantidad adecuada de presión para dar forma a la lámina de hidrófilo 1. Cuando esté frío, el objeto compuesto formado de 2 capas está completo. Para capas adicionales, este procedimiento se repite.

30 En una realización del proceso para fabricar materiales compuestos con estructura 3D, todas las capas, como se ha descrito anteriormente, se pueden combinar y prensar con calor en un solo suceso.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero unido a imina preparado a partir de un monómero de dicarbonilo que comprende al menos un grupo aldehído o cetona aromático, un monómero de diamina y un agente reticulador, en donde dicho polímero es un polímero en red con enlaces covalentes dinámicos capaces de repetir al menos un ciclo de transición entre un estado no maleable y un estado maleable, y entre un estado maleable y un estado no maleable, tras la exposición a un intervalo de temperatura que comprende:
 5 un intervalo de temperatura bajo que está por debajo de una temperatura de transición en donde dicho polímero exhibe velocidades de reacciones de intercambio de enlaces covalentes que imparten un estado no maleable a dicho polímero; y
 10 un intervalo de temperatura alto por encima de dicha temperatura de transición en donde dicho polímero exhibe velocidades de reacciones de intercambio de enlaces covalentes que imparten un estado maleable a dicho polímero, en donde dicha temperatura de transición es de 10 °C a 250 °C.
- 15 2. El polímero unido a imina de la reivindicación 1, en donde dicho polímero es un vitrimero.
3. El polímero unido a imina de la reivindicación 1, en donde dicha reacción de intercambio de enlaces se selecciona del grupo que consiste en una reacción de formación de imina, una reacción de intercambio de imina y una reacción de hidrólisis de imina.
 20
4. El polímero unido a imina de la reivindicación 1, en donde dicha temperatura de transición es de 30 °C a 250 °C.
5. El polímero unido a imina de la reivindicación 1, en donde dicho polímero es elastomérico y capaz de soportar deformaciones superiores al 150 % de alargamiento.
 25
6. El polímero unido a imina de la reivindicación 1, en donde dicho polímero es hidrófobo, exhibiendo menos del 10 % de aumento de peso cuando se sumerge en una solución acuosa durante 24 h.
7. El polímero unido a imina de la reivindicación 1, en donde dicho polímero no comprende un catalizador.
 30
8. El polímero unido a imina de la reivindicación 1, en donde dicho agente reticulador comprende un monómero de carbonilo multivalente o un monómero de amina multivalente.
9. El polímero unido a imina de la reivindicación 1, en donde dicho monómero de diamina comprende al menos un grupo amino alifático.
 35
10. Un material compuesto que comprende el polímero unido a imina de la reivindicación 1 (aglutinante) y una carga.
11. El material compuesto de la reivindicación 10, en donde la relación entre dicho aglutinante y dicha carga es de 99:1 a 1:99.
 40
12. El material compuesto de la reivindicación 10, en donde dicha carga es una carga fibrosa.
13. El material compuesto de la reivindicación 10, en donde dicha carga es una carga no fibrosa.
 45
14. Un método para procesar dicho material compuesto de la reivindicación 10, comprendiendo dicho método:
 a.) poner en contacto dicho material compuesto con un líquido que comprende al menos una molécula que comprende un resto de amina primaria; y
 b.) permitir que dicho material compuesto se disuelva sustancialmente en dicho líquido de la etapa a.); y
 50 c.) separar una solución polimérica de un material de carga fibroso o no fibroso.
15. Un método para fabricar dicho material compuesto de la reivindicación 10, comprendiendo dicho método:
 a.) combinar al menos una capa de polímero unida a imina entre al menos dos capas de compuesto;
 b.) calentar dichas capas combinadas y capas de la etapa a.) a una temperatura por encima de dicha temperatura de transición;
 55 c.) presionar dichas capas combinadas y capas calentadas de la etapa b.) en un molde; y
 d.) permitir que las capas combinadas y capas calentadas de la etapa c.) se enfríen a una temperatura por debajo de dicha temperatura de transición.

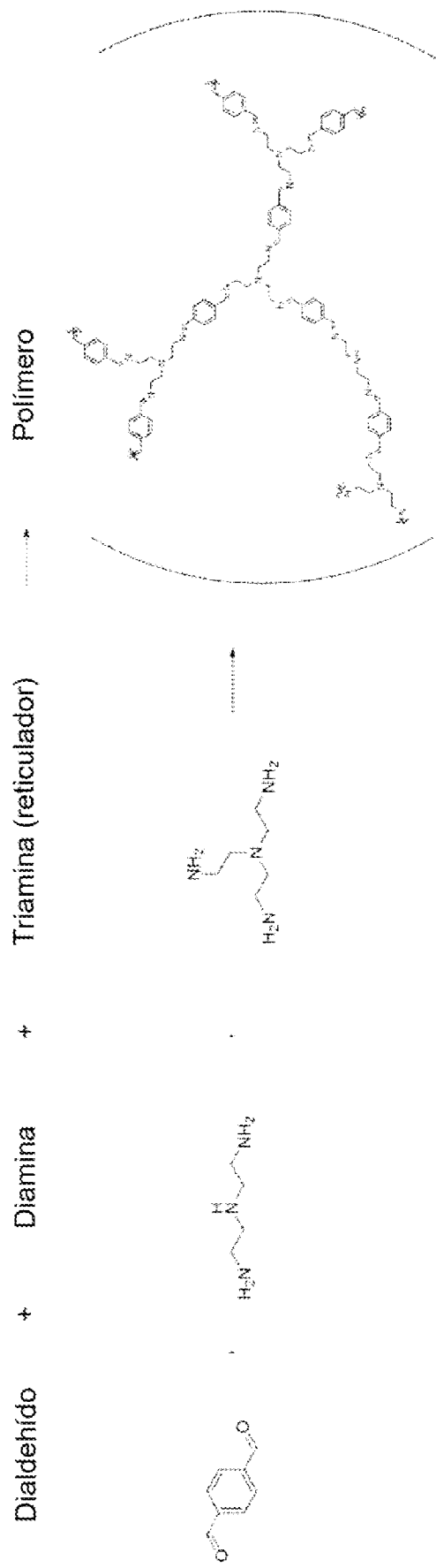


FIG. 1







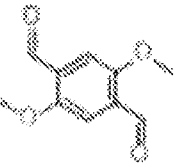

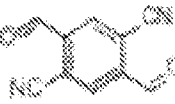





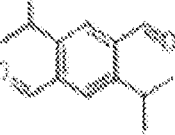
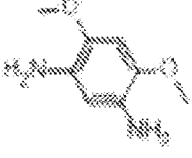




Dialdehídos	Diaminas	Reticuladores
		
		
		
		
		
		
		
		
		

FIG. 2

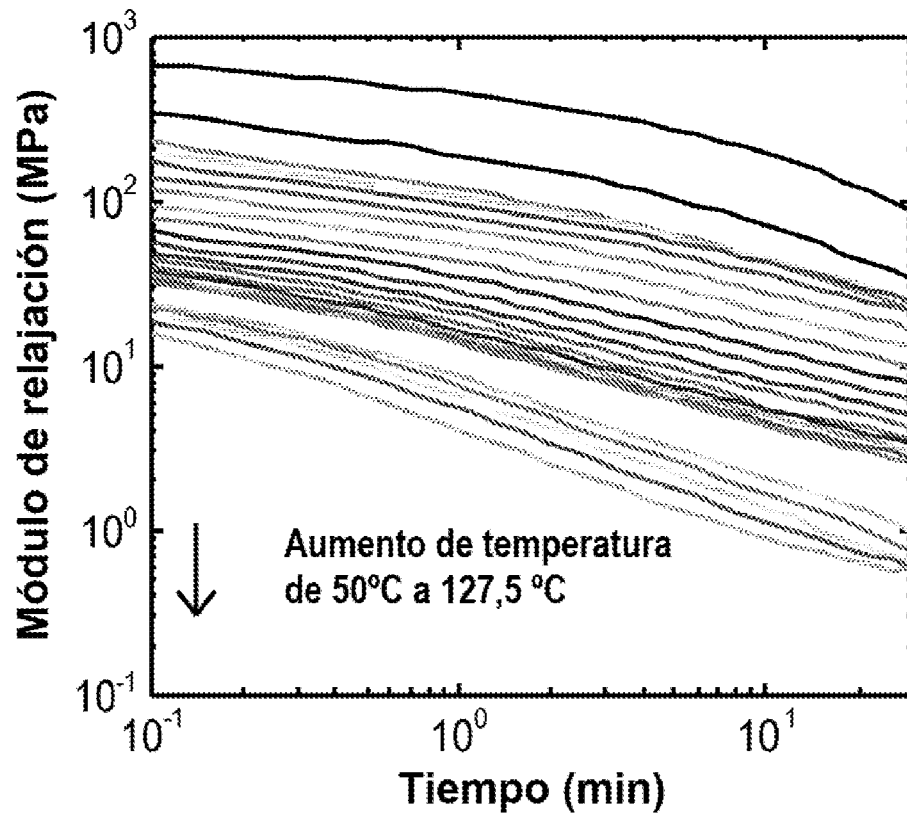


FIG. 3

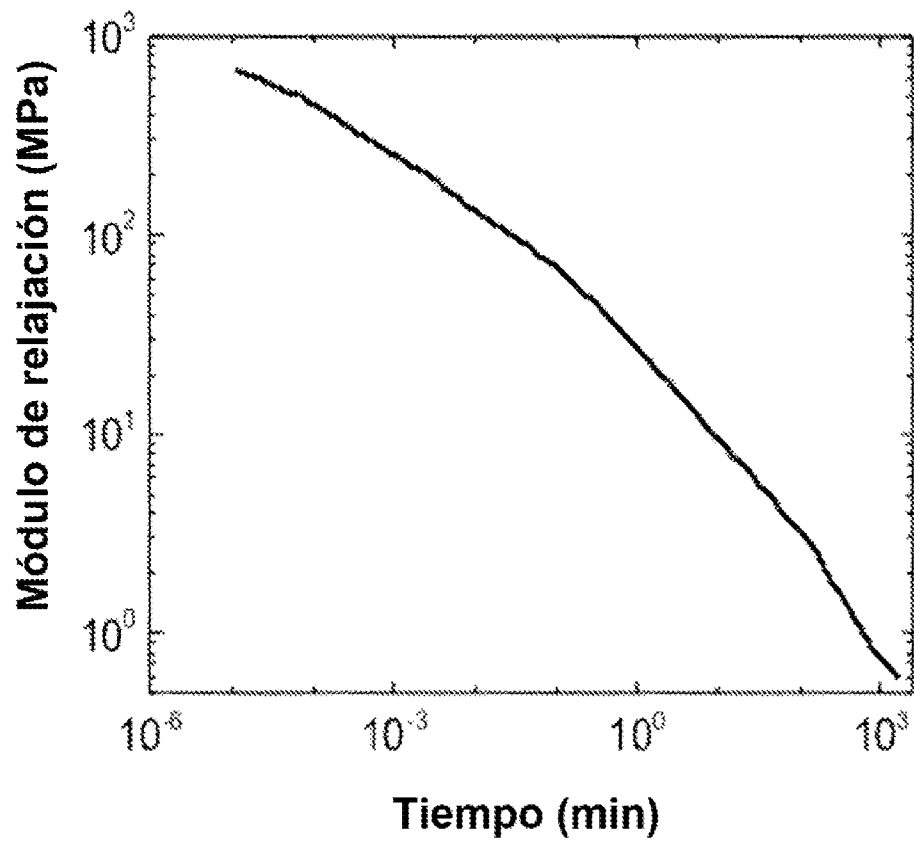


FIG. 4

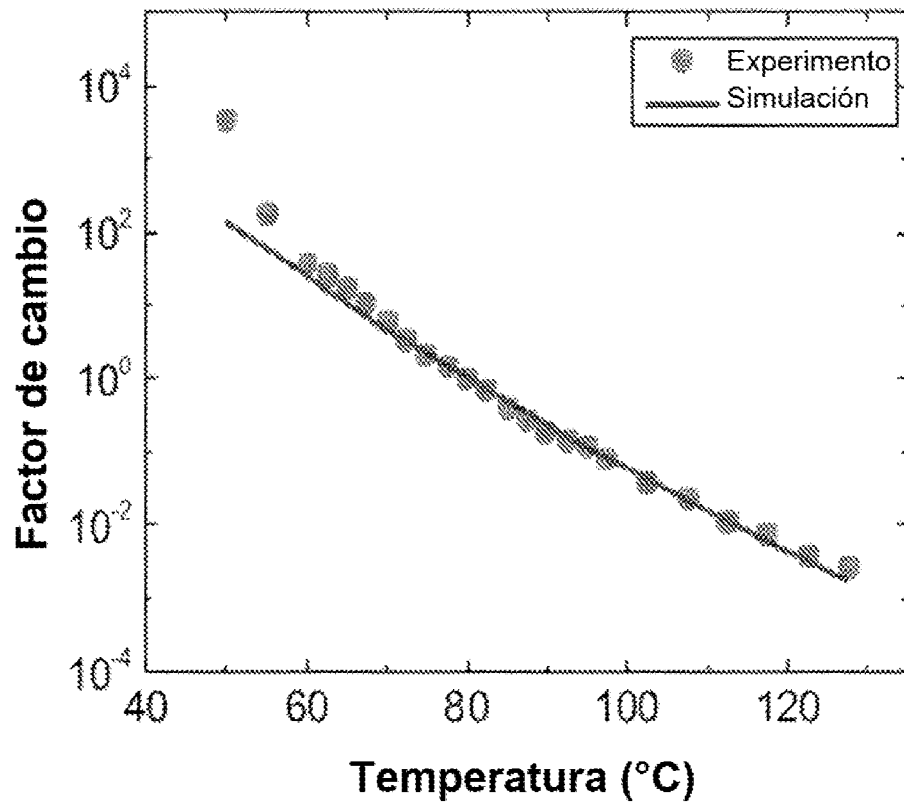


FIG. 5

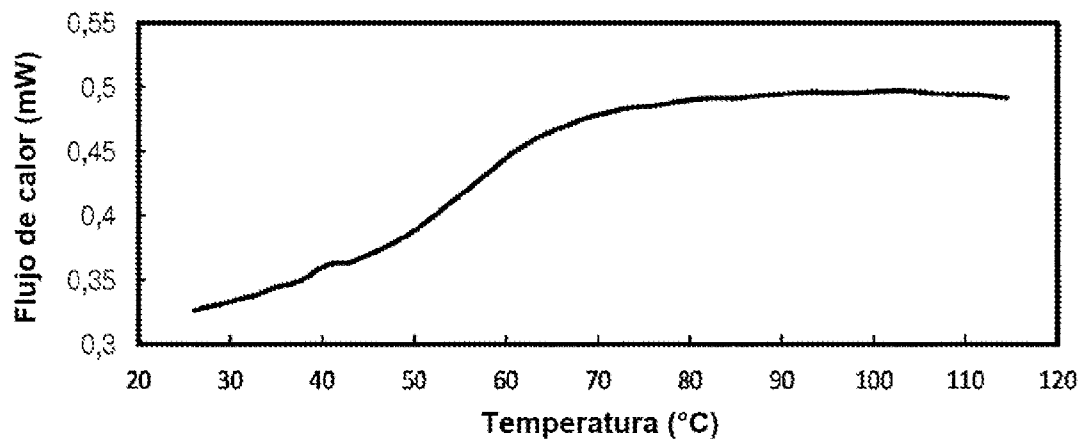


FIG. 6

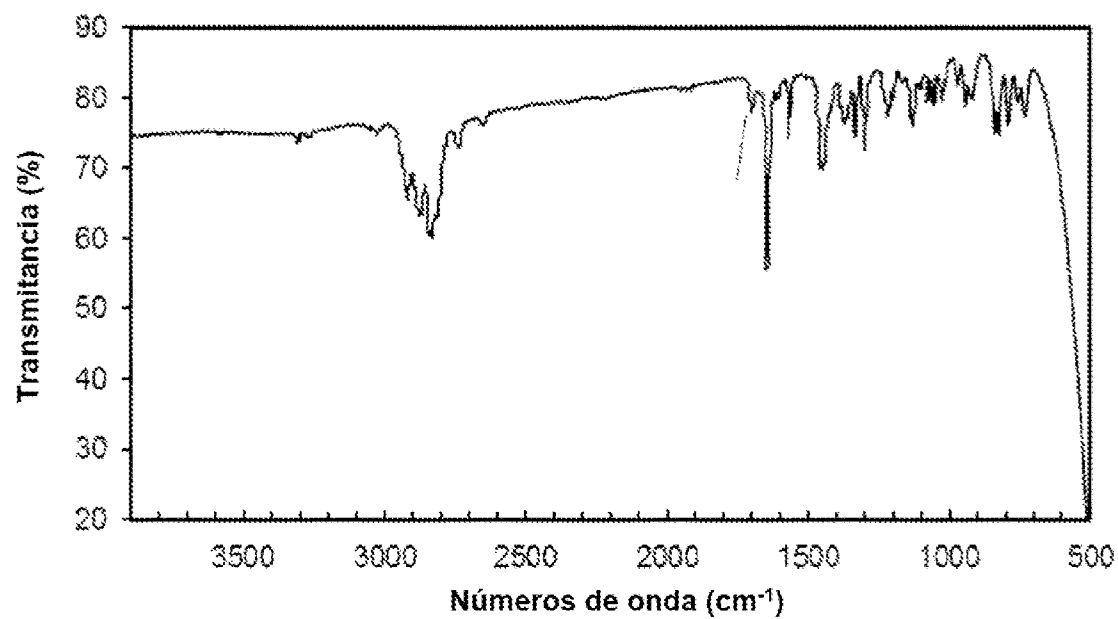


FIG. 7

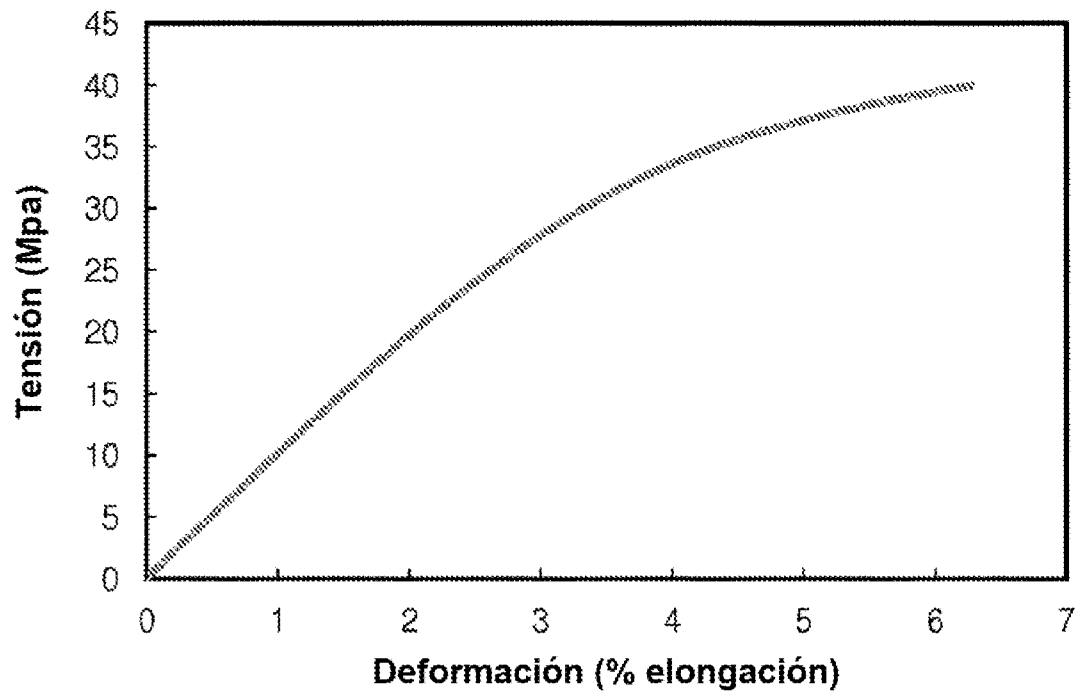


FIG. 8

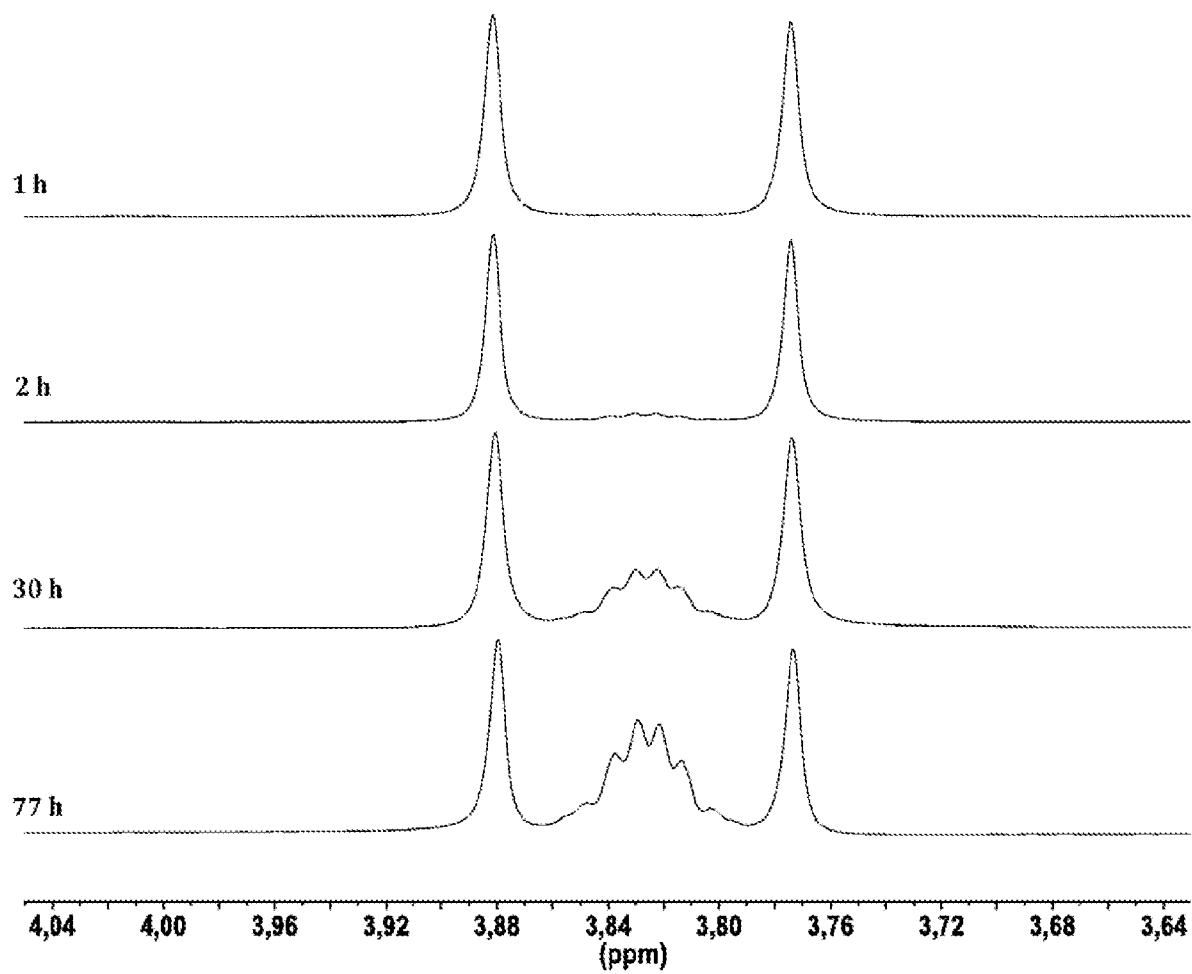


FIG. 9

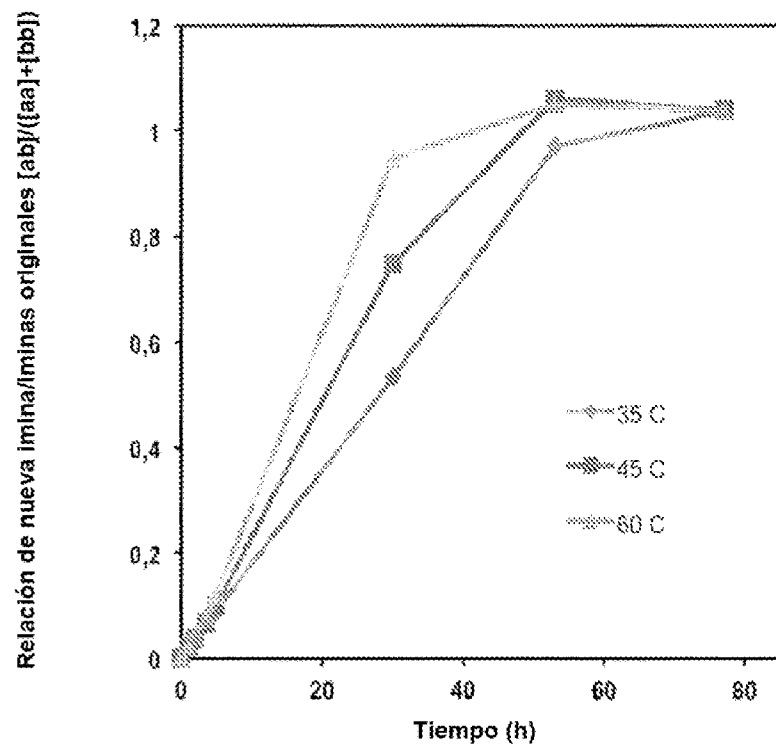


FIG. 10

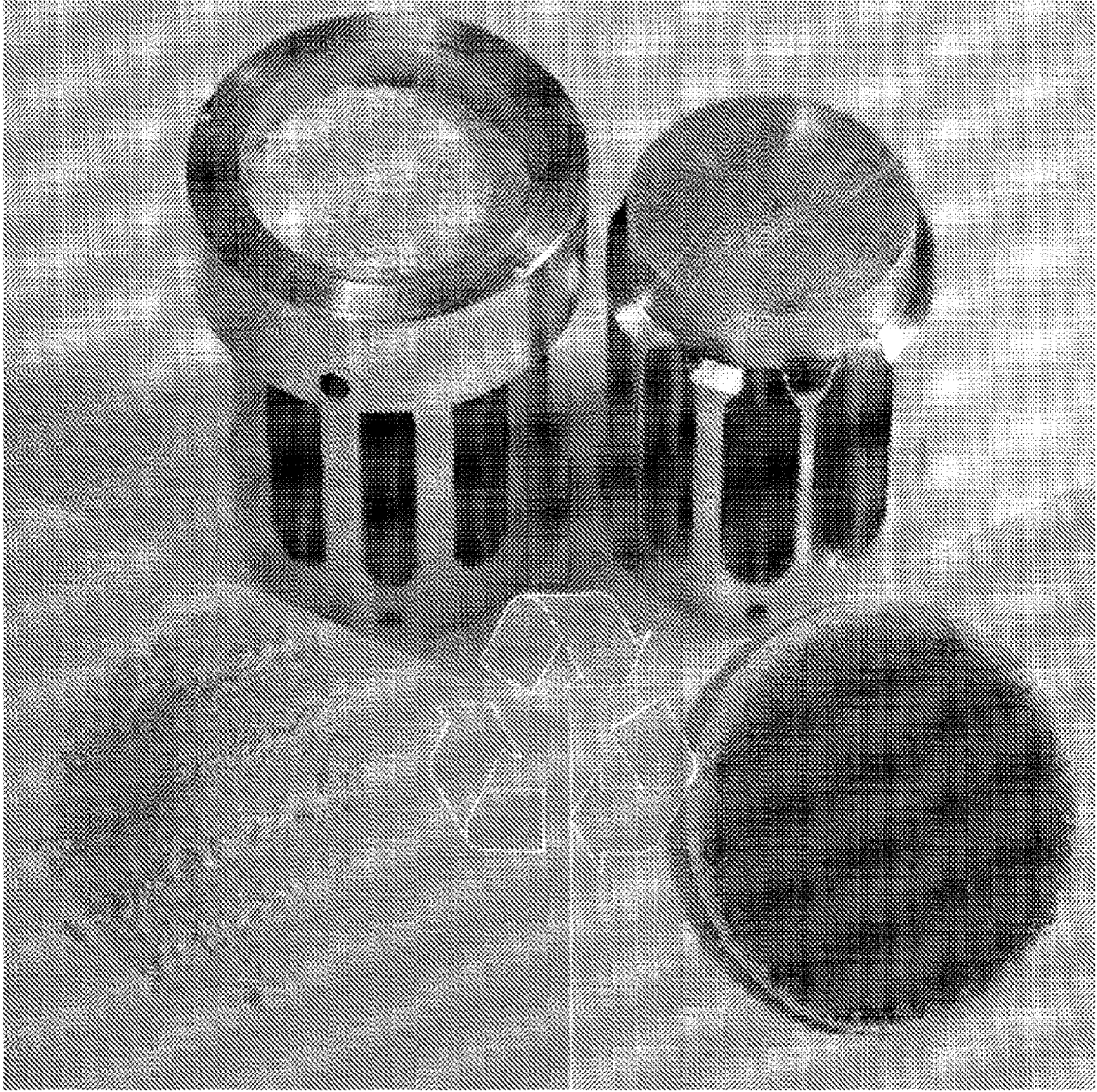


FIG. 11

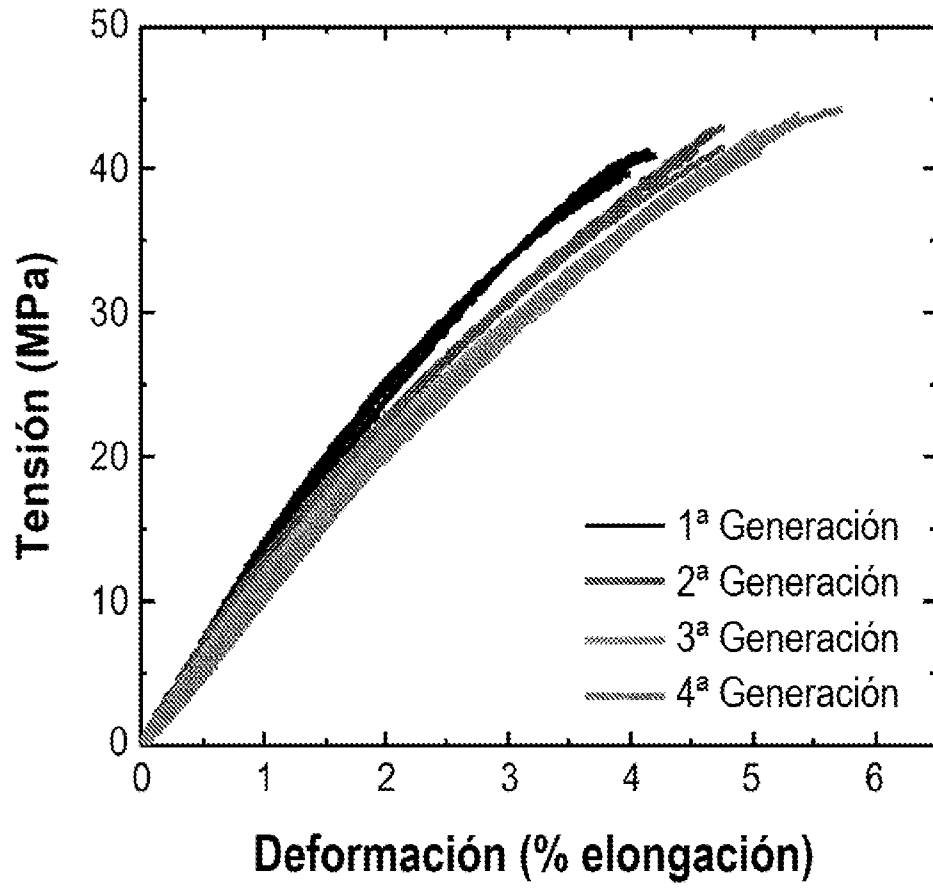


FIG. 12

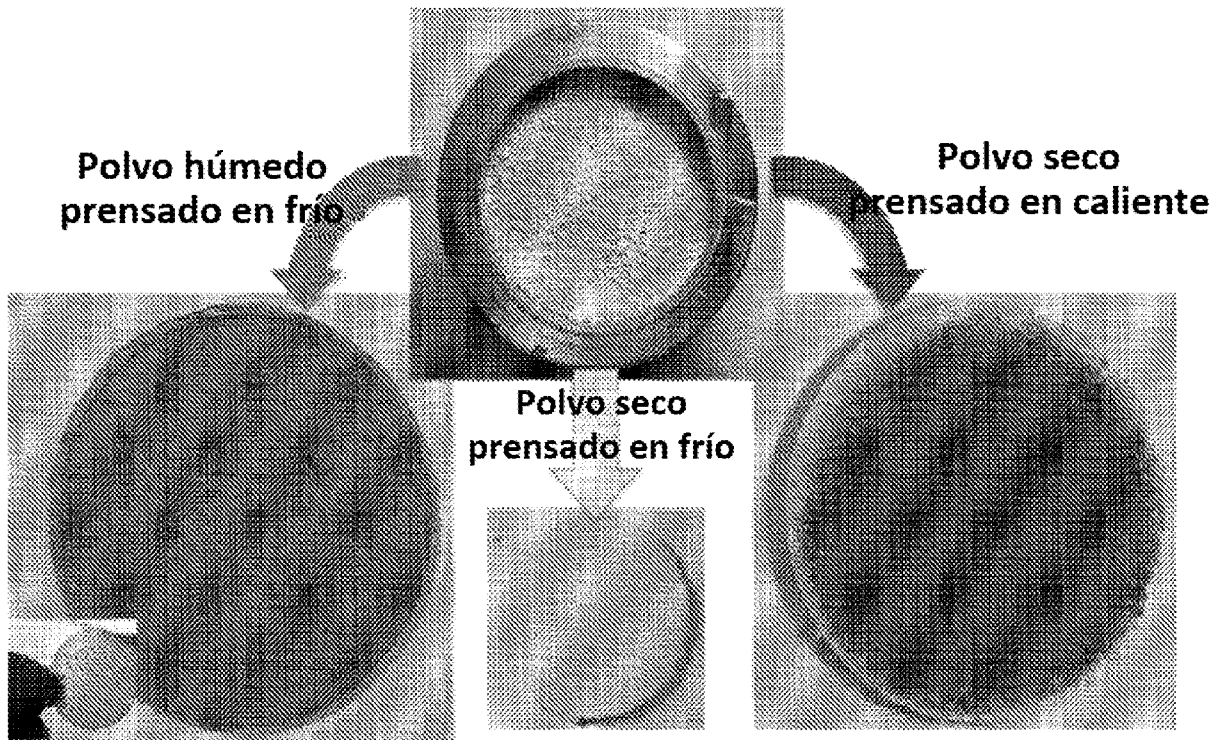


FIG. 13

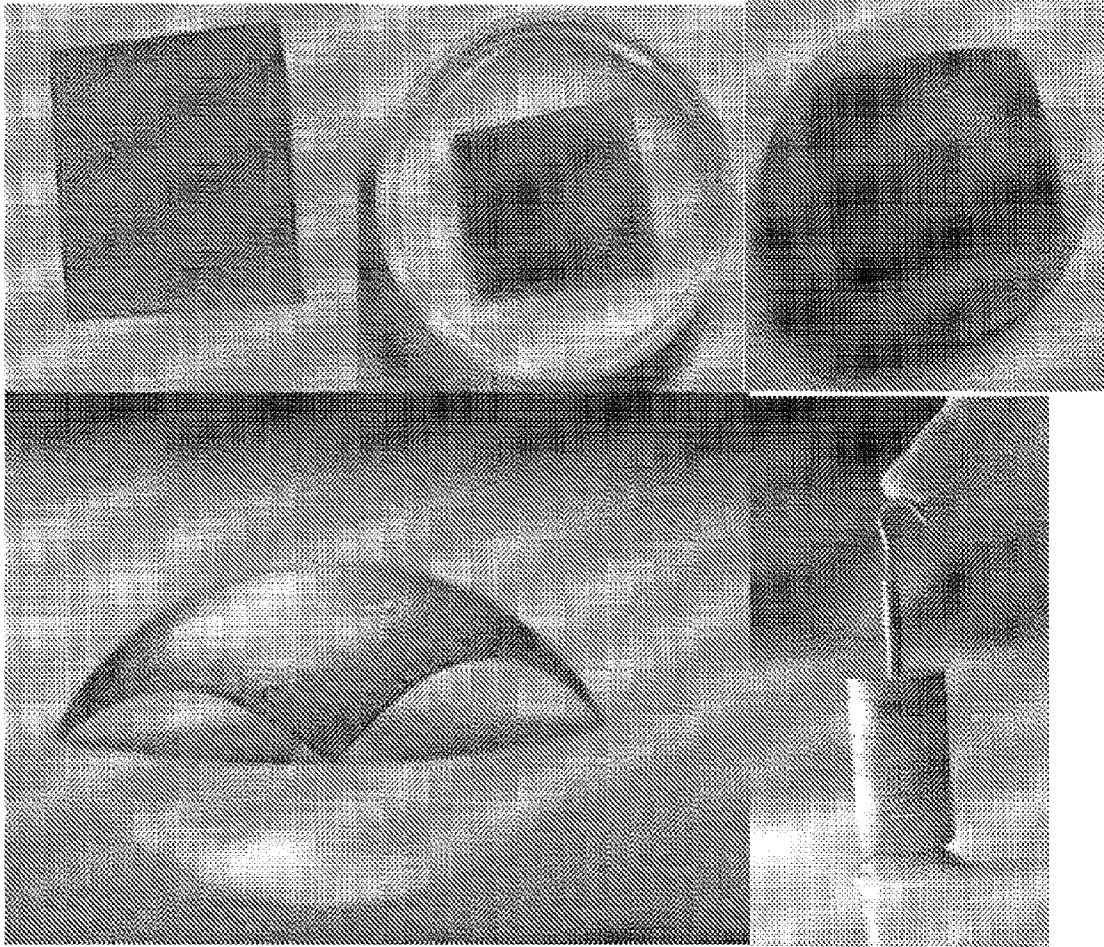


FIG. 14

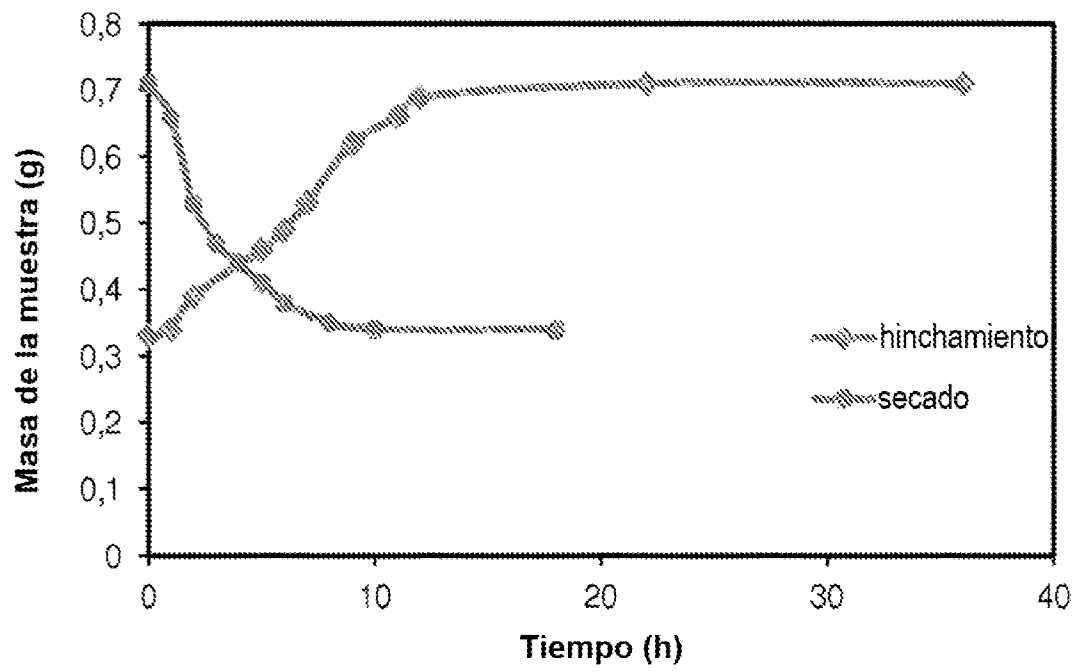


FIG. 15

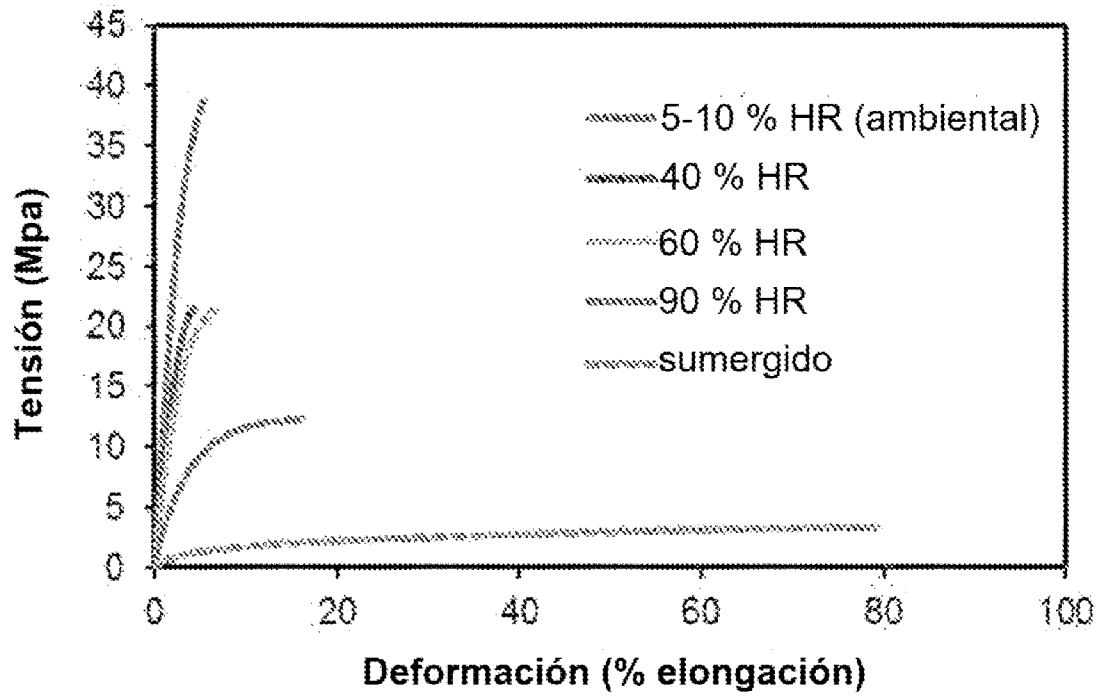


FIG. 16

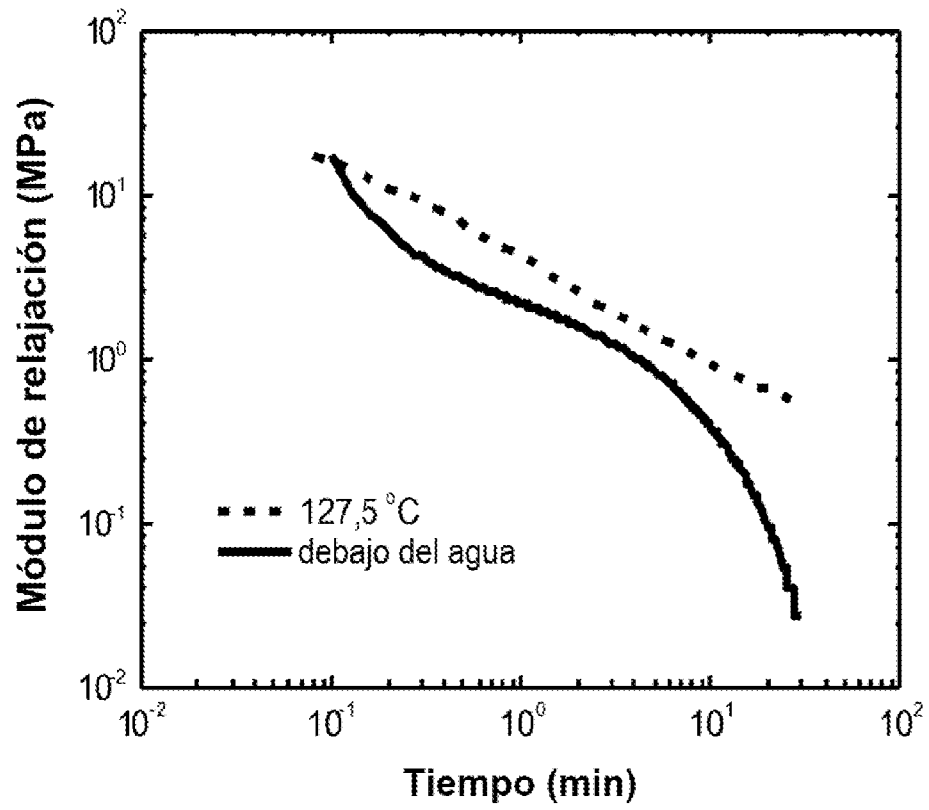


FIG. 17

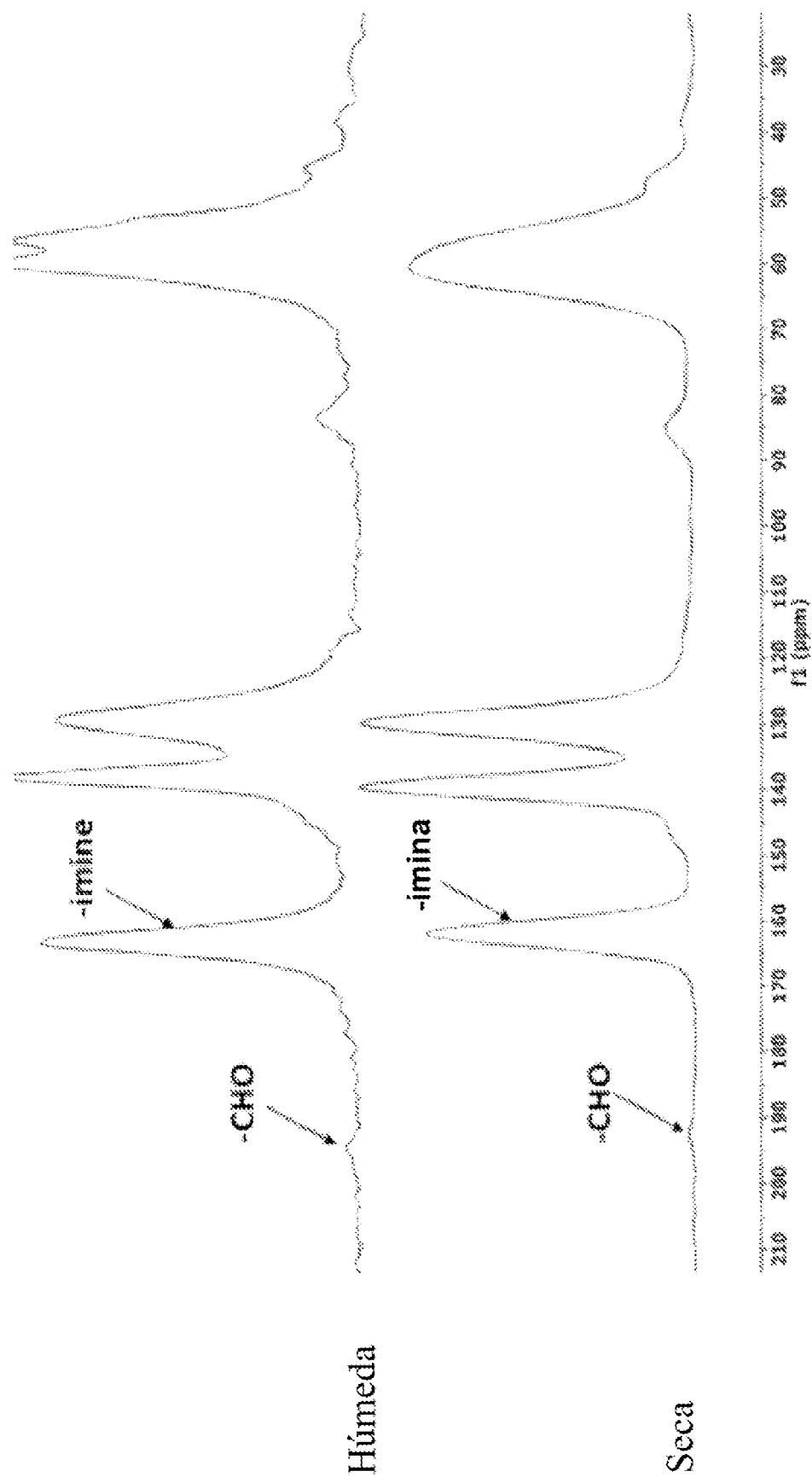


FIG. 18

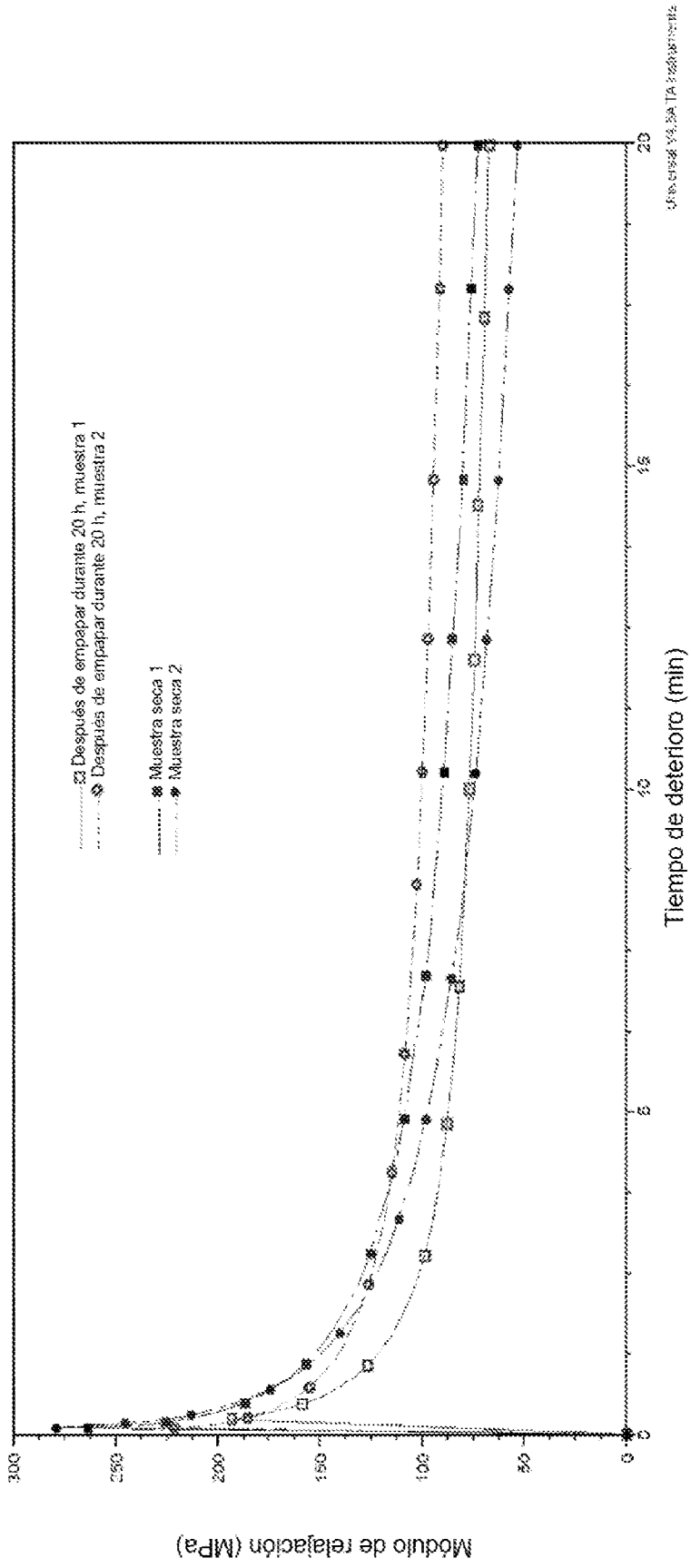


FIG. 20

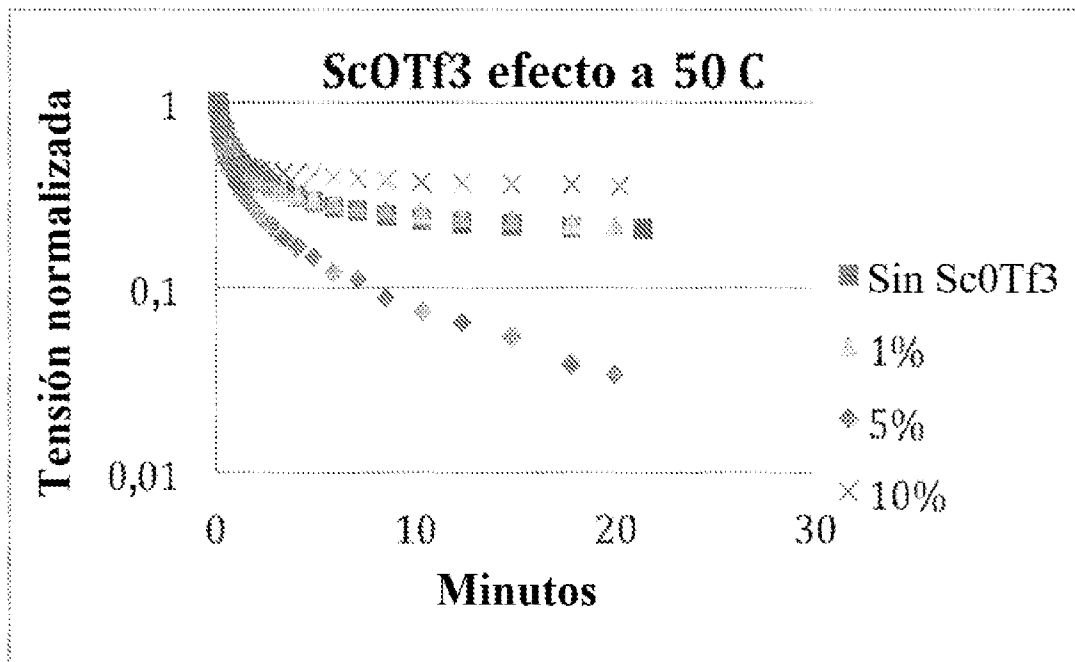


FIG. 21

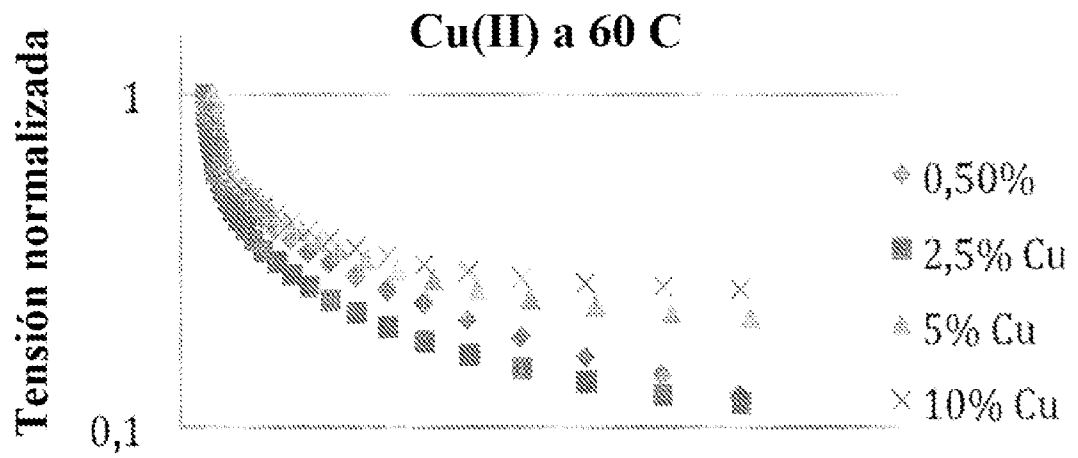


FIG. 22

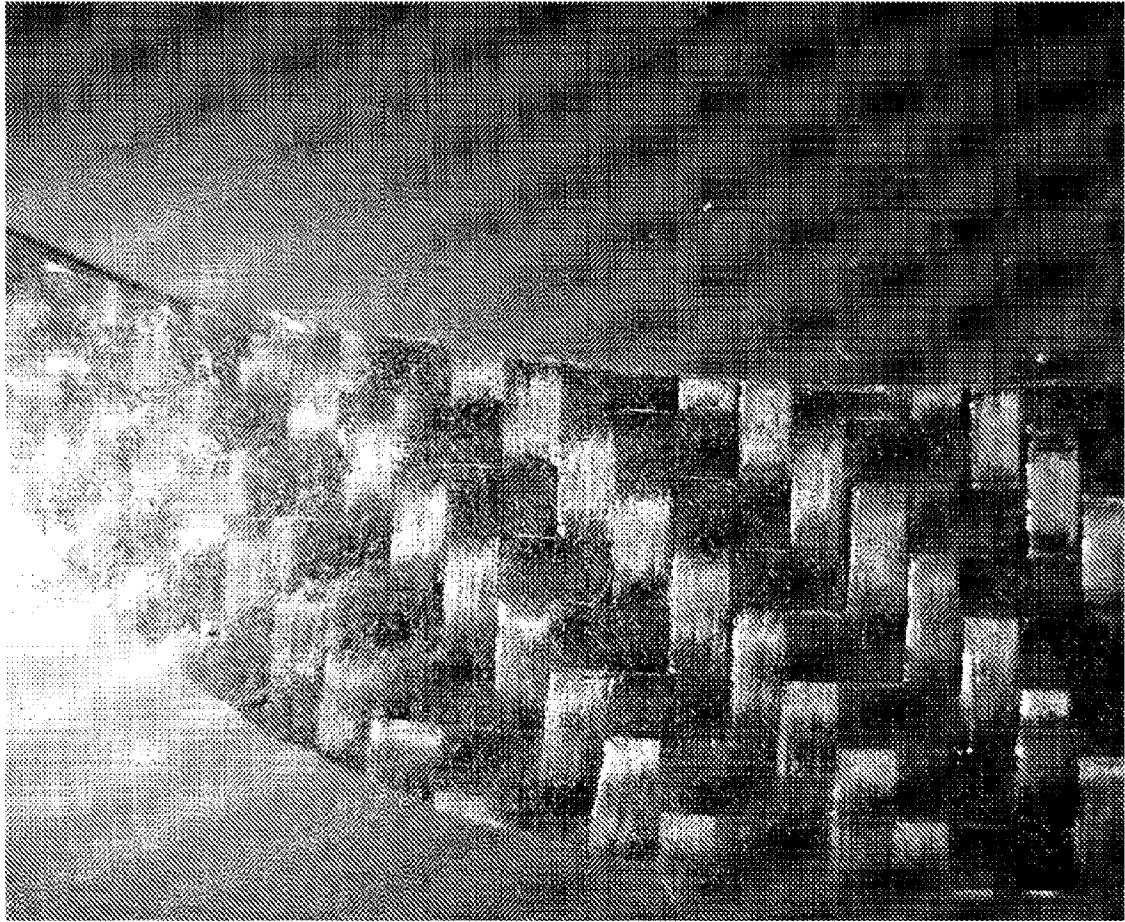


FIG. 23

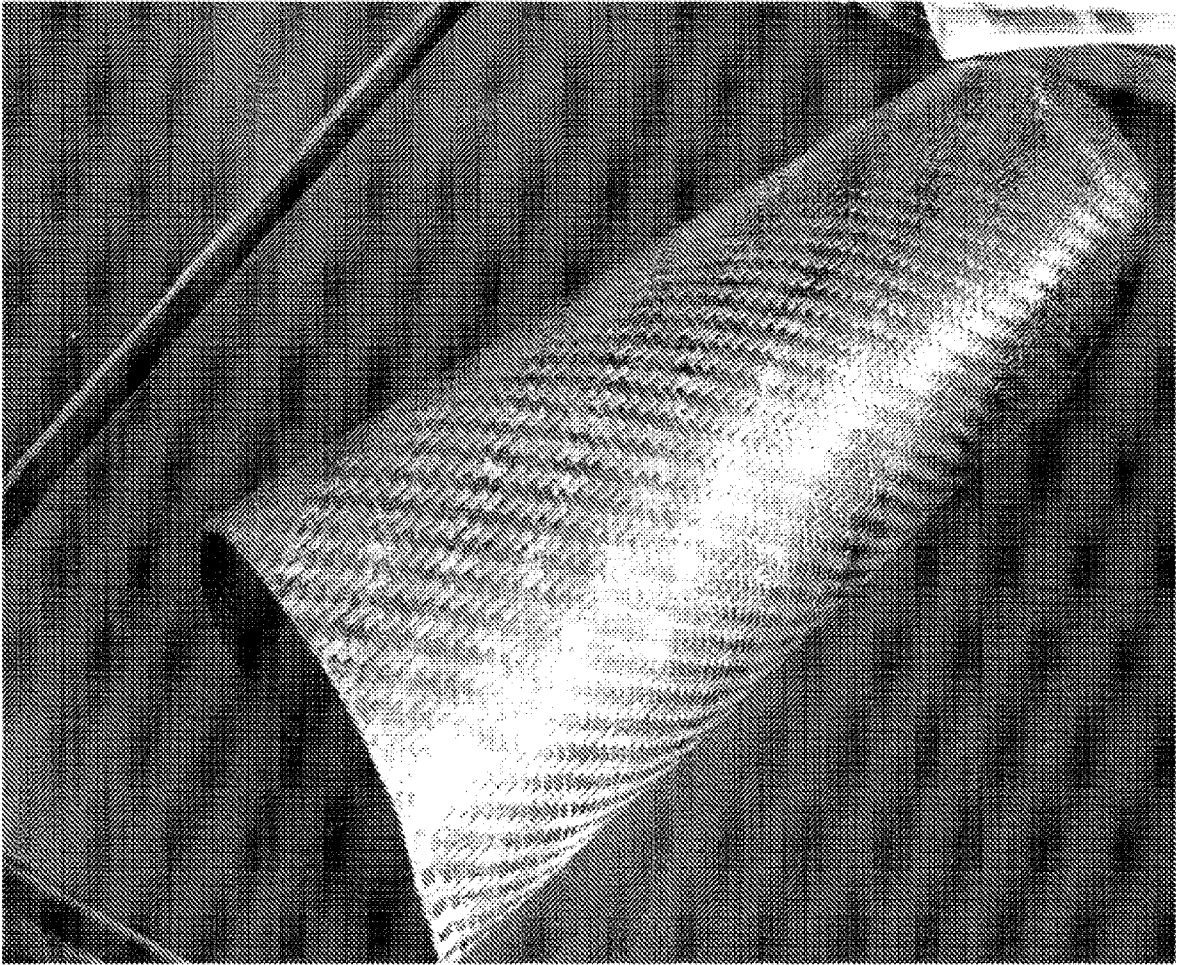


FIG. 24

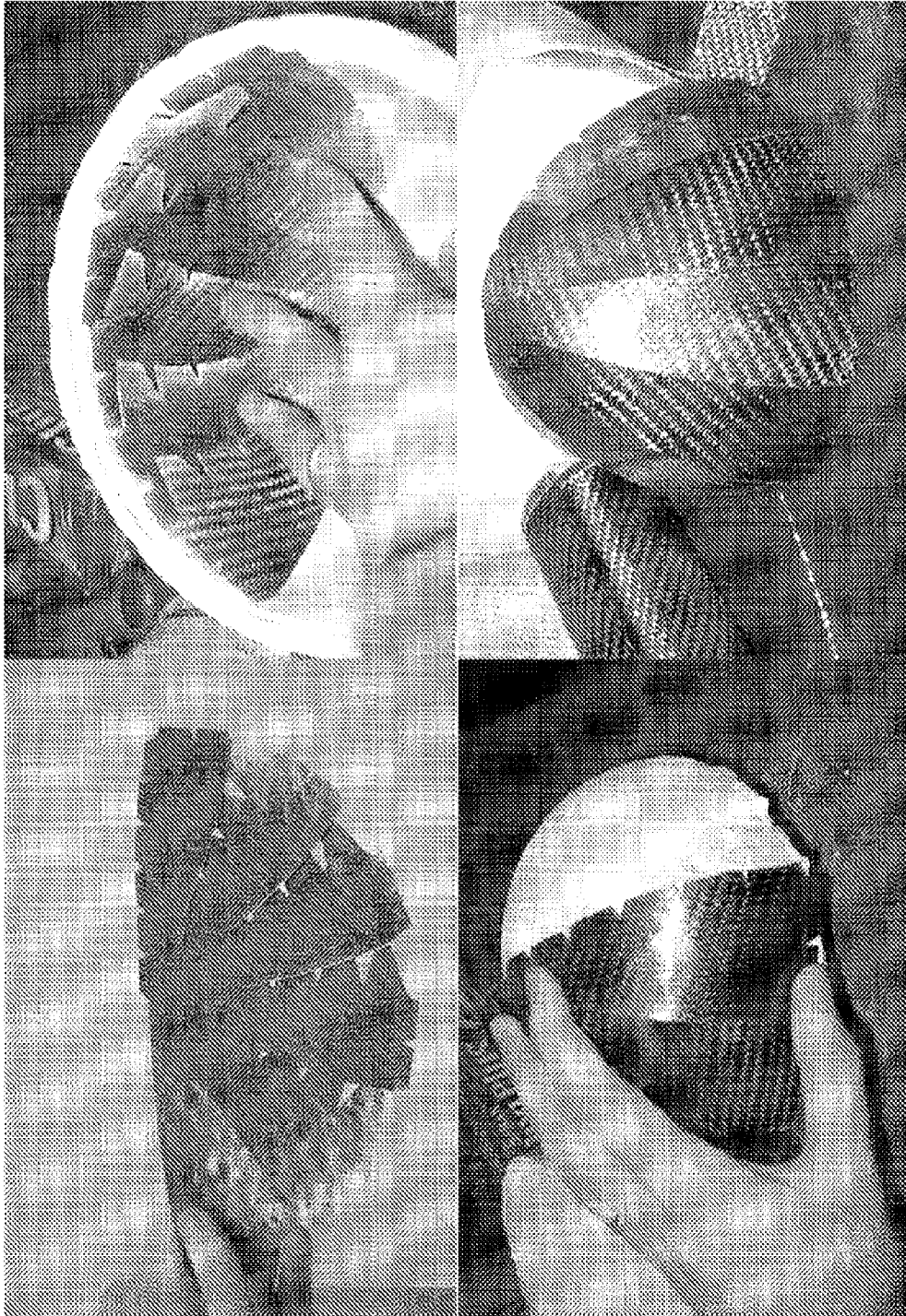


FIG. 25

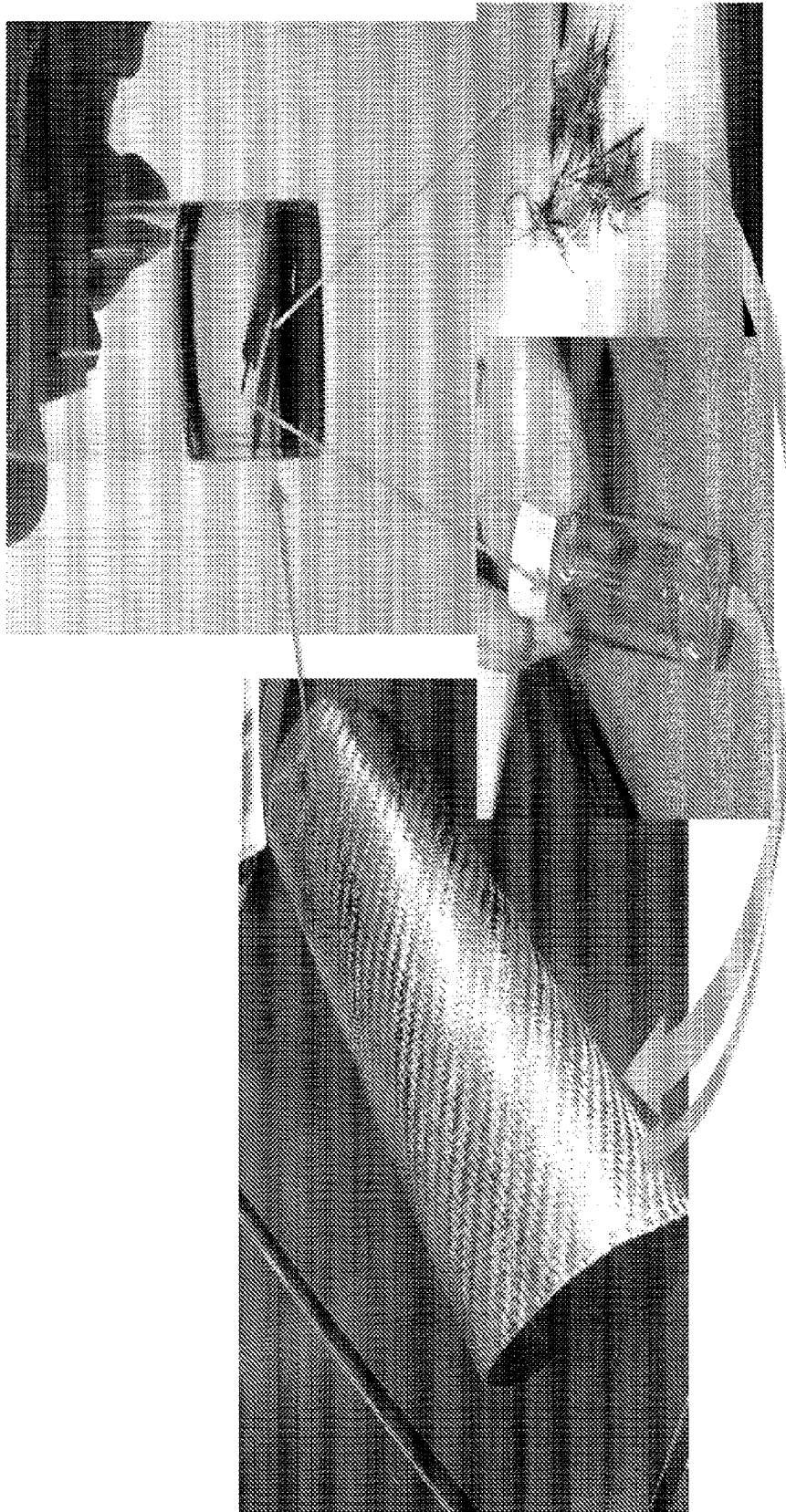


FIG. 26