



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 336 394**

51 Int. Cl.:

C08F 26/02 (2006.01)	C07C 211/21 (2006.01)
C07C 211/62 (2006.01)	C07C 69/708 (2006.01)
C07C 235/08 (2006.01)	C07C 233/05 (2006.01)
C07C 69/347 (2006.01)	C07C 233/56 (2006.01)
C07C 233/09 (2006.01)	C07C 255/19 (2006.01)
C07C 311/03 (2006.01)	C07C 237/06 (2006.01)
C07C 215/90 (2006.01)	C07C 235/46 (2006.01)
C07C 233/11 (2006.01)	C07C 215/08 (2006.01)
C07C 271/12 (2006.01)	C07F 7/18 (2006.01)
C07C 69/54 (2006.01)	C08F 26/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **99936778 .2**

96 Fecha de presentación : **26.07.1999**

97 Número de publicación de la solicitud: **1107997**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.06.2001**

54 Título: **Producción de polímeros.**

30 Prioridad: **25.07.1998 GB 9816167**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.04.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.04.2010

73 Titular/es: **QinetiQ Limited**
85 Buckingham Gate
London SW1 6TD, GB

72 Inventor/es: **Blackwood, Keith, Moray;**
Milne, Paul, Edward, Young;
Goodby, John, William;
Hall, Alan, William y
Kelly, Steven, Malcolm

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 336 394 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

Producción de polímeros.

5 La presente invención se refiere a métodos de producción de compuestos poliméricos, en particular al uso de curado por radiación tal como radiación ultravioleta o térmica, o al curado químico o curado iniciado por haz de electrones. Algunos compuestos que forman polímeros por influencia de luz u.v. forman otro aspecto de la invención, así como polímeros, revestimientos y adhesivos obtenidos con los mismos.

10 La polimerización de dialilaminas usando iniciación por radicales libres es conocida, por ejemplo, de Solomon *et al.*, *J. Macromol. Sci.- Rev Macromol. Chem.*, c15 (1) 143-164 (1976). La iniciación por radicales libres de la polimerización requiere condiciones de reacción bastante extremas que se pueden generar solo en instalaciones de producción, etc. No es adecuada para situaciones en las que se requiere la polimerización *in situ*.

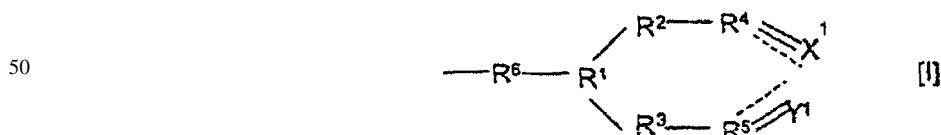
15 Se discuten otras reacciones de polimerización en C.D. McLean *et al.*, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A10(5), pág. 857-873 (1976). Se describen otras reacciones adicionales en los documentos WO 97/16504, WO 97/16472, en los que dichas reacciones se usan de una forma especializada en la producción de compuestos de cristal líquido.

20 Los autores de la invención han encontrado que se pueden activar una amplia variedad de compuestos con al menos dos enlaces múltiples situados de forma adecuada, y en particular dobles enlaces, por la presencia de un grupo atractor de electrones, en particular cuando el grupo atractor de electrones está en una posición que es alfa, beta o gamma respecto a uno o a ambos dobles enlaces, para hacerlos fácilmente polimerizables por influencia de, entre otros, radiación. La expresión "fácilmente polimerizable" significa que los compuestos darán polimerización en condiciones moderadas de temperatura y presión (por ejemplo a temperatura ambiente y presión atmosférica) en presencia de radiación y un iniciador, en un periodo de menos de 24 horas.

30 Los compuestos poliméricos obtenidos de esto incluyen anillos cíclicos. Estos tienen muchas propiedades ventajosas. En particular, la invención se puede usar para generar productos tales como adhesivos (véase la solicitud de patente británica en tramitación junto con la presente, n° 9816169.8), revestimientos, polímeros reticulados o polímeros conductores (véase la solicitud de patente británica en tramitación junto con la presente, n° 9816171.0) dependiendo de otros aspectos de la estructura de los materiales de partida.

35 En su aspecto más amplio, la invención proporciona un método para producir un material polimérico, comprendiendo dicho método someter un material de partida, que incluye dos dobles enlaces que son activados de modo que intervendrán en una reacción de polimerización y en el que los dobles enlaces están suficientemente cerca uno de otro para asegurar que se producirá con preferencia la ciclopimerización, a condiciones adecuadas en las que dicha reacción de polimerización ocurrirá, con la condición de que el material de partida sea distinto de hidrocloreuro de trialilamina.

40 Específicamente, la invención proporciona un método para producir un material polimérico por ciclopimerización, cuyo procedimiento implica el uso de uno o más monómeros como material de partida, que pueden ser iguales o diferentes, y comprende someter dichos uno o más monómeros a condiciones adecuadas de modo que se produzca la ciclopimerización para dar un compuesto polimérico que consiste esencialmente en dichos uno o más monómeros, en el que dichos uno o más monómeros comprenden cada uno un grupo de subfórmula (I), y dicho compuesto polimérico consiste en anillos cíclicos que se forman solo a partir de un grupo de subfórmula (I):



55 en la que al menos uno de (a) R¹ y/o R⁶, (b) R² y/o R³ y (c) R⁴ y/o R⁵ es un grupo atractor de electrones que puede activar una reacción de ciclopimerización;

60 en la que R¹ es CR^a en el que R^a es hidrógeno o alquilo y R⁶ es un enlace; o R¹ y R⁶ juntos forman un grupo atractor de electrones, en el que

(i) R¹ es un grupo S(O)_pR¹³, B, o P(O)_qR¹⁴ en el que R¹³ y R¹⁴ se seleccionan independientemente de hidrógeno o hidrocarbilo, p es 0, 1 ó 2, y q es 1 ó 2; y R⁶ es un enlace; o

65 (ii) R¹ y R⁶ juntos forman un grupo atractor de electrones, en el que R¹ es un átomo de nitrógeno y R⁶ es C(O)-, -S(O)₂-, -C(O)O-, -CH₂O-, o un grupo -CH=CH-R^a- en el que R^a es un grupo atractor de electrones; o

ES 2 336 394 T3

(iii) R^1 es un grupo CH y R^6 es un grupo OC(O), C(O) o S(O)₂; R^2 y R^3 se seleccionan independientemente de $(CR^7R^8)_n$ o un grupo CR^9R^{10} , $CR^7R^8CR^9R^{10}$ o $CR^9R^{10}CR^7R^8$, en el que n es 0, 1 ó 2, R^7 y R^8 se seleccionan independientemente de hidrógeno o alquilo, y uno de R^9 o R^{10} es hidrógeno y el otro es un grupo atractor de electrones, o R^9 y R^{10} juntos forman un grupo atractor de electrones, y

R^4 y R^5 se seleccionan independientemente de C, CH o CR^{11} en el que R^{11} es un grupo atractor de electrones;

la línea de trazos indica la presencia o ausencia de un enlace, y X^1 es un grupo CX^2X^3 en el que el enlace de línea de trazos al que está unido está ausente y un grupo CX^2 en el que el enlace de línea de trazos al que está unidos está presente, Y^1 es un grupo CY^2Y^3 en el que el enlace de línea de trazos al que está unido está ausente y un grupo CY^2 en el que el enlace de línea de trazos al que está unido está presente, y X^2 , X^3 , Y^2 e Y^3 se seleccionan independientemente de hidrógeno y flúor;

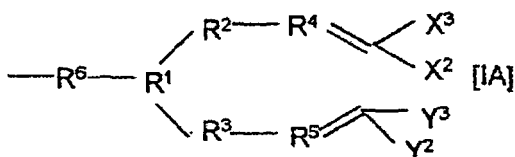
y sometido a las siguientes condiciones adicionales:

(i) que cuando R^1 y R^6 forman juntos el único grupo atractor de electrones y R^1 es CH y R^6 es OC(O), entonces el compuesto ya no contiene un grupo mesogénico, o contiene al menos un grupo adicional de subfórmula (I).

Tal como se usa en esta memoria, la expresión “en ausencia sustancial de disolvente” significa que no hay disolvente presente o no hay suficiente disolvente presente para disolver completamente los reaccionantes, aunque puede haber una pequeña cantidad de diluyente para permitir que los reaccionantes fluyan.

Las condiciones en las que se producirá la polimerización incluyen la influencia de radiación o un haz de electrones, o en presencia de un iniciador químico. La polimerización inducida por radiación o haz de electrones se realiza adecuadamente en ausencia sustancial de un disolvente.

En particular X^1 e Y^1 son grupos CX^2X^3 y CY^1Y^2 respectivamente, y las líneas de trazos representan la ausencia de un enlace. Por lo tanto, los compuestos preferidos son los de subfórmula (IA)



en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , X^2 , X^3 , Y^2 e Y^3 son como se han definido antes.

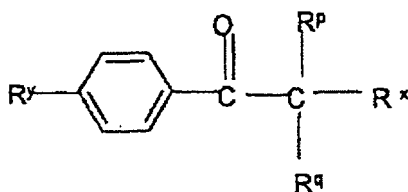
Uno o más de dichos materiales de partida pueden polimerizarse entre sí. Cuando se usa más de un material de partida, el resultado es un copolímero.

Cuando los enlaces de trazos en la subfórmula (I) están presentes, el polímero resultante comprenderá cadenas de poliacetileno. Esto puede conducir a un sistema conjugado y por consiguiente a un polímero conductor.

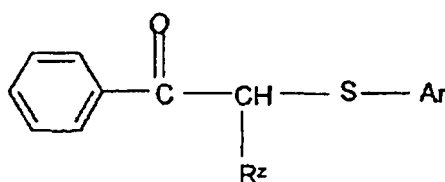
De forma adecuada no hay más de 5 átomos entre o que unen los dobles enlaces en el material de partida, de modo que cuando se produce la ciclopimerización, por ejemplo como se ilustra en lo sucesivo en la figura 1, el tamaño de los anillos formados no es mayor que 7. Preferiblemente, hay de 3 a 5 átomos entre los dobles enlaces.

De forma adecuada, el material de partida es uno que ciclopimeriza en el tipo de condiciones usadas en la producción de polímero. Esto puede comprender la aplicación de radiación tal como radiación uv o térmica, cuando es necesario en presencia de un fotoiniciador, por aplicación de otros tipos de iniciadores tales como iniciadores químicos, o por iniciación usando un haz de electrones. La expresión “iniciador químico” tal como se usa en esta memoria, se refiere a compuestos que pueden iniciar la polimerización, tales como iniciadores por radicales libres e iniciadores de iones, tales como iniciadores catiónicos o aniónicos, como se entiende en la técnica.

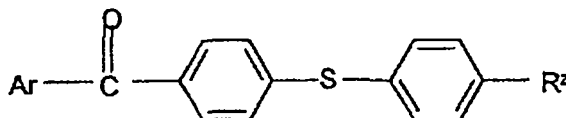
Preferiblemente, los materiales de partida polimerizan por influencia de radiación ultravioleta o térmica, preferiblemente radiación ultravioleta. La ciclopimerización se puede producir espontáneamente o en presencia de un iniciador adecuado. Los ejemplos de iniciadores adecuados incluyen 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), cetonas aromáticas tales como benzofenonas en particular acetofenona; acetofenonas cloradas tales como di- o tri-cloroacetofenona; dialcoxiacetofenonas tales como dimetoxiacetofenonas (vendidas con el nombre comercial “Irgacure 651”); dialquilhidroxiacetofenonas tales como dimetilhidroxiacetofenona (vendida con el nombre comercial “Darocure 1173”); dialquilhidroxiacetofenona sustituida, éteres alquílicos, tales como compuestos de fórmula



10 en la que R^y es alquilo y en particular 2,2-dimetiletilo, R^x es hidroxilo o halógeno tal como cloro, y R^p y R^q se seleccionan independientemente de alquilo o halógeno tal como cloro (son ejemplos los que se venden con los nombres comerciales "Darocure 1116" y "Trigonal P1"); 1-benzoilciclohexanol-2 (vendido con el nombre comercial "Irgacure 184"); benzoina o derivados tales como acetato de benzoina, benzoin-alquil-éteres en particular benzoin-butil-éter, dialcoxibenzoinas tales como dimetoxibenzoina o desoxibenzoina; dibencil-cetona; ésteres de aciloxima tales como ésteres de metilo o etilo de aciloxima (vendidos con el nombre comercial "Quantaqure PDO"); óxidos de acilfosfina, acilfosfonatos tales como dialquilacilfosfonato, cetosulfuros, por ejemplo de fórmula



25 en la que R^z es alquilo y Ar es un grupo arilo; disulfuros de dibenzoilo tales como disulfuro de 4,4'-dialquilbenzoilo; ditiocarbonato de difenilo; benzofenona; 4,4'-bis(N,N-dialquilamino)benzofenona; fluorenona; tioxantona; bencilo; o un compuesto de fórmula



35 en la que Ar es un grupo arilo tal como fenilo y R^z es alquilo, tal como metilo (vendido con el nombre comercial "Speedcure BMDS").

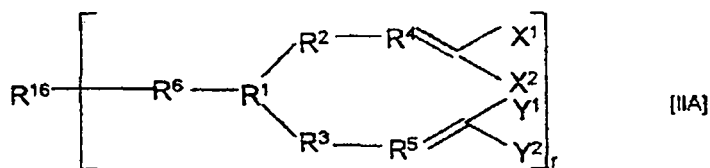
40 Tal como se usa en esta memoria, el término "alquilo" se refiere a grupos alquilo de cadena lineal o ramificada, que contienen adecuadamente hasta 20 y preferiblemente hasta 6 átomos de carbono. El término "alqueno" y "alquino" se refieren a cadenas lineales o ramificadas insaturadas, que incluyen, por ejemplo 2-20 átomos de carbono, por ejemplo de 2 a 6 átomos de carbono. Las cadenas pueden incluir uno o más dobles o triples enlaces respectivamente. Además, el término "arilo" se refiere a grupos aromáticos tales como fenilo o naftilo.

45 El término "hidrocarbilo" se refiere a cualquier estructura que comprende átomos de carbono e hidrógeno. Por ejemplo, estos pueden ser alquilo, alqueno, alquino, arilo tal como fenilo o naftilo, arilalquilo, cicloalquilo, cicloalqueno o cicloalquino. Contendrán de forma adecuada hasta 20 y preferiblemente hasta 10 átomos de carbono. El término "heterociclilo" incluye anillos aromáticos y no aromáticos, que contienen, por ejemplo de 4 a 20, adecuadamente de 5 a 10 átomos en el anillo, al menos uno de los cuales es un heteroátomo, tal como oxígeno, azufre o nitrógeno. Los ejemplos de dichos grupos incluyen furilo, tienilo, pirrolilo, pirrolidinilo, imidazolilo, triazolilo, tiazolilo, tetrazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, pirazolilo, piridilo, pirimidinilo, pirazinilo, piridazinilo, triazinilo, quinolinilo, iosquinolinilo, quinoxalinilo, benzotiazolilo, benzoxazolilo, benzotienilo o benzofurilo.

50 La expresión "grupo funcional" se refiere a grupos reactivos tales como halógeno, ciano, nitro, oxo, $C(O)_nR^a$, OR^a , $S(O)_tR^a$, NR^bR^c , $OC(O)NR^bR^c$, $C(O)NR^bR^c$, $OC(O)NR^bR^c$, $-NR^7C(O)_nR^6$, $-NR^aCONR^bR^c$, $-C=NOR^a$, $-N=CR^bR^c$, $S(O)_tNR^bR^c$, $C(S)_nR^a$, $C(S)OR^a$, $C(S)NR^bR^c$ o $-NR^bS(O)_tR^a$ en los que R^a , R^b y R^c se seleccionan independientemente de hidrógeno o hidrocarbilo opcionalmente sustituido, o R^b y R^c juntos forman un anillo opcionalmente sustituido que contiene opcionalmente más heteroátomos, tales como $S(O)_s$, oxígeno y nitrógeno, n es un número entero 1 ó 2, t es 0 o un número entero 1-3. En particular los grupos funcionales son grupos tales como halógeno, ciano, nitro, oxo, $C(O)_nR^a$, OR^a , $S(O)_tR^a$, NR^bR^c , $OC(O)NR^bR^c$, $C(O)NR^bR^c$, $OC(O)NR^bR^c$, $-NR^7C(O)_nR^6$, $-NR^aCONR^bR^c$, $-NR^aCSNR^bR^c$, $-C=NOR^a$, $-N=CR^bR^c$, $S(O)_tNR^bR^c$, o $-NR^bS(O)_tR^a$ en los que R^a , R^b y R^c , n y t son como se han definido antes.

65 El término "heteroátomo" como se usa en esta memoria, se refiere a átomos que no son carbono tales como átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre. Cuando hay presentes átomos de nitrógeno, en general estarán presentes como parte de un resto amino, de modo que estarán sustituidos por ejemplo con hidrógeno o alquilo.

y en particular un compuesto de fórmula (IIA)

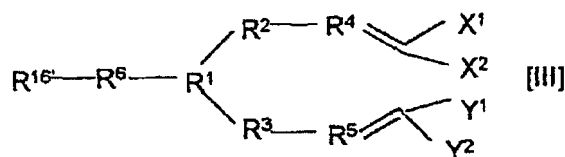


15 en la que X¹, X², X³, Y¹, Y², Y³, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y los enlaces de trazos son como se han definido en relación con la fórmula (I) anterior, r es un número entero de 1 o más, y R¹⁶ es un grupo puente, un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, un grupo perhalogenoalquilo o una amida, de valencia r.

20 Cuando en el compuesto de fórmula (II) y (IIA) r es 1, los compuestos se pueden polimerizar fácilmente para formar una variedad de tipos de polímero dependiendo de la naturaleza del grupo R¹⁶ y en la siguiente tabla 1 se incluyen ejemplos de grupos que se encuentran habitualmente en la tecnología de polímeros. Algunos pueden ser capaces de actuar, por ejemplo, como adhesivos curables por radiación como se describe en la solicitud de patente británica en tramitación junto con la presente n° 9816169.8.

25 Sin embargo, se pueden encontrar otras aplicaciones para dichos polímeros obtenidos usando el procedimiento de la invención.

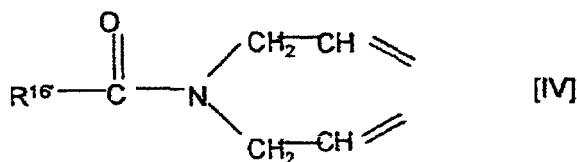
Los monómeros de este tipo se pueden representar como la estructura (III)



40 en la que X¹, X², Y¹, Y², R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son como se han definido antes en relación con la fórmula (I) anterior, R¹⁶ es un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, un grupo perhalogenoalquilo o una amida.

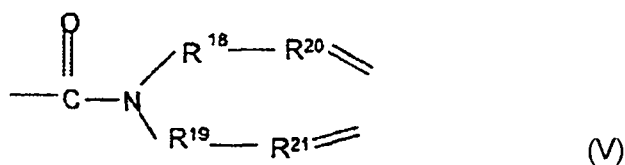
45 Preferiblemente, en los compuestos de fórmula (III) anteriores, R¹ y R⁶ forman un grupo atractor de electrones. De forma adecuada entonces R² y R³ son grupos (CR⁷R⁸)_n y R⁴ y R⁵ son grupos CH. Adecuadamente, en el caso de adhesivos, R¹⁶ comprende un grupo hidrocarbilo, opcionalmente sustituido con un grupo funcional. Preferiblemente, R⁷ incluye un resto insaturado, tal como un grupo arilo o alqueno, o un sustituyente carbonilo.

Una clase de compuestos de fórmula (II) son aquellos de fórmula (IV)



60 en la que R¹⁶ es como se ha definido antes, y en particular es un grupo alquilo, alqueno, alquino o arilo opcionalmente sustituido, en el que los sustituyentes opcionales se pueden seleccionar de halógeno, hidroxilo, carboxi o sales de los mismos o aciloxi. Estos compuestos se pueden usar en forma de monómero como composiciones de adhesivos. Sin embargo, los polímeros preformados obtenidos por polimerización de estos monómeros forman un aspecto de la presente invención.

65 Alternativamente, R¹⁶ en la fórmula (IV) puede comprender un grupo perhalogenoalquilo, por ejemplo de 1 a 3 átomos de carbono, tal como un grupo perhalogenometilo, en particular perfluorometilo. Otro grupo para R¹⁶ en la fórmula (IV) es una amida sustituida con dialqueno, por ejemplo de subfórmula (V)



10 en la que R^{18} y R^{19} se seleccionan de los grupos definidos antes para R^2 y R^3 en relación con la fórmula (I), y son preferiblemente grupos $-CH_2-$ o $-CH_2CH_2-$; y R^{20} y R^{21} se seleccionan de grupos definidos antes como R^3 y R^4 en relación con la fórmula (I) y son preferiblemente grupos $-CH-$. Dichos grupos activarían además los dobles enlaces y darían lugar a la posibilidad de formación de redes poliméricas reticuladas.

15 La invención también se puede aplicar a otros tipos de polímeros, por ejemplo, cuando en los compuestos de fórmula (II), r es mayor que 1, la polimerización puede dar como resultados redes poliméricas. Son ejemplos particulares los compuestos de fórmula (II) como se ha definido antes, en los que R^{16} es un grupo puente y r es un número entero de 2 o más, por ejemplo de 2 a 8 y preferiblemente 2-4.

20 Al polimerizar dichos compuestos, se forman redes cuyas propiedades se pueden seleccionar dependiendo de la naturaleza exacta del grupo R^{16} , la cantidad de terminador de la cadena presente y las condiciones de polimerización usadas. La polimerización se producirá de acuerdo con el esquema general presentado en la figura 1 en lo sucesivo.

25 De forma adecuada, r es un número entero de 2 a 6, preferiblemente de 2 a 4. Los polímeros producidos pueden ser útiles en una serie de aplicaciones diferentes incluyendo la producción de polímeros reticulados y los usados en gestión térmica. Dichas aplicaciones se describen y reivindican en la solicitud de patente británica en tramitación junto con la presente nº 9816171.0.

30 La gestión térmica es el control de las propiedades ópticas de los materiales a través de las longitudes de onda solar y térmica ($\sim 0,7 - 12$ micrómetros). Este control de la radiación transmitida, reflejada y absorbida da el potencial para diseñar sistemas que pueden realizar selectivamente diferentes tareas a diferentes longitudes de onda. Por ejemplo, el uso de revestimientos de plata en la industria del vidrio para limitar la transmisión solar (material transparente a longitudes de onda visibles pero reflectante en la solar) y por lo tanto prevenir el calentamiento por "efecto invernadero". Otro ejemplo podrían ser los calentadores de agua solares, en los que el material es transparente a las longitudes de onda de NIR, pero reflectante a longitudes de onda mayores. Los beneficios de la gestión térmica podrían ser menores costes de aire acondicionado/calentamiento.

35

Las propiedades del polímero obtenido de esta forma dependerán de una variedad de factores, pero dependerán en gran medida de la naturaleza del grupo R^{16} .

40 De forma adecuada R^{16} comprenderá un grupo puente, por ejemplo como se conoce en la química de polímeros, pintura o revestimientos. Estos pueden incluir grupos alquilo de cadena lineal o ramificada, opcionalmente sustituidos o con grupos funcionales o grupos siloxano interpuestos tales como alquilsiloxanos. Los grupos puente adecuados incluyen los encontrados en polietilenos, polipropilenos, náilonos, como se listan en la tabla 1.

45

(Tabla pasa a página siguiente)

50

55

60

65

ES 2 336 394 T3

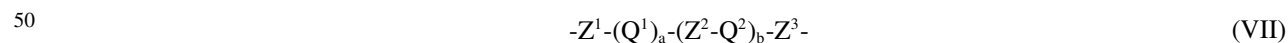
TABLA 1

Tipo de polímero	Unidad que se repite del grupo puente
Polietileno	CH ₂
Poliestireno	CH ₂ CH(C ₆ H ₅) en el que el anillo de fenilo está opcionalmente sustituido
Poliisobutileno	CH ₂ CH(CH(CH ₃) ₂)
Poliisopreno	CH ₂ CH(CH ₃)
Politetrafluoroetileno	CH ₂ (CF ₂) _x CH ₂
Poli(fluoruro de vinilideno)	CH ₂ (CF ₂ CH ₂) _x
Poli(óxido de etileno)	(OCH ₂ CH(CH ₃)) _x O
Nailon	CH ₂ (NHCOCH ₂) _x CH ₂
Péptido	CH ₂ (NHCOCHR) _x CH ₂
Poliuretanos	-NH-CO-O-
Poliésteres	-RC(O)OR'- en el que R y R' son grupos orgánicos tales como hidrocarbilo
Polisiloxanos	p. ej. -SiO ₂ -, -R ₂ SiO- o -R ₂ Si ₂ O ₃ - en los que R es un grupo orgánico tal como hidrocarbilo
Poliacrilatos	-CH ₂ C(COOH)H-
Poliureas	-NHCONH-
Politiureas	-NH-C(S)-NH-

La longitud del grupo puente afectará a las propiedades del material polimérico derivado del mismo. Esto se puede usar para diseñar polímeros con propiedades que son las más adecuadas para la aplicación. Por ejemplo, cuando el grupo puente comprende cadenas relativamente largas (por ejemplo, con más de 6 unidades que se repiten, por ejemplo 6-20 unidades que se repiten), el polímero tendrá propiedades plásticas flexibles. Alternativamente, cuando el grupo puente es relativamente corto (p. ej., menos de 6 unidades que se repiten) el material será más frágil.

Los materiales compuestos también se pueden producir polimerizando compuestos de fórmula (I) en presencia de otros restos tales como grafito, éteres tales como éteres corona o tioéteres, ftalocianinas, bupiridilos o compuestos cristalinos líquidos, todos los cuales producirán polímeros compuestos con propiedades modificadas.

Los ejemplos de los posibles grupos puente R¹⁶ en el que r es 2, son grupos de subfórmula (VII)



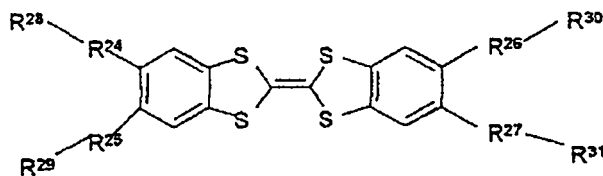
en la que a y b se seleccionan independientemente de 0, 1 ó 2, Z¹, Z² y Z³ se seleccionan independientemente de un enlace, una cadena de alquilo o alqueno lineal o ramificada, opcionalmente sustituida, en la que uno o más átomos de carbono no adyacentes se sustituyen por un heteroátomo o un grupo amida, Q¹ y Q² se seleccionan independientemente de un anillo carbocíclico o heterocíclico opcionalmente sustituido, que contiene opcionalmente grupos alquilo puente.

Los anillos carbocíclicos adecuados para Q¹ y Q² incluyen grupos cicloalquilo, por ejemplo de 1 a 20 átomos de carbono. Las estructuras de anillo carbocíclico con puente incluyen 1,4-biciclo[2.2.2]octano, decalina, biciclo[2.2.1]heptano, cubano, diadamantano, adamantano. Los anillos heterocíclicos adecuados incluyen cualquier de los anteriores en los que uno o más átomos de carbono no adyacentes se sustituyen por un heteroátomo tal como oxígeno, azufre o nitrógeno (incluyendo amino o amino sustituido), o un grupo carboxilo o un grupo amida. Los sustituyentes opcionales adecuados para los grupos Q¹ y Q² incluyen uno o más grupos seleccionados de alquilo, alqueno, alquino, arilo, aralquilo tal como bencilo, o grupos funcionales como se han definido antes. Los sustituyentes para los grupos Q¹ y Q² son oxo y halógeno, en particular flúor y cloro.

Los sustituyentes opcionales adecuados para los grupos alquilo y alqueno Z¹, Z² y Z³ son arilo, aralquilo y grupos funcionales definidos antes. Los sustituyentes particulares incluyen halógeno tal como flúor y cloro, y oxo.

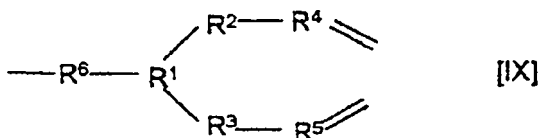
ES 2 336 394 T3

Otros tipos de grupos puente R^{16} incluyen cadenas que son conductores eléctricos, por ejemplo, cadenas insaturadas conductores eléctricos, tales como alquenos o cadenas que incorporan anillos aromáticos o heterocíclicos. Por ejemplo, el grupo R^{16} puede comprender una unidad tetrasustituída conductora, tal como tetratiafulvaleno. Así pues, un ejemplo de esto es un compuesto de fórmula (VIII)



(VIII)

en la que R^{28} , R^{29} , R^{30} y R^{31} son cada uno grupos de subfórmula (IX)

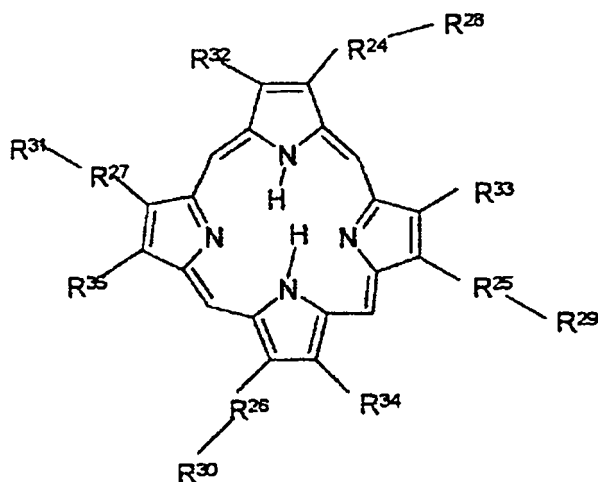


en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son como se definen en relación con la fórmula (I) anterior y R^{24} , R^{25} , R^{26} y R^{27} se seleccionan independientemente de los grupos de subfórmula (II) dados antes. En particular R^{24} , R^{25} , R^{26} y R^{27} son grupo alquilo.

La polimerización de compuestos de fórmula (III) dará redes reticuladas en las que la reticulación se produce a través de las unidades con dobles enlaces. Esto conducirá a un material muy estable con propiedades físicas resistentes. Otra vez, la variación de la longitud de los grupos espaciadores R^{24} , R^{25} , R^{26} y R^{27} conducirá a materiales con las propiedades diseñadas. Por ejemplo, cuando R^{24} , R^{25} , R^{26} y R^{27} son cadenas relativamente largas, el polímero tendrá propiedades plásticas flexibles. Alternativamente, cuando las cadenas R^{24} , R^{25} , R^{26} y R^{27} son relativamente cortas, el material será más frágil.

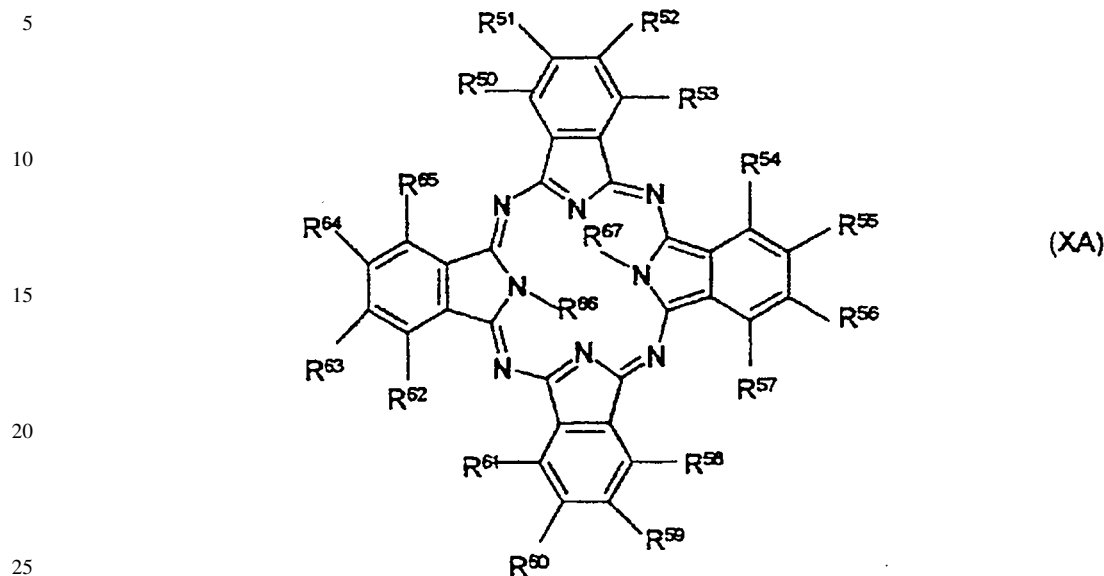
Los materiales sustituidos de forma adecuada presentarán propiedades conductoras que los hacen adecuados como semiconductores orgánicos, por ejemplo, para usar como interconectores para chips IC, etc.

Alternativamente, un grupo puente R^{16} puede comprender una unidad óptica no lineal tetra u octasustituída, tal como una porfirina o ftalocianina opcionalmente sustituida, en los que los sustituyentes opcionales incluyen grupos hidrocarbilo así como grupos de subfórmula (I). Un ejemplo de dicho compuesto porfirina es un compuesto de fórmula (X)



en la que R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} y R^{31} son como se definen en relación con la fórmula (III) anterior, y R^{32} , R^{33} , R^{34} y R^{35} se selecciona cada uno independientemente de hidrógeno o grupos hidrocarbilo; y el compuesto contiene opcionalmente un ion metálico dentro de la unidad heterocíclica macrocíclica.

Un compuesto de ftalocianina alternativo es un compuesto de fórmula (XA)



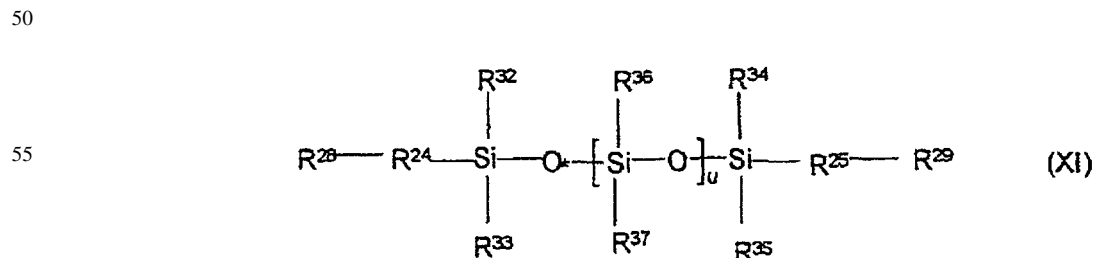
30 en la que de R⁵⁰ a R⁶⁵ se seleccionan independientemente de hidrocarbilo, en particular alquilo C₁₋₁₂, un grupo OR⁶⁸ en el que R⁶⁸ es hidrocarbilo, en particular butilo, halógeno, en particular cloro, o un grupo R²⁴-R²⁸ en el que R²⁴ y R²⁸ son como se definen en relación con la fórmula (III) anterior, con la condición de que al menos dos de R⁵⁰ a R⁶⁵ son grupos R²⁴-R²⁸, y R⁶⁶ y R⁶⁷ son hidrógeno o juntos comprenden un ion metálico tal como un ion cobre.

35 Preferiblemente, en la fórmula (XA), R⁵¹, R⁵², R⁵⁵, R⁵⁶, R⁵⁹, R⁶⁰, R⁶³ y R⁶⁴ son halógeno y R⁵⁰, R⁵³, R⁵⁴, R⁵⁷, R⁵⁸, R⁶¹, R⁶² y R⁶⁵ son independientemente alquilo C₁₋₁₂, alcoxi C₁₋₁₂ o un grupo R²⁴-R²⁸.

40 La polimerización de un compuesto de fórmula (X) o (XA) de acuerdo con el esquema de la figura 1, por ejemplo por fotopolimerización proporcionará un polímero de red reticulada en el que la reticulación se produce por las unidades de dieno, por ejemplo, como amidas dependiendo de la naturaleza particular de los grupos R¹ y R⁶ presentes en las unidades R²⁸, R²⁹, R³⁰ y R³¹. De nuevo, esto puede producir una red o material elastómero muy estable con propiedades físicas resistentes. Además de la conductividad, estos polímeros serán capaces de presentar polarizabilidades de tercer orden y ser adecuados para aplicaciones que usan el efecto Kerr. Se pueden afectar o moderar estas propiedades cuando se insertan metales o iones metálicos en la unidad heterocíclica macrocíclica. Los iones metálicos adecuados incluyen iones sodio, potasio, litio, cobre, cinc o hierro.

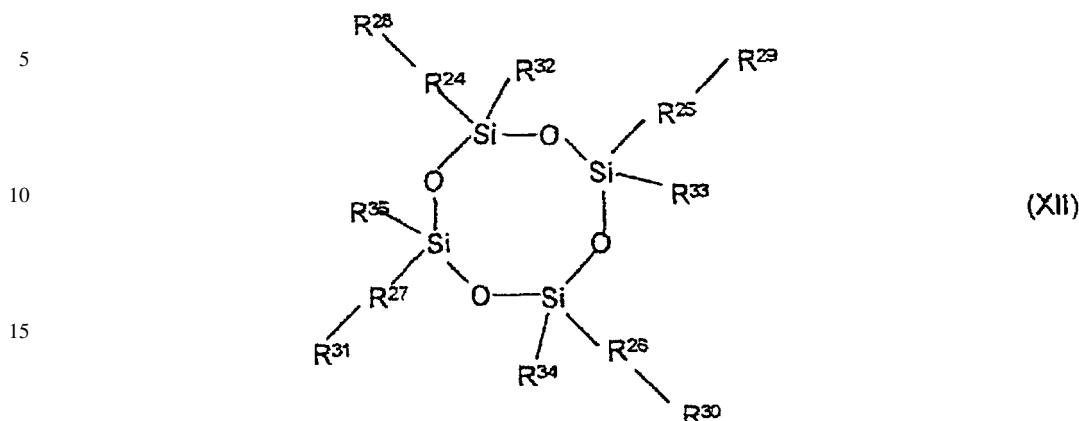
45 Otra posibilidad más para el grupo puente R¹⁶ es un polímero reticulado de polisiloxano en el que R¹⁶ comprende una cadena de siloxano lineal o ramificada de valencia r o una unidad de polisiloxano cíclica.

Por lo tanto, los compuestos de estructura



65 en la que R²⁴, R²⁵, R²⁸ y R²⁹ son como se han definido antes en relación con la fórmula (VII), R³², R³³, R³⁴ y R³⁵, se seleccionan de hidrocarbilo tal como alquilo y en particular metilo, y cada grupo R³⁶ o R³⁷ se selecciona independientemente del hidrocarbilo o un grupo de fórmula R²⁶-R³⁰ en el que R²⁶ y R³⁰ son como se han definido antes en relación con la fórmula (VIII), y u es 0 o un número entero 1 o más, por ejemplo de 1 a 20;

y (XII)

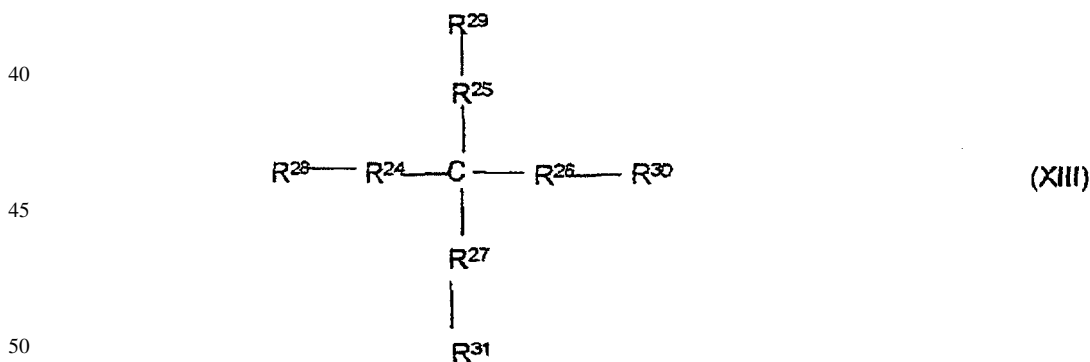


20 en la que R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} y R^{31} son como se han definido antes en relación con la fórmula (VII) y R^{32} , R^{33} , R^{34} y R^{35} son como se han definido antes en relación con la fórmula (XI). Aunque la fórmula (XII) se ha ilustrado con 4 unidades de siloxano en el anillo, se observará que puede haber otro número de dichas unidades en el anillo cíclico, por ejemplo de 3 a 8, preferiblemente de 3 a 6 unidades de siloxano.

25 En las estructuras anteriores (XI) y (XII), se observará que $-Si-$ se puede sustituir por B o B^- , o $-Si-O-$ se sustituye por $-B-N(R^{39})-$ en el que R^{39} es un grupo hidrocarbilo tal como los que se han definido antes en relación con el grupo R^{32} en la fórmula (XI) o un grupo $-R^{24}-R^{28}$ como se ha definido antes en relación con la fórmula (XII).

30 Tras la polimerización, los compuestos de fórmula (XI) y (XII) o sus variantes, formarán una red reticulada, en la que la reticulación ocurre a través de los grupos R^{28} , R^{29} , R^{30} y R^{31} como se ilustra en la figura 1. Dichos polímeros pueden presentar propiedades similares a las de los siloxanos convencionales. Sin embargo, en el caso de compuestos de fórmula (XI) y (XII) se pueden aplicar como revestimiento sobre superficies y polimerizar *in situ*, por ejemplo, usando curado por radiación.

35 Ejemplos adicionales de compuestos de fórmula (III) incluyen compuestos de fórmula (XIII)



en la que R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} y R^{31} son como se han definido antes en relación con la fórmula (VIII).

55 La metodología de la invención también se puede aplicar a la producción de polímeros cristalinos líquidos. En este caso, las unidades monómeras incluirán grupos mesogénicos, como se entiende en la técnica.

60 Por ejemplo, se pueden obtener polímeros adecuados por polimerización de compuestos de fórmula (III) en la que R^{17} comprende un grupo de subfórmula (XIV)

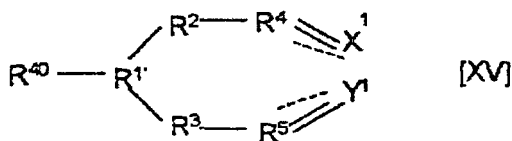


65 en la que R^{24} es como se ha definido antes, Z^6 se selecciona de O, S, enlace sencillo covalente, COO, OCO; y R^{33} representa cualquier grupo mesogénico.

Los compuestos de este tipo son nuevos y forman el objeto de una solicitud de patente en tramitación junto con la presente, de los autores de la invención.

ES 2 336 394 T3

Los compuestos de fórmula (II) se preparan de forma adecuada por métodos convencionales, por ejemplo haciendo reaccionar un compuesto de fórmula (XV)

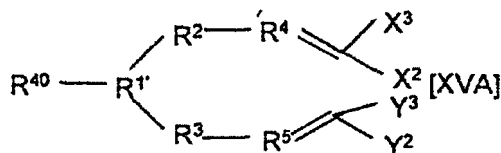


en la que $X^1, Y^1, Y^2, R^2, R^3, R^4, R^5$ y los enlaces de trazos, son como se han definido en relación con la fórmula (II), $R^{1'}$ es un grupo R^1 como se ha definido en la fórmula II o un precursor del mismo, y R^{40} es hidrógeno o hidroxilo, con un compuesto de fórmula (XVI)



en la que R^6, R^{16} y r son como se han definido en relación con la fórmula (II) y Z^4 es un grupo lábil, y después, si es necesario, convertir un grupo $R^{1'}$ precursor en un grupo R^1 .

Cuando se produce un compuesto de fórmula (IIA), el compuesto de fórmula (XV) será de fórmula (XVA)



en la que $R^{1'}, R^2, R^3, R^4, R^5, R^{40}, X^2, X^3, Y^2$ e Y^3 son como se han definido antes.

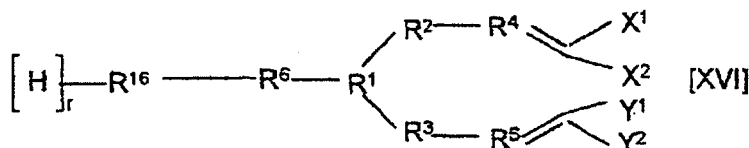
Los grupos lábiles Z^4 adecuados incluyen halógeno en particular bromo, mesilato o tosilato. La reacción se realiza de forma adecuada en un disolvente orgánico tal como tetrahidrofurano, diclorometano, tolueno, un alcohol tal como metanol o etanol, o una cetona tal como butanona y a temperaturas elevadas, por ejemplo, cerca del punto de ebullición del disolvente.

Preferiblemente, la reacción se realiza en presencia de una base tal como carbonato potásico.

Cuando el grupo $R^{1'}$ es un precursor del grupo R^1 , se puede convertir en el correspondiente grupo R^1 usando técnicas convencionales.

Los compuestos de fórmula (XV) y (XVI) son compuestos conocidos o se pueden preparar a partir de compuestos conocidos por métodos convencionales.

Durante el procedimiento de polimerización, los compuestos se unen entre sí mediante el enlace múltiple, en particular el grupo dieno como se ilustra en la figura 1. Cuando los compuestos usados incluyen más de un grupo dieno, por ejemplo compuestos de fórmula (II) en la que R es 2 o más, tendrán tendencia a reticular para formar una red o estructura tridimensional. El grado de reticulación se puede controlar llevando a cabo la polimerización en presencia de agentes de reticulación, en los que por ejemplo r es mayor que 2, por ejemplo 4, o diluyentes. Este último comprenderá de forma adecuada un compuesto de fórmula (XVI)



en la que $X^1, X^2, Y^1, Y^2, R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^{16}$ y r son como se han definido en relación con la fórmula (II).

El método de la invención se puede usar en la preparación de homopolímeros o copolímeros donde se mezclan con otras unidades monoméricas, que pueden ser de una estructura básica similar, por ejemplo de fórmula (II) o de otra forma.

ES 2 336 394 T3

Un esquema general que ilustra el tipo de procedimiento de polimerización que puede ocurrir usando un grupo puente de tipo polietileno, se ilustra en la figura 2.

5 Usando el método de la invención, se puede considerar un sistema orgánico adecuado que tenga propiedades óptimas u optimizadas para usar en determinadas aplicaciones, p. ej., un límite de elasticidad alto, gran hiperpolarizabilidad, alto coeficiente piroeléctrico, alta conductividad, etc., y modificar estructuralmente el sistema para que pueda ser polimerizado. Si se incorporan grupos funcionales que van a polimerizar, se podrá crear una red tridimensional o plástico que tendrá propiedades asociadas con el sistema orgánico original.

10 Las ventajas de los compuestos de la invención, es que permiten poder aplicarlos en forma de una pintura y hacer que polimericen *in situ*. Así, esto permite la facilidad del procesamiento. Además, al proporcionar la construcción de redes como resultado de la reticulación, el polímero resultante puede ser mecánicamente fuerte y duradero.

15 La versatilidad de los sistemas de la invención significa que se puede incorporar anisotropía, lo cual mejoraría las propiedades físicas direccionales, p. ej., NLO, límite de elasticidad mecánico, etc. Se pueden preparar tanto sistemas amorfos como ordenados dependiendo de las condiciones de polimerización particulares usadas.

20 También es posible la copolimerización que implica el uso de uno o más monómeros como se definen en esta memoria, que son diferentes, y esto se puede usar con ventaja para afectar a las propiedades físicas del polímero obtenido.

Los polímeros obtenidos usando el método de la invención pueden ser particularmente adecuados para la producción de revestimientos adhesivos, y revestimientos de multicapas, así como aglutinantes. Se puede manipular el revestimiento de bajo peso molecular antes de llevar a cabo la polimerización, p. ej., por polarización.

25 Se pueden preparar películas de material polimérico como se ilustra en lo sucesivo. Así, se puede producir material con las propiedades de, por ejemplo, películas de polietileno, usando técnicas de curado por radiación, si es necesario.

30 Los revestimientos polímeros preparados como se describe en esta memoria tienen propiedades útiles de impermeabilización, resistencia a la corrosión y protectoras de polvo y suciedad generales, en particular cuando incluyen grupos puente halogenados y en particular fluorados. Por lo tanto, se pueden usar en la producción de telas tales como ropa, componentes o dispositivos eléctricos, componentes mecánicos, así como materiales de construcción que requieren esta característica. Además, los revestimientos de este tipo pueden producir características antihielo que son útiles, en particular cuando estos materiales se exponen a condiciones externas duras. Los productos tratados de esta forma también presentan buenas cualidades de perlado y esto ayuda a la rápida desaparición del condensado. Así, las superficies permanecen relativamente exentas de dichos condensados.

35 Dichas superficies se pueden lograr en al menos parte de las superficies interiores de una estructura que contiene espacios intersticiales que se interconectan, tales como material fibroso o granular. La presente invención proporciona un producto seleccionado de una tela, un componente o dispositivo eléctrico, un componente mecánico o un material de construcción o edificación, sobre el que se ha depositado un revestimiento polimérico derivado de un monómero de fórmula (I) como se ha definido antes.

45 Los componentes eléctricos adecuados incluyen pequeños componentes eléctricos tales como reostatos, condensadores, capacitores, conmutadores, interruptores y conectores, así como pequeños montajes de estos, por ejemplo, placas de circuitos en las que se montan estos y/u otros componentes. Los dispositivos eléctricos incluyen conductores, tales como cables HT, por ejemplo los usados en motores de automóviles, y cables tales como cables eléctricos externos o a tierra. Dichos cables se pueden prerrevestir con plásticos distintos del material de aislamiento.

50 Los revestimientos plásticos de acuerdo con la invención se pueden aplicar al cableado eléctrico. En particular, serían útiles en este contexto monómeros de fórmula (I) que imiten al polipropileno.

Los componentes mecánicos incluyen carcasas, cojinetes, ejes, engranajes, ruedas, juntas, soporte de filtro, motores, caja de engranajes, componentes de la transmisión, dirección o suspensión.

55 Los materiales de construcción incluyen madera, ladrillo, losas de hormigón u otras estructuras de cemento preformadas, bloques de construcción, piedra, tejas o materiales aislantes cuando hay probabilidad de que la corrosión, exposición a la intemperie o penetración de agua puede causar problemas.

60 Los revestimientos polímeros formados de acuerdo con la invención pueden ser útiles en componentes electrónicos que tienen un revestimiento polimérico como capas de resistencia. La naturaleza del grupo puente R¹⁶ afectará a la resistencia de la capa de polímero.

65 Opcionalmente, los grupos puente en los monómeros pueden ser aromáticos o heteroaromáticos, es decir, pueden incluir uno o más anillos de carbono insaturados, que contienen opcionalmente heteroátomos tales como nitrógeno, oxígeno o azufre, que dan a la superficie formada resistencia adicional respecto al grabado por procedimientos de grabado por plasma como se usan en la industria de circuitos integrados semiconductores.

ES 2 336 394 T3

Si es necesario, el revestimiento puede ser discontinuo, estampado por grabado, opcionalmente después de enmascarar determinadas zonas, para así proporcionar las propiedades electrónicas deseadas. Las técnicas para lograr esto son bien conocidas, e incluyen, por ejemplo, irradiación con radiación de alta energía tal como haces de electrones, rayos X o rayos ultravioleta profundos.

La irradiación rompe los enlaces en el polímero y las zonas expuestas después se pueden disolver en un líquido revelador. Opcionalmente, el revestimiento puede consistir en una mezcla de un monómero y un producto químico diseñado para potenciar su sensibilidad a la exposición a la radiación durante el procedimiento de estampado, tal como una diazida de quinona o antraquinona.

Los componentes electrónicos adecuados incluyen placas de circuitos impresas, elementos semiconductores, dispositivos ópticos, discos ópticos, discos compactos, discos flexibles y similares.

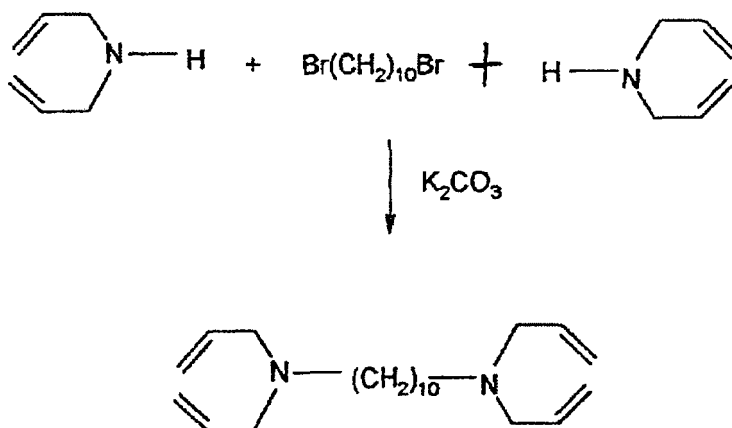
La invención se describirá ahora en particular mediante el ejemplo con referencia a los dibujos esquemáticos adjuntos, en los que:

la figura 1 ilustra la polimerización de acuerdo con el método de la invención; y

la figura 2 muestra un esquema general por el cual se puede producir la reticulación para formar polímeros reticulados.

Ejemplo 1

Etapa 1



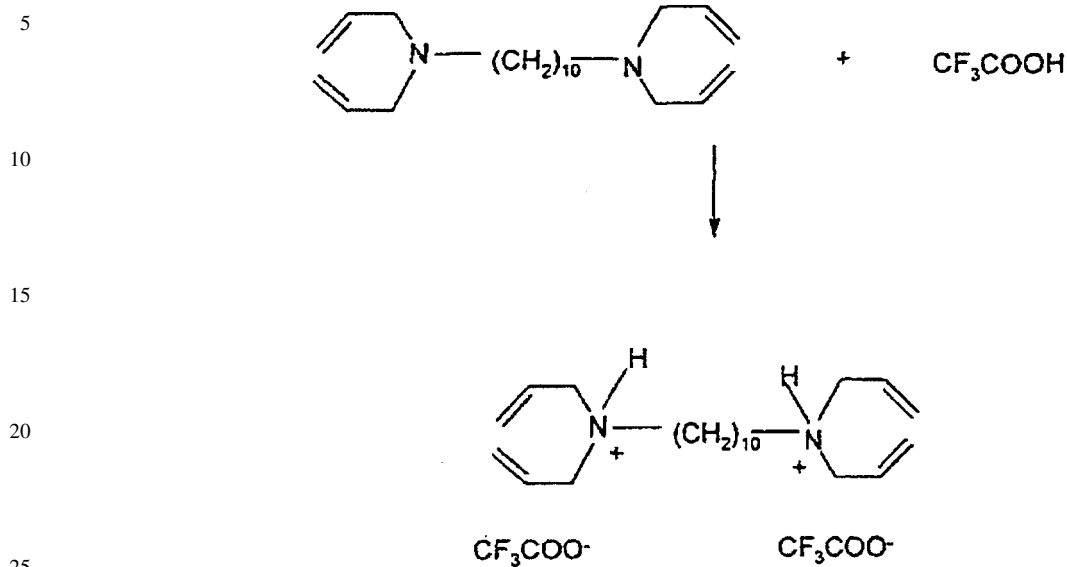
Se pusieron dialilamina (6,45 g, 0,66 mol), 1,10-dibromodecano (10,0 g, 0,033 mol) y carbonato potásico (9,70 g, 0,66 mol) en etanol (60 cm³) y la mezcla se calentó a reflujo durante 10 horas. Los sólidos se separaron por filtración y el disolvente se separó a vacío para dar un aceite amarillo. El aceite se purificó por cromatografía en columna usando gel de sílice y acetato de etilo para dar, después de separación del disolvente a vacío, 9,80 g, 89% de aceite amarillo.

RMN ¹H (CDCl₃) δ: 1,15-1,30 (m, 12H), 1,35-1,45 (m, 4H), 2,40 (t, 4H), 3,10 (d, 8H), 5,05-5,20 (m, 8H), 5,30-5,55 (m, 4H).

Ir ν_{máx} (película fina): 2920, 2850, 2800, 1640, 1460, 1440, 1350, 1250, 1150, 1110, 990, 915 cm⁻¹.

ES 2 336 394 T3

Etapa 2*



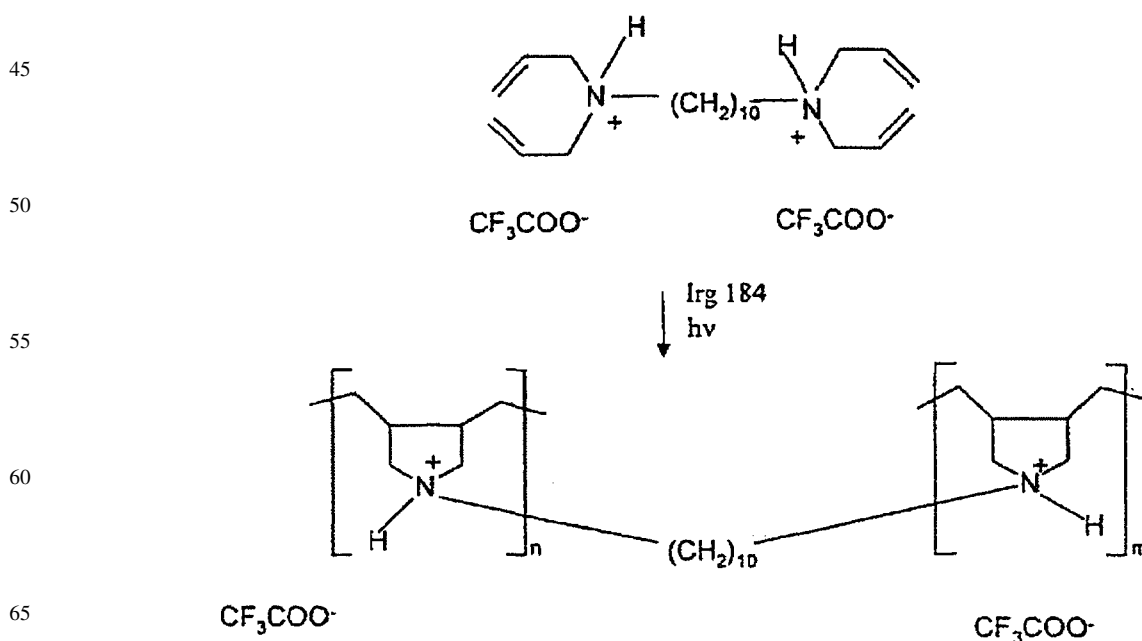
30 El monómero de la etapa 1 anterior (4,0 g) se trató con ácido trifluoroacético metanólico acuoso 3 M a pH 1,0. La fase orgánica se extrajo con diclorometano (100 cm³) y se lavó con salmuera (60 cm³) y agua (60 cm³), y después se secó sobre MgSO₄. La separación del disolvente dejó un aceite amarillo. 6,4 g, 95%.

RMN ¹H (CDCl₃) δ: 1,30 (m, 12H), 1,65 (quin, 4H), 3,0 (quin, 4H), 3,72 (s, 8H), 5,60 (m, 8H), 5,90 (m, 4H), 10,10 (s, 2H).

35 Ir $\nu_{\text{máx}}$ (pastilla de KCl): 2934, 2861, 1780, 1669, 1428, 1169,3 (f), 994,5, 950,8, 798, 722, 706, 617 cm⁻¹.

*ya no forma parte de la invención.

40 Etapa 3*



ES 2 336 394 T3

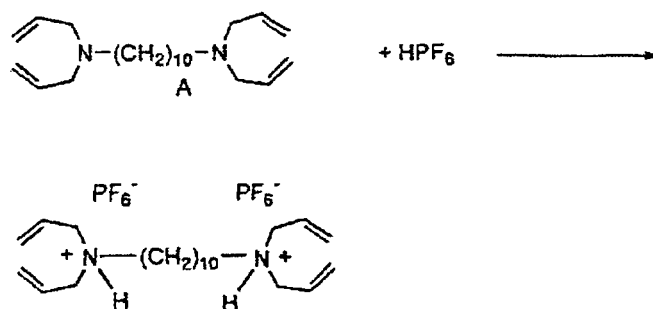
El monómero de la etapa 2 anterior (0,2 g) e Irgacure 184 (5 mg) se disolvieron en diclorometano seco (2 cm³) y la disolución se extendió uniformemente sobre una placa de vidrio de 18 x 25 cm. El disolvente se separó por evaporación para dar una película fina. Después se irradió con una lámpara solar Philips UVA (75 w) durante 10 minutos. El polímero reticulado resultante se separó en forma de tiras (escalpelo), se lavó con diclorometano (50 cm³) y se secó totalmente. Rendimiento 0,1 g, 50%.

Ir $\nu_{\text{máx}}$. (pastilla de KCl): 2940, 2864, 1780, 1650, 1428, 1170, 995, 951, 799, 743, 722, 620 cm⁻¹.

*ya no forma parte de la invención.

Ejemplo 2*

Etapa 1



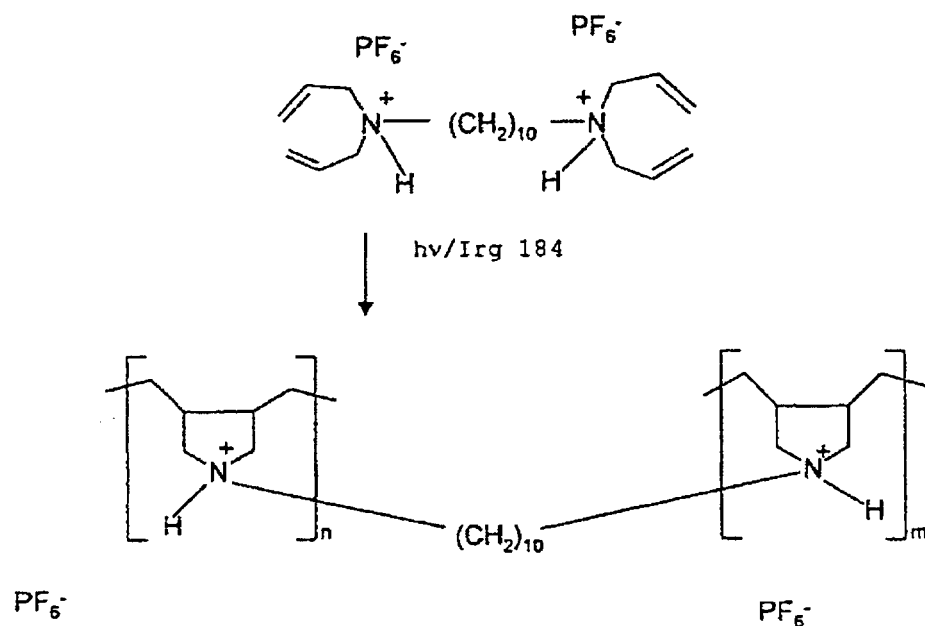
El monómero obtenido en el ejemplo 1, etapa 1, (5,0 g) se trató con disolución metanólica acuosa de ácido hexafluorofosfórico 3 M (3,0 cm³) a pH 1. La sal de PF₆⁻ se extrajo usando diclorometano (2 x 100 cm³) y los extractos combinados se secaron sobre MgSO₄. La separación del disolvente dejó un aceite amarillo, 9,16 g, 96%.

Ir $\nu_{\text{máx}}$ (pastilla de KCl): 3508, 3199, 2931, 2859, 2663, 1691, 1648, 1469, 1427, 1290, 1142, 1049, 996, 953, 842,6 (f), 737 cm⁻¹

RMN ¹H (CDCl₃) δ : 1,25 (s ancho, 12H), 1,65 (s ancho, 4H), 2,95 (s ancho, 4H), 3,65 (s ancho, 8H), 5,60 (m, 8H), 5,90 (m, 4H), 9,75 (s ancho, 2H).

*ya no forma parte de la invención.

Etapa 2*



ES 2 336 394 T3

El monómero de la etapa 1 (0,2 g) con Irgacure 184 (5 mg) se disolvieron en diclorometano seco (1,0 cm³) y la disolución se extendió uniformemente sobre una placa de aluminio de 5 x 10 cm. El disolvente se eliminó por calentamiento y la película se irradió con la lámpara solar de u/v Philips UVA (75 w) durante 10 minutos para formar un revestimiento polimérico reticulado.

5

Ir $\nu_{\text{máx}}$ (pastilla de KCl): 3434, 2937, 2859, 2717, 1674, 1467, 1297, 1140, 843 (f) (P-F), 558 cm⁻¹.

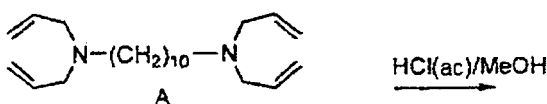
*ya no forma parte de la invención.

10

Ejemplo 3*

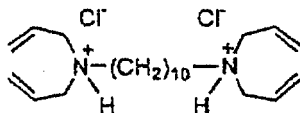
Etapa 1

15



20

25



30

El monómero obtenido en el ejemplo 1, etapa 1, (1,0 g) se trató con disolución metanólica acuosa de ácido clorhídrico 3 M a pH 1 (papel indicador universal). La fase orgánica se extrajo con diclorometano (100 cm³) y se lavó con salmuera (60 cm³) y después agua (60 cm³) y se secó sobre MgSO₄. La separación del disolvente dejó un aceite amarillo pesado, 1,2 g, 96%.

Ir $\nu_{\text{máx}}$ (pastilla de KCl): 2929, 2855, 2632, 2536, 1645, 1456, 1426, 1362, 1222, 997, 948 cm⁻¹

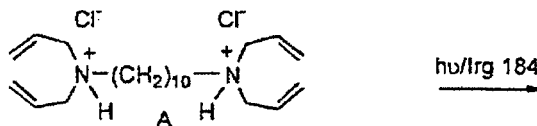
35

RMN ¹H (DMSO) δ : 1,25 (m, 10H), 1,67 (m, 4H), 2,89 (m, 4H), 3,66 (s, 8H), 5,42-5,53 (m, 8H), 5,96-6,01 (m, 4H), 11,20 (s, 2H).

40

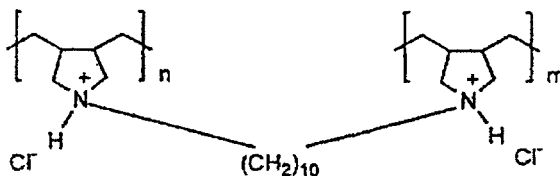
Etapa 2*

45



50

55



60

La sal de dialilamina obtenida en la etapa 1 anterior (1,0 g, 0,0025 mol) e Irgacure 184 (25,3 mg, 0,000124 mol) se disolvieron en diclorometano seco (2 cm³) y la disolución se extendió sobre una placa de vidrio de 18 x 25 cm². Se dejó evaporar el disolvente y la película transparente que quedaba se irradió durante aproximadamente 3 minutos con una lámpara solar Philips UVA (75 w). Se separó el polímero reticulado resultante de la placa de vidrio y se lavó con diclorometano. Rendimiento, 0,75 g, 75%.

65

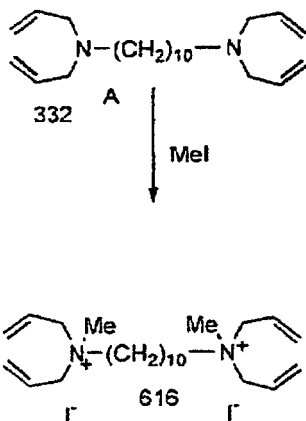
Ir $\nu_{\text{máx}}$ (pastilla de KCl): 2800-2200 (ancha), 1620 (d), 1455 (f), 1050 (d), 1000 (d), 950 (d), 720 (d) cm⁻¹.

*ya no forma parte de la invención.

ES 2 336 394 T3

Ejemplo 4*

Etapa 1



El monómero obtenido como se describe en el ejemplo 1, etapa 1 (3,0 g, 0,0094 mol) y yoduro de metilo (2,60 g, 0,22 mol) en diclorometano seco (30 cm³) se calentaron juntos a reflujo durante 7 horas. El disolvente y el yoduro de metilo residuales se separaron a vacío y el residuo naranja se volvió a disolver en diclorometano seco (100 cm³). La disolución naranja se lavó con salmuera (50 cm³) y se secó sobre MgSO₄. La separación del disolvente dio un aceite naranja que formó un sólido blando al reposar. Rendimiento 4,95 g, 89%.

RMN ¹H (DMSO) δ: 1,27 (m, 12H), 1,69 (m, 4H), 2,99 (6H), 3,10- 3,20 (m, 4H), 3,95 (d, 8H), 5,55-5,75 (m, 8H), 5,95-6,18 (m, 4H).

Ir ν_{máx} (pastilla de KCl): 3081, 2925, 2854, 2361, 1689, 1641, 1470, 1424, 1371, 1302, 1246, 994, 943, 894, 868, 724, 668.

*ya no forma parte de la invención.

Etapa 1A*

En una preparación alternativa del compuesto de la etapa 1 anterior, el monómero obtenido como se describe en el ejemplo 1, etapa 1, anterior (10,0 g, 0,030 mol) y yoduro de metilo (9,23 g, 0,065 mol) en una mezcla de tetrahidrofurano (100 cm³) y diclorometano (20 cm³) se agitaron entre sí. Después de 0,5 horas la disolución empezó a volverse turbia y la turbidez aumentó con el tiempo. Se separó el disolvente a vacío y el residuo sólido blanco se suspendió en éter de petróleo 40/60 (100 cm³) y se agitó durante 1 hora. La filtración y secado total a vacío dieron 17,79 g, 96%, de un sólido blanco, blando.

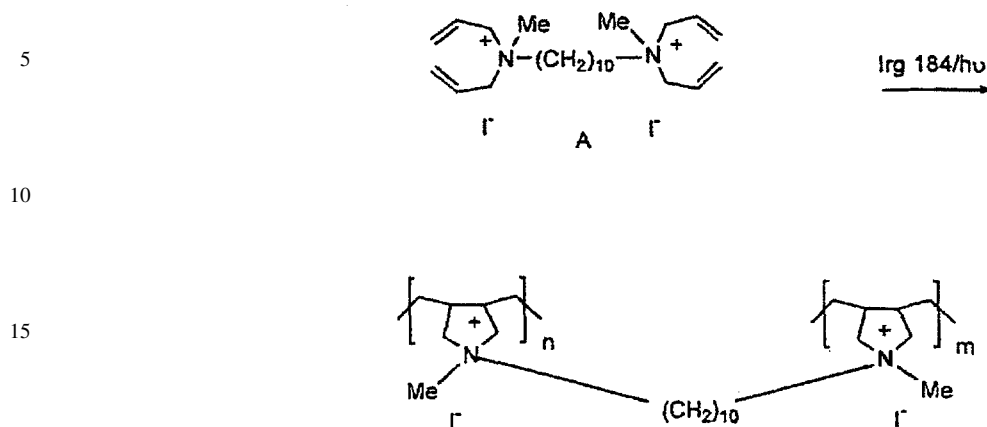
RMN ¹H (CDCl₃) δ: 1,20-1,40 (s, 12H), 1,80 (s, 4H), 3,20 (s, 6H), 3,40 (m, 4H), 4,15 (m, 8H), 5,65-5,86 (m, 8H), 5,95-6,10 (m, 4H).

Ir ν_{máx} (pastilla de KCl): 3080, 3050, 2930, 2860, 1640, 1470, 1440, 1425, 1370, 1300, 995, 945 cm⁻¹

*ya no forma parte de la invención.

ES 2 336 394 T3

Etapa 2*



25 El monómero de la etapa 1 anterior (0,7 g, 0,00114 mol) e Irgacure 184 (23,2 mg, 0,00014 mol) se disolvieron en diclorometano seco (3 cm³). La mezcla de monómero/fotoiniciador se extendió uniformemente sobre una placa de vidrio de 18 x 25 cm³ y el disolvente se dejó evaporar al aire para dar una película transparente, amarillo claro. La película se irradió con una lámpara solar Philips UVA (75 w) durante 15 minutos. El análisis mostró que el monómero había polimerizado para formar un polímero reticulado duro. El polímero se separó en forma de tiras de película transparente y se puso en diclorometano seco (100 cm³) y la mezcla se agitó durante 15 minutos. Las tiras de película se separaron por filtración y se secaron a vacío.

30 Ir $\nu_{\text{máx}}$ (pastilla de KCl): 2923, 2852, 1680 (d), 1613, 1461 (f), 950 (f), 726 cm⁻¹.

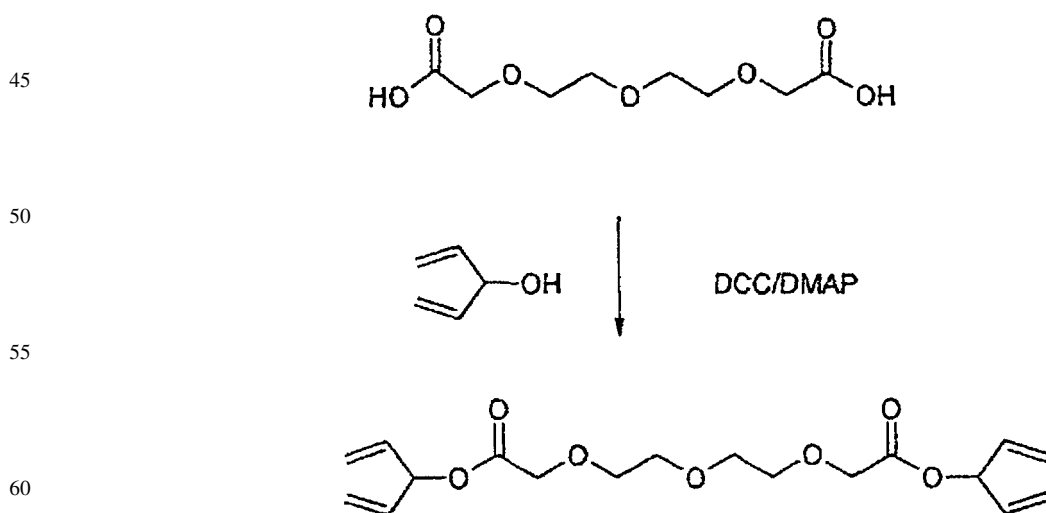
Una reacción similar usando 1,0 g (0,0016 mol) del monómero obtenido en la etapa 1A anterior y 16,3 g (0,00008 moles) de Irgacure 184 produjeron 0,84 g (84%) de polímero reticulado.

35 Ir $\nu_{\text{máx}}$ (pastilla de KCl): 3480 (H₂O), 2920, 2860, 1640 (d), 1460, 1000, 955 cm⁻¹.

*ya no forma parte de la invención.

Ejemplo 5

40 Etapa 1



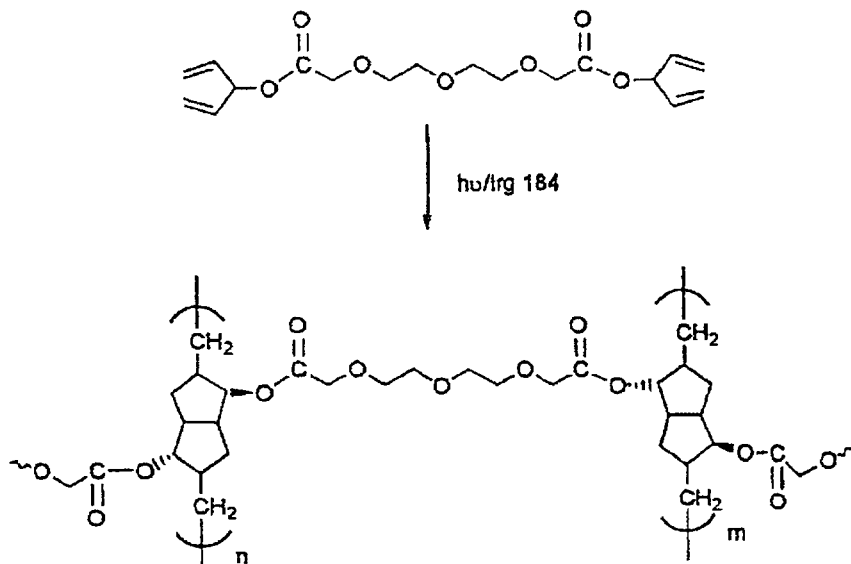
65 Se agitaron juntos ácido 3,6,9-trioxaundecanodioico (4,4 g, 0,0179 mol), 1,4- pentadien-3-ol (3,0 g, 0,0357 mol), 1,3-diciclohexilcarbodiimida (7,63 g, 0,037 mol) y 4-dimetilaminopiridina (250 mg) en diclorometano seco (100 cm³) durante 48 horas a temperatura ambiente. La 1,3-diciclohexilurea se separó por filtración y el disolvente se separó a vacío para dar un aceite. La purificación usando gel de sílice y acetato de etilo-éter de petróleo 40:60 (1:1) como eluyente, seguido de separación del disolvente y secado total, dieron 6,4 g, 91% de aceite transparente, incoloro.

ES 2 336 394 T3

Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 2920, 2860, 1750, 1635, 1420, 1380, 1350, 1270, 1250, 1195, 1150, 1120, 990, 935, 880, 850, 730, 690, 580 cm^{-1} .

RMN ^1H (CDCl_3) δ : 3,65-3,80 (m, 8H), 4,15 (s, 4H), 5,25-5,50 (m, 10H), 5,75-5,95 (m, 4H).

Etapa 2

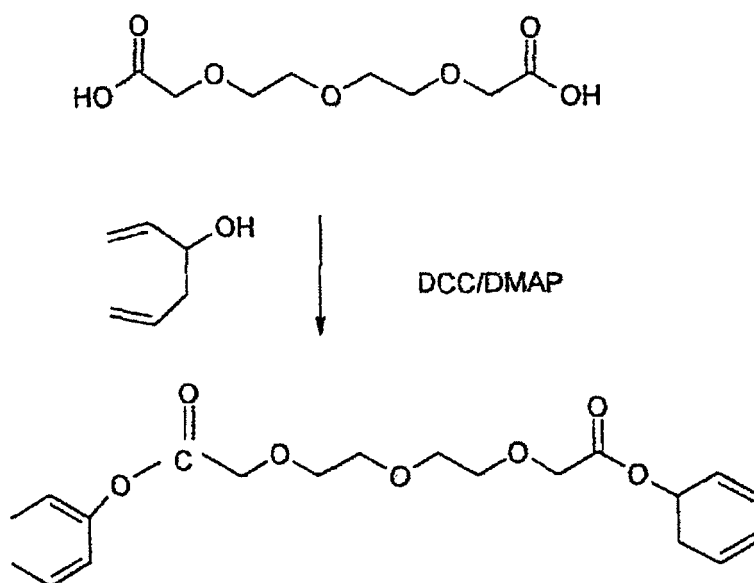


El monómero del ejemplo 5, etapa 1 (1,5 g, 0,0042 mol) e Irgacure 184 (43 mg) se disolvieron en diclorometano seco (2 ml) y la disolución se extendió uniformemente sobre una placa de vidrio de 18 x 25 cm. El disolvente se dejó secar al aire y después la película de polímero/fotoiniciador que quedó se irradió bajo una lámpara solar de U/V Philips UVA (70 w) durante 2 horas. El polímero reticulado resultante se separó (escalpelo) de la placa y se suspendió en diclorometano seco (20 ml) y la suspensión se agitó durante aproximadamente 15 minutos. El polímero se recuperó por filtración y el sólido retenido se lavó con diclorometano seco ($2 \times 10 \text{ cm}^3$) y después secó totalmente para dar 0,6 g, 40% de material polimérico como película transparente.

Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 2920, 2860, 1740, 1630, 1450, 1380, 1275, 1200, 1145, 1120, 850 cm^{-1} .

Ejemplo 6

Etapa 1



ES 2 336 394 T3

Se agitaron juntos ácido 3,6,9-trioxaundecanoico (5,33 g, 0,024 mol), 1,4-pentadien-3-ol (5,0 g, 0,051 mol), 1,3-diciclohexilcarbodiimida (10,5 g, 0,051 mol) y 4-dimetilaminopiridina (250 mg) en diclorometano seco (50 cm³) durante 6 horas a temperatura ambiente. La 1,3-diciclohexilurea se separó por filtración y el disolvente se separó a vacío para dar un aceite amarillo que se purificó por cromatografía en columna usando gel de sílice/acetato de etilo.

5 Rendimiento 8,0 g, 87%.

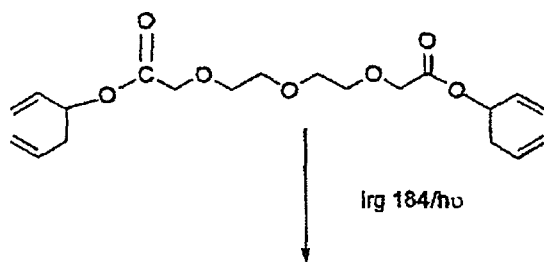
RMN ¹H (CDCl₃) δ: 2,4 (t, 4H), 3,65 (m, 8H), 4,20 (s, 4H), 5,05-5,45 (m, 10H), 5,65-5,90 (m, 4H)

Ir ν máx (película fina): 2920, 2860, 1760, 1640, 1425, 1200, 1150, 1120, 990, 920 cm⁻¹.

10

Etapa 2

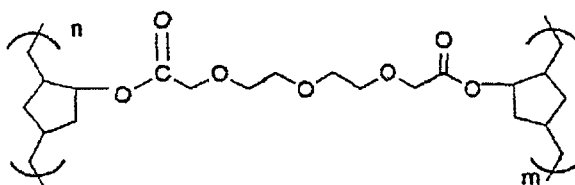
15



20

Irg 184/hv

25



30

El monómero de la etapa 1 anterior (1,6 g, 0,0042 mol) e Irgacure 184 (43 mg, 5% en moles) se disolvieron en diclorometano seco (2 ml) y la disolución se extendió uniformemente sobre una placa de vidrio de 18 x 25 cm. El disolvente se dejó secar al aire y después la película de polímero/fotoiniciador que quedaba se irradió bajo una lámpara solar de U/V Philips UVA (70 w) durante 2 horas. El polímero reticulado resultante se separó (escalpelo) de la placa y se suspendió en diclorometano seco (20 ml) y la suspensión se agitó durante aproximadamente 15 minutos. El polímero se recuperó por filtración y el sólido retenido se lavó con diclorometano seco (2 x 10 cm³) y después secó totalmente para dar un material polimérico como película transparente. Rendimiento, 1,34 g, 87%.

35

40

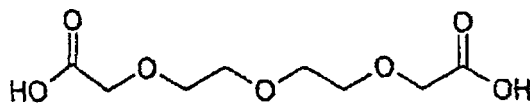
Ir ν máx (película fina): AWH/11: 2920, 2860, 1740 (f), 1635, 1450, 1430, 1380, 1280, 1200, 1145, 1120, 990, 925, 850 cm⁻¹.

45

Ejemplo 7

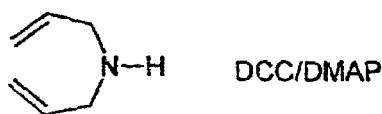
Etapa 1

50

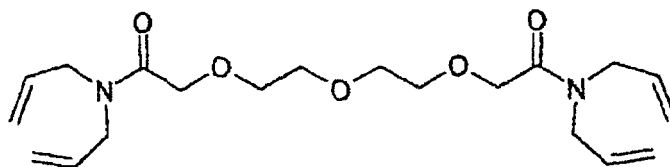


55

↓



60



65

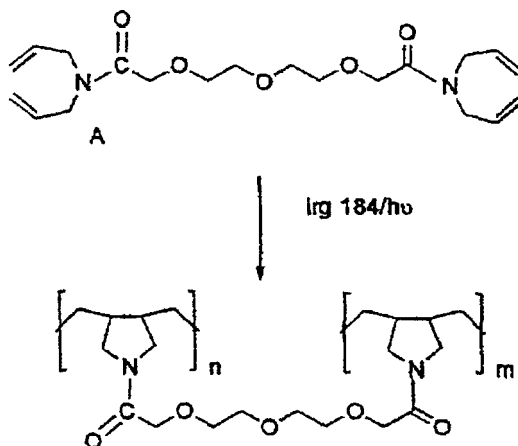
ES 2 336 394 T3

Se agitaron juntos ácido 3,6,9-trioxaundecanodioico (5,0 g, 0,026 mol), dialilamina (5,10 g, 0,055 mol), 1,3-diciclohexilcarbodiimida (11,35 g, 0,055 mol) y 4-dimetilaminopiridina (0,5 g) en diclorometano seco (100 cm³) durante 6 horas. La 1,3-diciclohexilurea se separó por filtración y el disolvente se separó a vacío para dar un aceite amarillo. La cromatografía en columna usando acetato de etilo-éter de petróleo 40:60 (1:1), seguido de separación del disolvente a vacío y secado total, dio el producto en forma de un aceite amarillo. (Rendimiento 8,0 g, 94%).

Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 2930, 2860, 1660 (f), 1530, 1470, 1450, 1420, 1350, 1280, 1230, 1195, 1115 (f), 995, 930, 755 cm⁻¹.

RMN ¹H (CDCl₃) δ : 3,70 (m, 8H), 3,90 (m, 4H), 4,0 (m, 4H), 4,25 (s, 4H), 5,10-5,25 (m, 8H), 5,75-5,90 (m, 4H).

Etapa 2

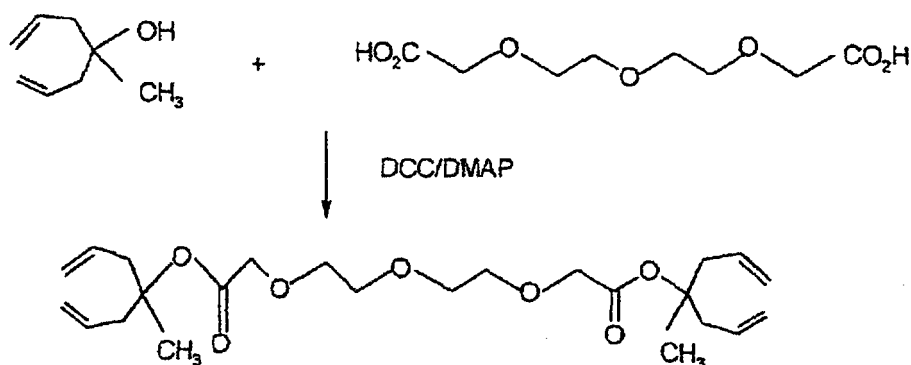


El monómero de la etapa 1 anterior (1,0 g, 0,00263 mol) e Irgacure 184 al 5% en moles (27 mg, 0,00013 mol) se disolvieron en diclorometano seco (3 cm³) y la disolución se extendió sobre una placa de vidrio de 18 x 25 cm. El disolvente se dejó secar para dar una película. La película se irradió bajo una lámpara solar Philips UVA (70 w) durante aproximadamente 5 minutos para formar un revestimiento polimérico reticulado duro. Se separó el revestimiento y se lavó con diclorometano seco y después se secó bien (Rendimiento, 0,73 g, 73%).

Ir $\nu_{\text{máx}}$ (pastilla de KCl): 2920, 2860, 1640 (f), 1530, 1450, 1240, 1115 (f), 730 cm⁻¹.

Ejemplo 8

Etapa 1

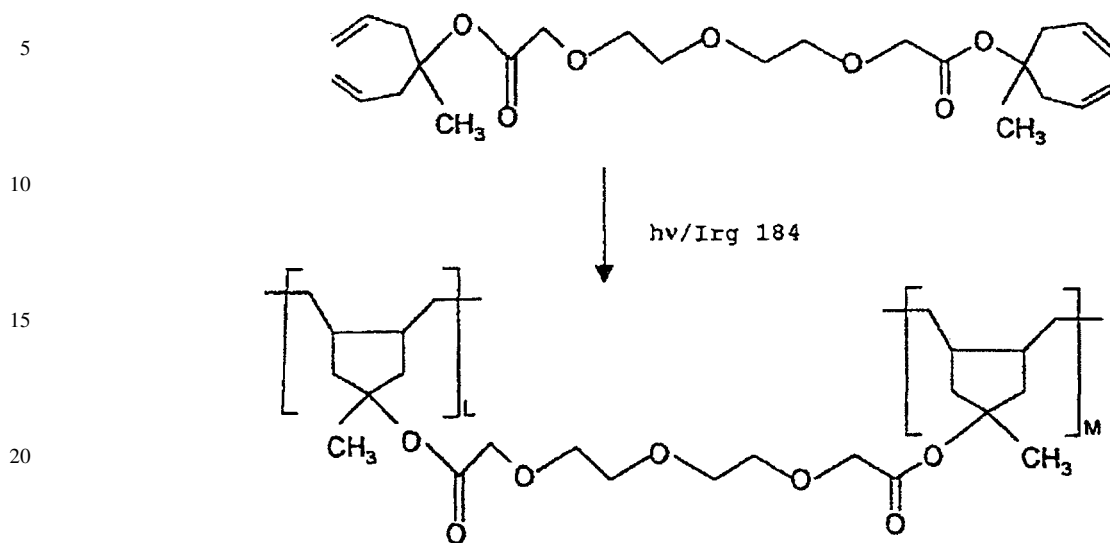


Se disolvieron ácido 3,6,9-trioxaundecanodioico (2,64 g, 0,012 mol), dialiletanol (3,0 g, 0,023 mol), 1,3-diciclohexilcarbodiimida (5,16 g, 0,025 mol) y 4-dimetilaminopiridina (150 mg) en diclorometano seco (100 cm³) y la disolución se agitó durante 18 horas a temperatura ambiente. La 1,3-diciclohexilurea se separó por filtración y el disolvente se separó a vacío para dar un aceite amarillo. La cromatografía en columna usando gel de sílice y acetato de etilo dio, después de separar el disolvente a vacío, un aceite transparente 4,9 g, 94%.

RMN ¹H (CDCl₃) δ : 1,45 (s, 8H), 2,50-2,70 (m, A:B, 8H), 3,70 (s, 6H), 4,05 (s, 4H), 5,05-5,15 (m, 8H), 5,70-5,90 (m, 4H).

Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 2920, 2870, 1750, 1450, 1380, 1210, 1150, 1120, 740, 700 cm⁻¹.

Etapa 2

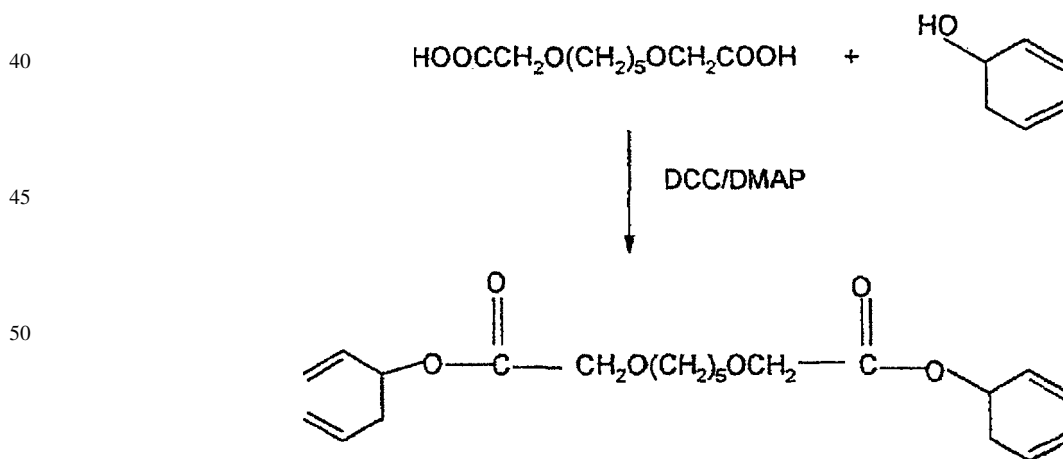


El monómero de la etapa 1 anterior (1,0 g, 0,0023 mol) e Irgacure 184 (5% en moles, 23,5 mg, 0,00012 mol) se disolvieron en diclorometano seco (3 cm³) y la disolución se extendió sobre una placa de vidrio de 18 x 25 cm. El disolvente se dejó evaporar para dar una película fina transparente. Después la película se irradió con una lámpara solar Philips UVA (75 w) para formar un revestimiento de polímero reticulado duro. Se separó el revestimiento y se lavó con diclorometano seco y después se secó totalmente. Rendimiento, 0,78 g, 78%.

Ir $\nu_{\text{máx}}$ (pastilla de KCl): 2940, 2880, 1750, 1450, 1380, 1205, 1145, 1120, 1030, 960 cm⁻¹.

Ejemplo 9

Etapa 1



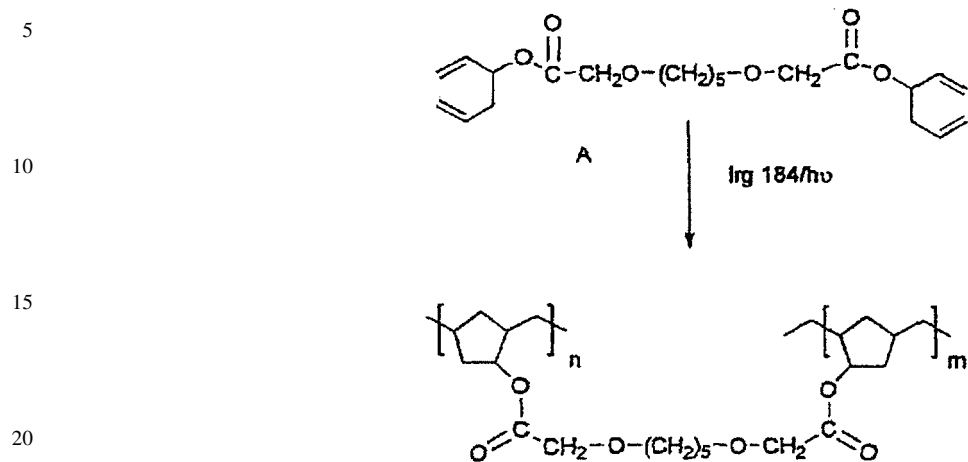
Se pusieron el diácido mostrado antes (2,5 g, 0,0114 mol), 1,5-hexadien-3-ol (1,34 g, 0,024 mol), 1,3-diciclohexilcarbodiimida (206,33) (5,16 g, 0,025 mol) y 4-dimetilaminopiridina (200 mg) en diclorometano seco (100 cm³) y la disolución se agitó durante 18 horas a temperatura ambiente. La 1,3-diciclohexilurea se separó por filtración y el disolvente se separó a vacío para dar un aceite amarillo. La cromatografía en columna usando gel de sílice con acetato de etilo dio un aceite transparente, 2,84 g, 66%.

RMN ¹H (CDCl₃) δ : 1,20 (quin, 2H), 1,65 (m 4H), 2,40 (t, 4H), 3,60 (d, 4H), 4,20 (s, 4H), 5,05-5,45 (m, 10H), 5,65-5,90 (m, 4H).

Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 2920, 2860, 1750, 1700, 1510, 1430, 1240, 1200, 1140, 1030, 990, 920, 760 cm⁻¹.

ES 2 336 394 T3

Etapa 2



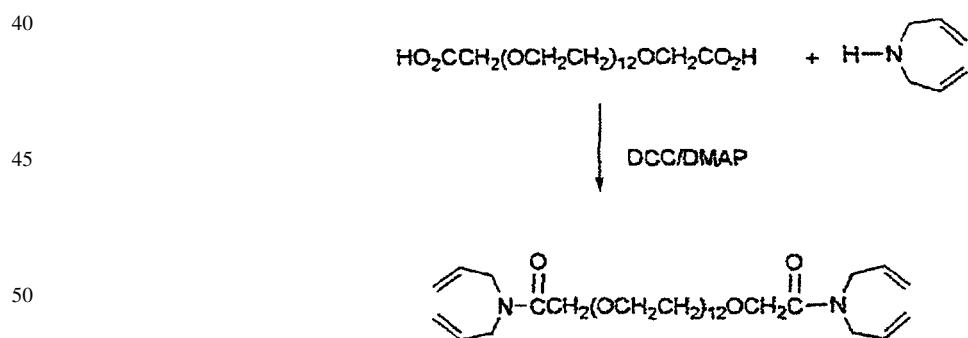
25 El monómero de la etapa 1 anterior (0,7 g, 0,001894 mol) e Irgacure 184 (37,6 mg, 0,000184 mol) se disolvieron en diclorometano seco (3 cm³) y la disolución se extendió sobre una placa de vidrio de 18 x 25 cm. El disolvente se dejó evaporar para dar una película fina transparente. Esta se irradió con una lámpara solar Philips UVA (75 w) durante 2 horas para formar una película endurecida. Se separó la película y se introdujo en diclorometano seco (50 cm³) y se agitó durante 1 hora. El polímero reticulado se separó por filtración y se lavó con diclorometano seco (2 x 50 cm³) y secó totalmente para dar un sólido polímero de color crema. Rendimiento, 0,35 g, 50%.

30

Ir $\nu_{\text{máx}}$ (pastilla de KCl): 2940, 2860, 1750 (f), 1450, 1285, 1205, 1130, 1030 cm⁻¹.

35 Ejemplo 10

Etapa 1



55 El diácido de polietilenglicol 600 (12,0 g, 0,020 mol), dialilamina (4,67 g, 0,048 mol), 1,3-diciclohexilcarbodiimida (10,6 g, 0,048 mol) y 4-dimetilaminopiridina (600 mg) se pusieron en diclorometano seco (100 cm³) y la mezcla se agitó durante 24 horas a temperatura ambiente. La 1,3-diciclohexilurea se separó por filtración y el disolvente se separó a vacío para dar un aceite amarillo. La cromatografía en columna (gel de sílice/acetato de etilo) seguido de separación del disolvente a vacío dio un aceite amarillo pálido. 13,90 g, 92%.

60

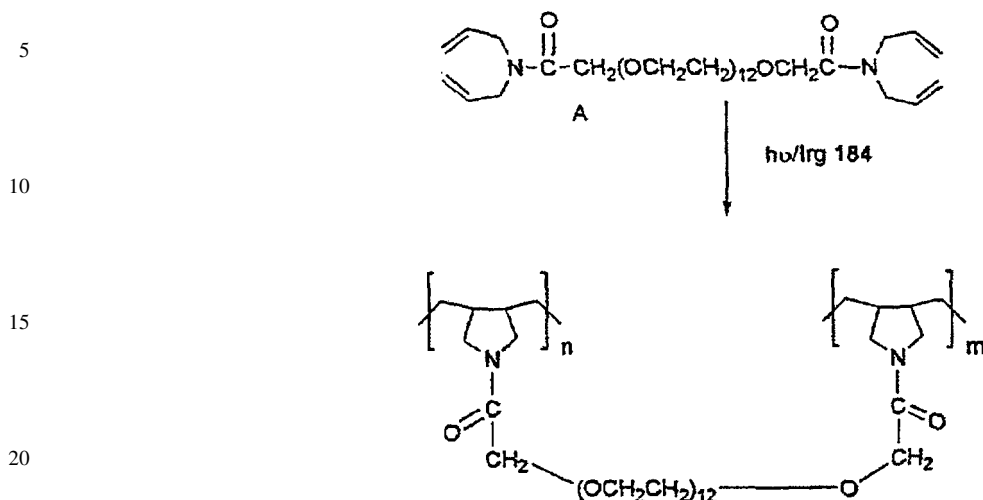
RMN ¹H (CDCl₃) δ : 3,60 (m, 48H), 3,90 (d, 4H), 4,0 (d, 4H), 4,20 (s, 4H), 5,15 (m, 8H), 5,75 (m, 4H).

Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 3016, 2922, 1662 (f), 1470, 1353, 1219, 1114, 931, 756, 666 cm⁻¹.

65

ES 2 336 394 T3

Etapa 2

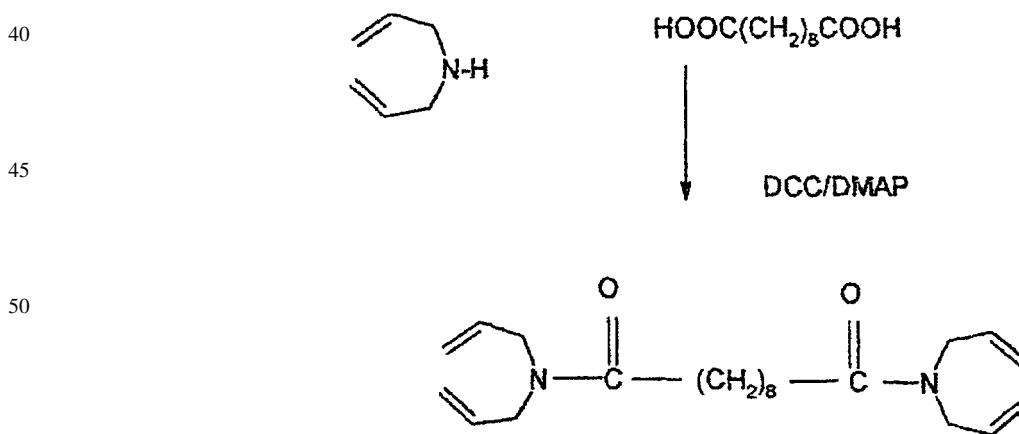


25 El monómero de la etapa 1 (1,0 g) e Irgacure (1,5 mg) se disolvieron en diclorometano seco (3 cm³) y se mezclaron bien. La disolución se extendió uniformemente sobre una placa de vidrio de 18 x 25 cm y el disolvente se dejó evaporar para dar una película fina de monómero. La película se irradió con una lámpara solar Philips UVA (75 w) durante 30 minutos para formar una película de polímero reticulada, permeable al agua y blanda.

30 $\text{Ir } \nu_{\text{máx}}$ (pastilla de KCl): 3438, 2946, 2371, 1703, 1648 (f), 1544, 1510, 1457, 1352, 1099 (mf), 953, 856, 727, 551 cm⁻¹.

Ejemplo 11

35 Etapa 1



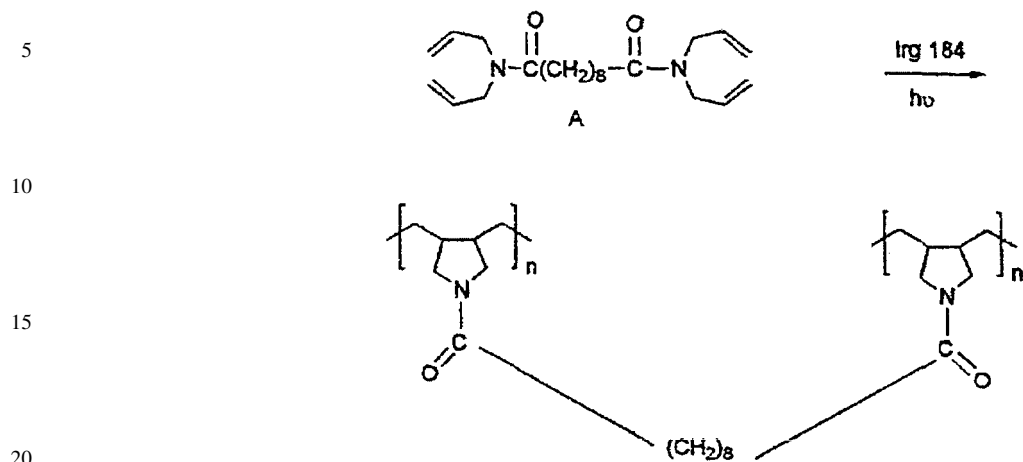
60 Se agitaron juntos dialilamina (9,72 g, 0,1 mol), ácido sebácico (10,00 g, 0,0050 mol), 1,3-diciclohexilcarbodiimida (22,70g, 0,11 mol) y 4-dimetilaminopiridina (0,450 g) en diclorometano seco (100 cm³) durante 6 horas. La 1,3-diciclohexilurea resultante se separó por filtración y el disolvente se separó a vacío para dar un aceite amarillo. La cromatografía en columna usando acetato de etilo-éter de petróleo 40/60 (1:1) seguido de separación del disolvente a vacío y secado total, dio el producto en forma de un aceite amarillo pálido. 15,90 g, 90%.

65 $\text{Ir } \nu_{\text{máx}}$ (película fina): 2920, 2850, 1690 (d), 1640 (f), 1520, 1460, 1410, 1220, 990, 920, 730 cm⁻¹.

RMN ¹H (CDCl₃) δ : 1,10-1,45 (m, 6H), 1,50-2,00 (m, 6H), 2,40 20 (t, 4H), 3,90 (d, 4H), 4,0 (d, 4H), 5,05-5,20 (m, 8H), 5,20-5,90 (m, 4H).

ES 2 336 394 T3

Etapa 2

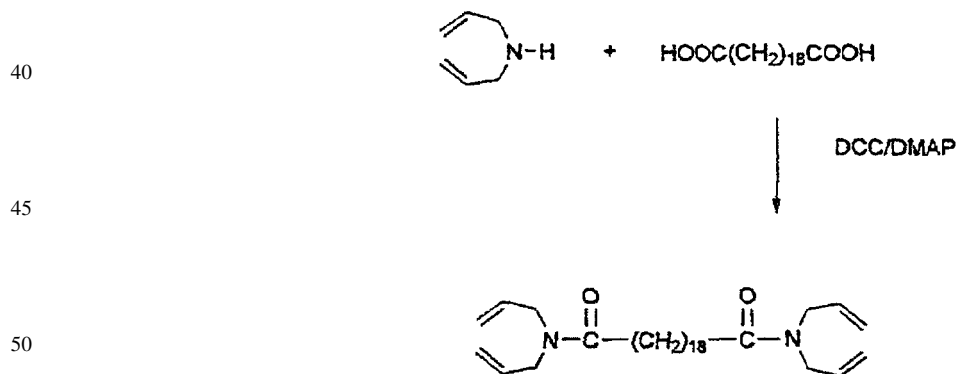


25 El monómero de la etapa 1 (1,00 g, 0,0028 mol) e Irgacure 184 (28,3 mg, 0,000139 mol) se disolvieron en diclorometano seco (3 cm³) y la disolución se extendió sobre una placa de vidrio de 18 x 25 cm. El disolvente se dejó evaporar para dar una película fina transparente. La película después se irradió con una lámpara solar Philips UVA (75 w) durante aproximadamente 5 minutos para formar un revestimiento polimérico reticulado duro. Se separó el revestimiento y se lavó con diclorometano seco y después secó totalmente. Rendimiento, 0,80 g, 80%.

30 Ir $\nu_{\text{máx}}$ (pastilla de KCl): 2920, 2860, 1640, 1530, 1450, 1230 (d), 1340 (d), 1230 (d), 1000 (d), 930 (d).

Ejemplo 12

Etapa 1



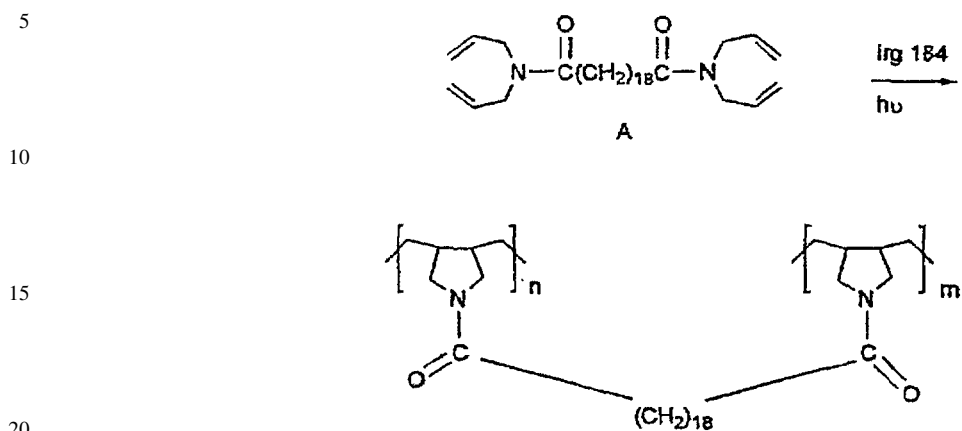
55 Se disolvieron ácido icosanodioco (5,0 g, 0,0146 mol), dialilamina (3,12 g, 0,032 mol), 1,3-diciclohexilcarbodiimida (6,60 g, 0,32 mol) y 4-dimetilaminopiridina (200 mg) en una mezcla de diclorometano/tetrahidrofurano (1:1) (100 cm³) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 72 horas. La 1,3-diciclohexilurea se separó por filtración y el disolvente se separó a vacío para dar un aceite amarillo. La cromatografía en columna usando gel de sílice/acetato de etilo seguido de separación del disolvente a vacío y secado completamente, dio un aceite amarillo pálido. 6,35 g, 87%.

60 RMN ¹H (CDCl₃) δ : 1,20 (s ancho, 28H), 1,60 (m, 4H), 1,80 (m, 4H), 3,90 (d, 4H), 4,0 (d, 4H), 5,10 (m, 8H), 5,75 (m, 4H).

65 Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 3006, 2927, 2854, 1643, 1530, 1466, 1415, 1217, 1084, 992, 925, 893, 756, 666 cm⁻¹.

ES 2 336 394 T3

Etapa 2



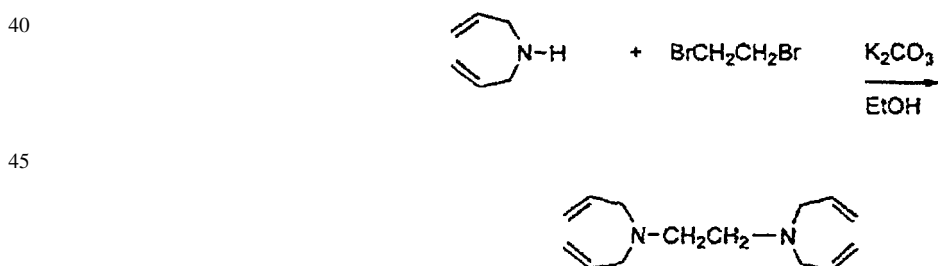
25 El monómero de la etapa 1 (0,25 g) e Irgacure 184 (5 mg) se disolvieron en diclorometano seco (1,0 cm³) y la disolución se calentó (baño de agua) para asegurar la distribución uniforme del fotoiniciador. La disolución se extendió uniformemente sobre un trozo de lámina de aluminio de 10 x 5 cm y el disolvente se dejó evaporar para dar una película fina de monómero/fotoiniciador. Esta se irradió con una lámpara solar Philips UVA (75 w) durante 30 minutos hasta formarse un polímero reticulado duro. Para probar la hidrofobicidad, la lámina + polímero se sometieron a agua corriente durante 30 minutos. Después de este tiempo, el laminado de polímero no se había afectado adversamente, es decir no había pérdida de adherencia a la lámina.

30

Ir $\nu_{\text{máx}}$ (pastilla de KCl): 2924, 2851, 1648, 1534, 1452, 1227, 721 cm⁻¹.

Ejemplo 13

Etapa 1



55 Se calentaron a reflujo dialilamina (12,90 g, 0,132 mol), 1,2-dibromoetano (12,40 g, 0,066 mol) y carbonato potásico (18,80 g, 0,132 mol) en etanol (100 cm³) durante 24 horas. Los sólidos se separaron por filtración y los disolventes se separaron a vacío para dar un aceite amarillo. El aceite se purificó por cromatografía en columna (gel de sílice/acetato de etilo) para dar un aceite amarillo pálido. 13,40 g, 92%.

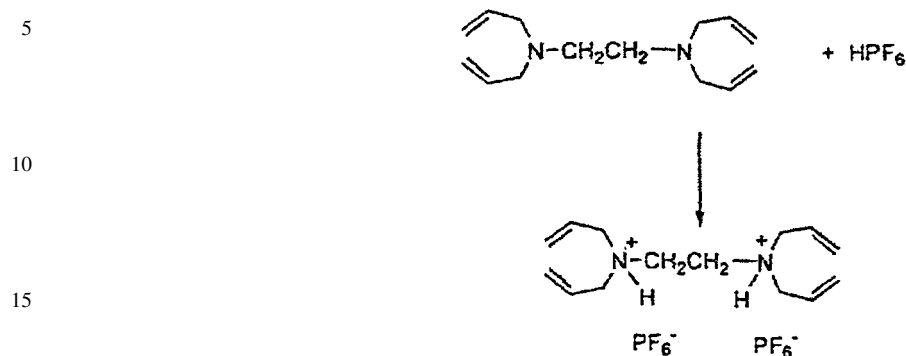
RMN ¹H (CDCl₃) δ : 2,55 (s, 4H), 3,10 (d, 8H), 5,10 (m, 8H), 5,80 (m, 4H)

60 Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 3082, 3012, 2983, 2927, 2806, 1645, 1447, 1420, 1355, 1262, 1109, 997, 919, 559 cm⁻¹.

65

ES 2 336 394 T3

Etapa 2*



20 El monómero obtenido de la etapa 1 (5,0 g) se trató con disolución metanólica acuosa de ácido hexafluorofosfórico al 60% en H₂O (3,0 cm³) a pH 1. La sal de PF₆⁻ se extrajo usando diclorometano (2 x 100 cm³) y los extractos combinados se secaron sobre MgSO₄. La separación del disolvente dejó un aceite amarillo, 8,0 g, 96%.

25 RMN ¹H (CDCl₃) δ: 3,60 (d, 2H), 3,75 (d, 2H), 3,80 (s, 8H), 5,55 (m, 8H), 5,90 (m, 4H), 9,80(s ancho, 2H)

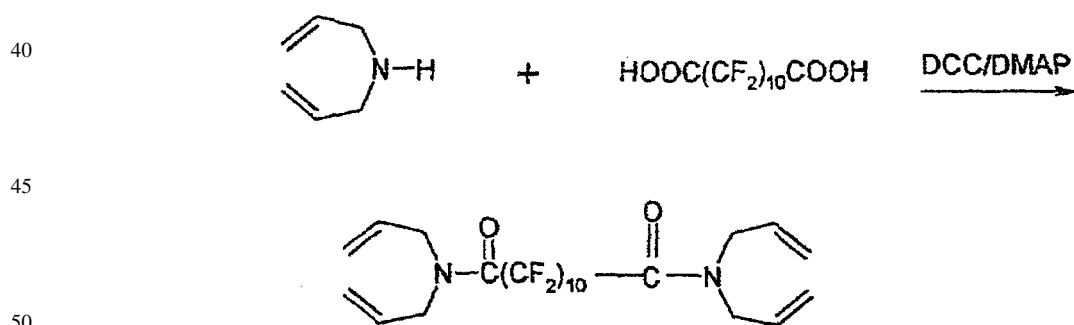
Ir ν_{máx} (película fina): 3428, 2986, 2634, 1460, 1426, 1294, 1246, 1142, 1053, 977, 953, 842, 740 cm⁻¹.

*ya no forma parte de la invención.

30 Después el producto se puede polimerizar, por ejemplo como se ha descrito antes en el ejemplo 1, etapa 3.

Ejemplo 14

35 Etapa 1



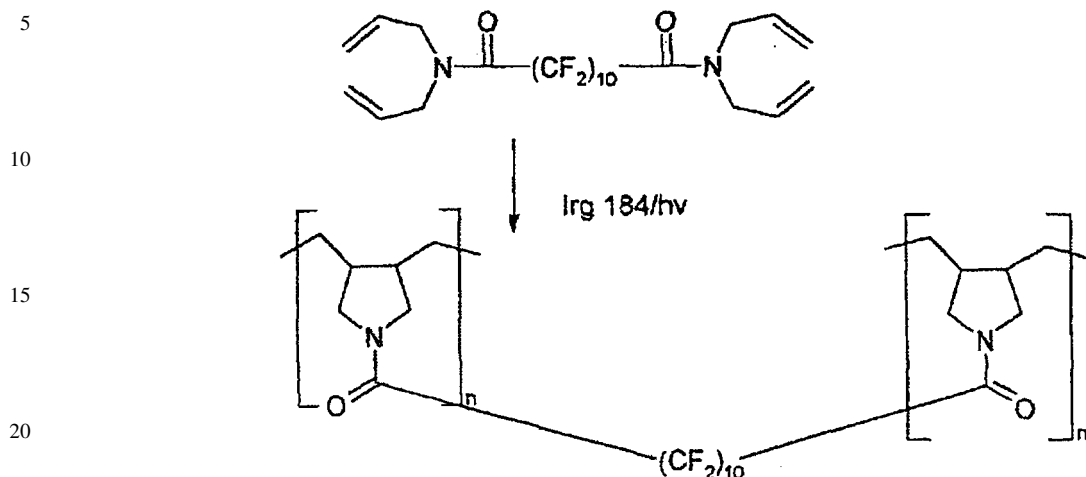
55 Se agitaron juntos dialilamina (1,41 g, 0,0145 mol), ácido perfluoro-1,10-decanodicarboxílico (2,5 g, 0,0073 mol), 1,3- diciohexilcarbodiimida (3,20 g, 0,0155 mol) y 4-dimetilaminopiridina (0,5 g) en diclorometano seco (60 cm³) durante 6 horas. El disolvente se separó a vacío para dar un sólido blanco que se purificó usando cromatografía en columna (acetato de etilo-éter de petróleo 40/60 1:1) y secó totalmente para dar 2,96 g, 79% de aceite transparente.

RMN ¹H (CDCl₃) δ: 3,90 (d, 4H), 4,00 (d, 4H), 5,10-5,25 (m, 8H), 5,70-5,81 (m, 4H)

60 Ir ν_{máx} (película fina): 2933, 2857, 1692, 1645,5, 1611,4, 1576, 1454, 1419, 1377, 1350, 1219, 1151, 1081, 992, 932, 892, 735, 657, 556.

65

Etapa 2

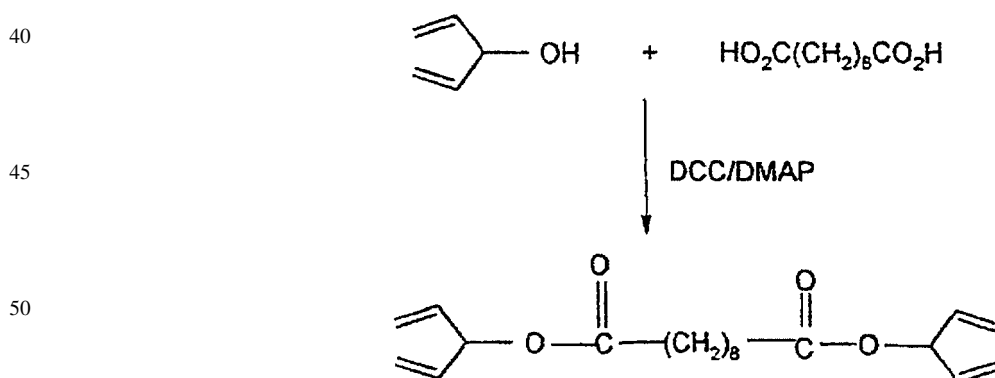


25 El monómero de la etapa 1 (1,0 g, 0,0019 mol) se disolvió en diclorometano seco (3 cm³) e Irgacure 184 (20 mg, 0,000095 mol) y la disolución resultante se extendió uniformemente sobre una placa de vidrio de 18 x 25 cm. El disolvente se dejó evaporar para dar una capa de líquido transparente de monómero/fotoiniciador. La placa se puso bajo una lámpara solar Philips UVA (75 w) durante aproximadamente 15 minutos. Se separó la película transparente resultante (en polvo) y secó después de agitar en diclorometano seco (100 cm³) para dar 0,79 g, 79% de polvo blanco.

30 Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 2936, 2859, 1691, 1624, 1576, 1455, 25 1372, 1218, 1151, 1079, 892, 729, 654, 555 cm⁻¹.

Ejemplo 15

35 Etapa 1



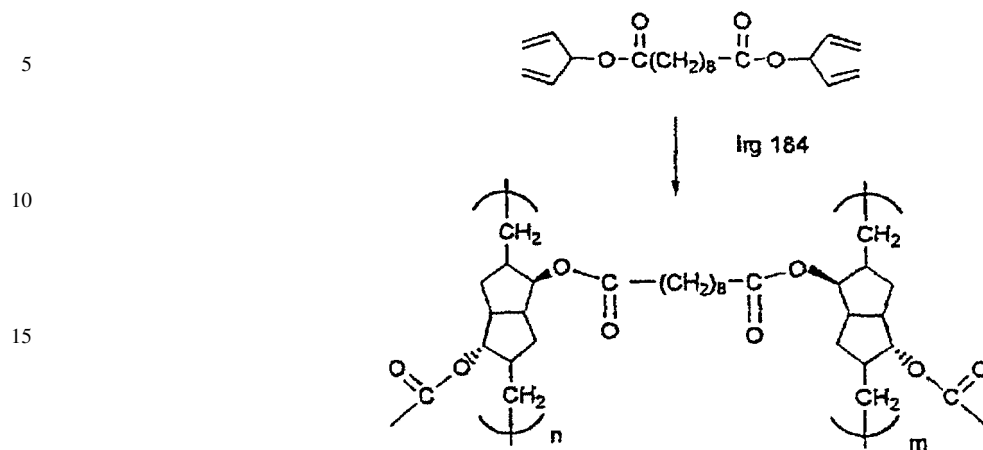
55 Se agitaron juntos ácido sebáico (2,0 g, 0,0099 mol), 1,4-pentadien-3-ol (1,7 g, 0,02 mol), 1,3-diciclohexilcarbodiimida (4,52 g, 0,022 mol) y 4-dimetilaminopiridina (200 g) en diclorometano seco (60 cm³) durante 18 horas. La 1,3-diciclohexilurea se separó por filtración y el disolvente se separó a vacío para dar un aceite transparente. Este se disolvió en éter de petróleo 40/60 (100 cm³) y se lavó con agua y después se secó sobre MgSO₄. La separación del disolvente dejó un aceite transparente e incoloro, cuya tlc (diclorometano) (revelado con yodo) mostraba una sola mancha. El aceite se secó totalmente a vacío para dejar 2,49 g, 75% de aceite transparente.

60 RMN ¹H (CDCl₃) δ : 1,30 (s, 8H), 1,60 (t, 4H), 2,35 (t, 4H), 5,15-5,35 (m, 8H), 5,65-5,95 (m, 6H)

65 Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 2920, 2860, 1730, 1640, 1510, 1460, 1410, 1365, 1240, 1165, 1095, 985, 930 cm⁻¹.

ES 2 336 394 T3

Etapa 2



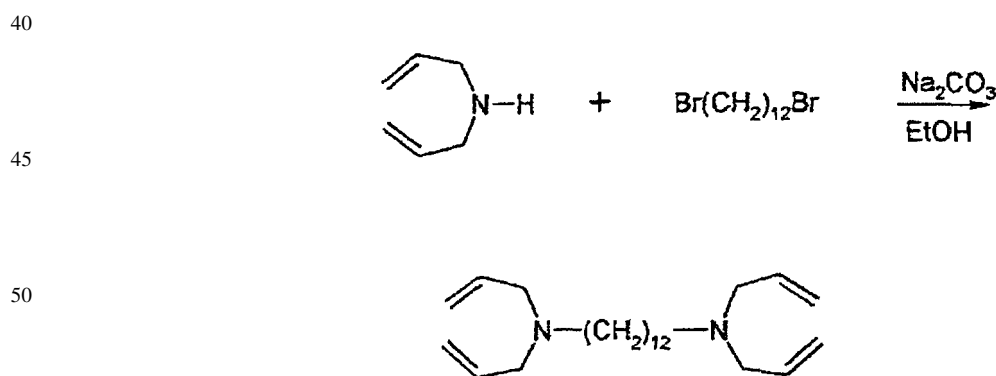
25 El monómero de la etapa 1 (1,0 g, 0,003 mol) e Irgacure 184 (31 mg, 0,00015 mol) se disolvieron en diclorometano seco (2 ml) y la disolución se extendió uniformemente sobre una lámina de placa de vidrio de 18 x 25 cm. El disolvente se dejó secar al aire y después la película de monómero/fotoiniciador que quedaba se irradió con una lámpara solar Philips UVA (75 w) durante 2 horas. El polímero reticulado resultante se sacó de la placa (escalpelo) y se suspendió en diclorometano seco (20 ml) y la suspensión se agitó durante aproximadamente 15 minutos. El polímero se recuperó por filtración y el sólido retenido se lavó con diclorometano seco (2 x 10 cm³) y después secó totalmente para dar 0,85 g de material polimérico en película transparente.

30 Rendimiento: 0,85 g, 85%.

Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 2920, 2860, 1725, 1520, 1450, 1365, 1240, 1170, 1090, 985 cm⁻¹.

35 Ejemplo 16

Etapa 1



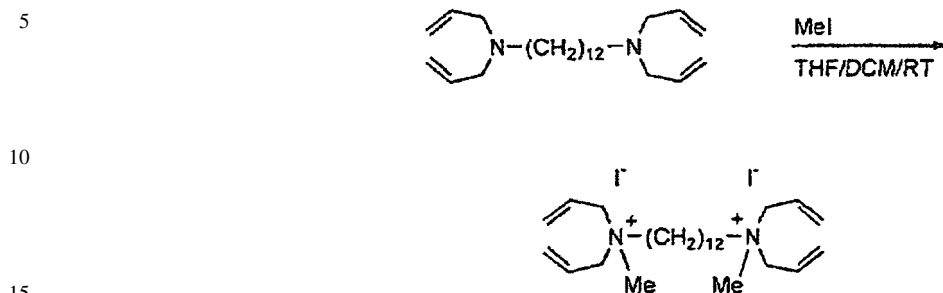
55 Se calentaron a reflujo juntos dialilamina (12,70 g, 0,134 mol), 1,12-dibromododecano (20,0 g, 0,061 mol) y carbonato potásico (18,50 g, 0,134 mol) en etanol (100 cm³) durante 18 horas. Los sólidos se separaron por filtración y el disolvente se separó a vacío para dar un aceite amarillo. El aceite se pasó por una columna de gel de sílice usando acetato de etilo como eluyente. La separación del disolvente a vacío dio un aceite amarillo pálido que secó totalmente. Rendimiento 17,4 g, 79%.

RMN ¹H (CDCl₃) δ : 1,20 (m, 16H), 1,45 (t, 4H), 2,40 (t, 4H), 3,10 (d, 8H), 5,05-5,15 (m, 8H), 5,80 (m, 4H)

65 Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 3080, 3020, 2920, 2860, 2800, 1645, 1470, 1420, 1355, 1260, 1155, 1115, 1090, 1000, 920, 725 cm⁻¹.

ES 2 336 394 T3

Etapa 2*



20 La diamina de la etapa 1 (10,00 g, 0,028 mol) y yoduro de metilo (8,52 g, 0,060 mol) en una mezcla de tetrahydrofurano (100 cm³) y diclorometano (20 cm³) se agitaron juntos. Después de 0,5 horas, la disolución empezó a volverse turbia y la turbidez aumentó con el tiempo. El disolvente se separó a vacío y el residuo sólido se suspendió en éter de petróleo 40/60 (100 cm³) y se agitó durante 1 hora. La filtración y secado total a vacío dieron 17,40 g, 97% de sólido blanco, blando.

25 RMN ¹H (CDCl₃) δ: 1,15-1,40 (m, 16H), 1,80 (s ancho, 4H), 3,20 (s, 6H), 3,30-3,45 (m, 4H), 4,15 (d, 8H), 5,65-5,90 (m, 8H), 5,95-6,15 (m, 4H)

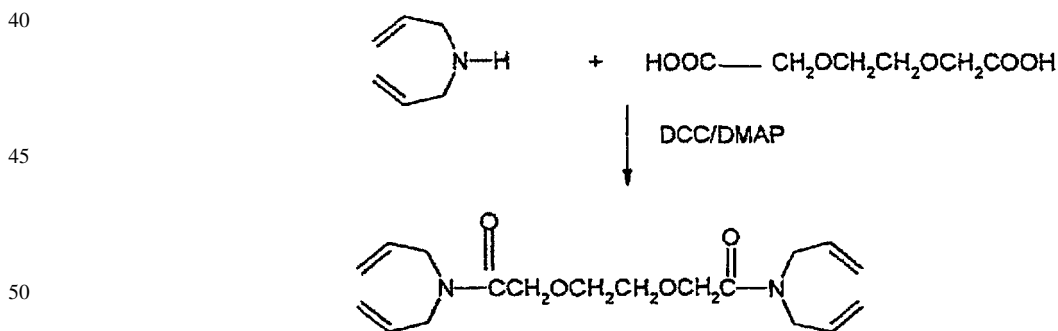
Ir ν_{máx} (película fina): 2920, 2860, 1690, 1640, 1470, 1370, 1300, 1250, 1000, 945 cm⁻¹.

30 *ya no forma parte de la invención.

Este material se podía polimerizar como se ha descrito en ejemplos previos.

35 Ejemplo 17

Etapa 1



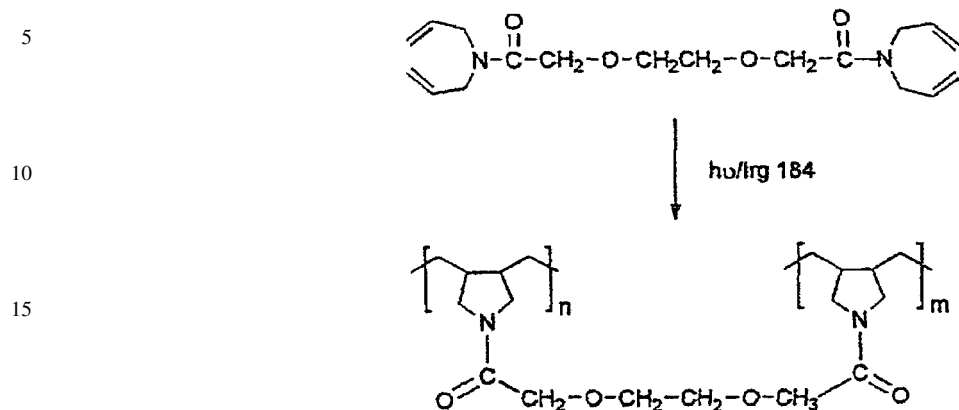
55 Se mezclaron juntos dialilamina (8,80 g, 0,0090 mol), ácido 3,6-dioxaoctanodioico (8,00 g, 0,0448 mol) como se muestra en el ejemplo 15, etapa 1. La mezcla se agitó en diclorometano durante 24 horas. Se recuperó el producto bruto y se purificó en gel de sílice/acetato de etilo para dar un aceite transparente. Rendimiento 13,43 g, 89%.

60 RMN ¹H (CDCl₃) δ: 3,70 (s, 4H), 3,80 (d, 4H), 3,95 (d, 4H), 4,20 (s, 4H), 5,20 (m, 8H), 5,60 (m, 4H)

65 Ir ν_{máx} (película fina): 3080, 2940, 2860, 1650, 1530, 1470, 1420, 1350, 1280, 1235, 1120, 995, 930, 860, 815 cm⁻¹.

ES 2 336 394 T3

Etapla 2

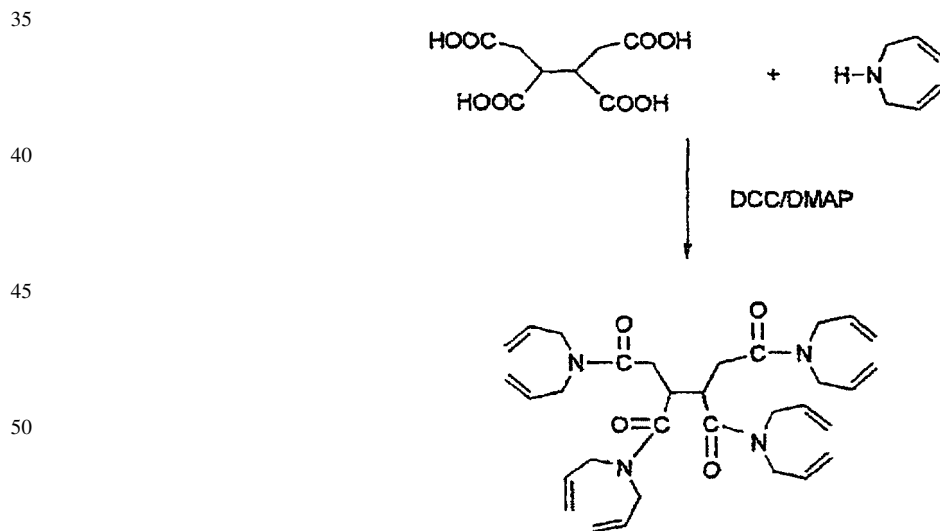


25 Se añadió Irgacure 184 (5 mg) al monómero de la etapa 1 (0,2 g) y se calentó para formar una disolución transparente. Después, se agitó para asegurar la mezcla completa del fotoiniciador en un trozo de cobre de 9,7 cm² (ex DRA) y se extendió uniformemente usando una barra de K de 100 μm. Después se irradió durante 1 hora bajo una lámpara solar Philips UVA y se dejó en reposo durante 24 horas.

Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 2940, 2860, 1640 (fuerte), 1460, 1345, 15 1125, 730 cm⁻¹.

30 Ejemplo 18

Etapla 1



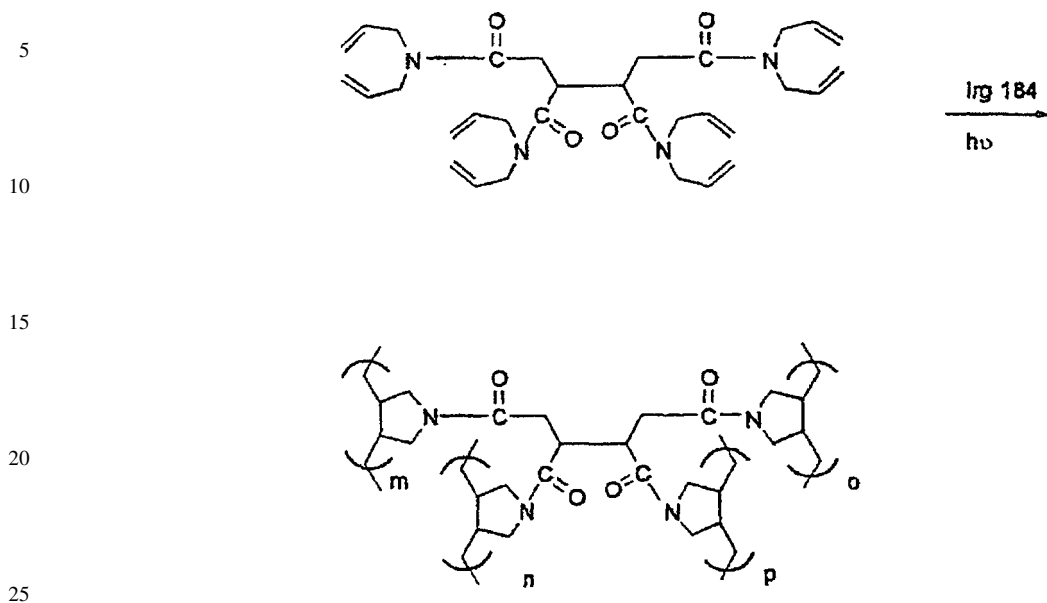
60 Se disolvieron ácido meso-butan-1,2,3,4-tetracarboxílico (20,0 g, 0,0428 mol), dialilamina (39,0 g, 0,20 mol), 1,3-diciclohexilcarbodiimida (82,50 g, 0,20 mol) y 4- dimetilaminopiridina (2,0 mg) en una mezcla de diclorometano/tetrahidrofurano (1:1) (200 cm³) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 120 horas. La 1,3-diciclohexilurea se separó por filtración y el disolvente se separó a vacío para dar un aceite amarillo. La cromatografía en columna (gel de sílice/acetato de etilo) seguido de separación del disolvente a vacío dio un aceite amarillo pálido pesado que solidificó al reposar. 42,3 g, 89%.

65 RMN ¹H (CDCl₃) δ : 2,90 (m, 4H), 3,50 (m, 2H), 3,80 (m, 16H), 5,20 (m, 16H), 5,70 (m, 8H)

Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 3323, 3086, 2935, 2861, 1650, 1545, 1416, 1363, 1228, 1135, 994, 925, 556 cm⁻¹

ES 2 336 394 T3

Etapa 2

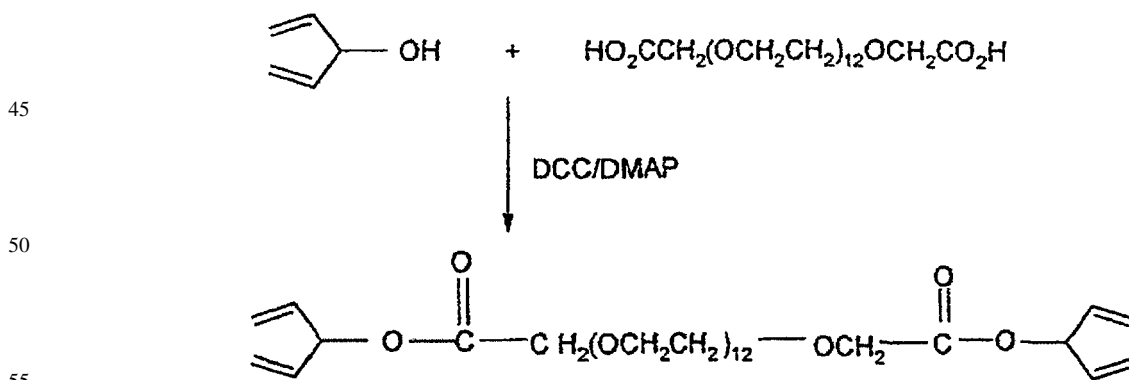


El monómero de la etapa 1 (1,0 g) se disolvió en diclorometano seco (3 cm³). Se añadió Irgacure 184 (10 mg) a la disolución, se calentó y se mezcló para asegurar la homogeneidad. Después se extendió uniformemente sobre una placa de vidrio de 18 x 25 cm y el disolvente se dejó evaporar para dar una película transparente y fina. Esta se irradió con una lámpara solar Philips UVA durante 30 minutos para formar una película de polímero reticulado dura. Esta se sacó (escalpelo), se lavó en diclorometano y se secó. Rendimiento: 0,64 g, 64%.

Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 3424, 2936, 2374, 2346, 1705, 1644 (f), 1524, 1436 (f), 1222, 1138, 992, 924, 561 cm⁻¹.

Ejemplo 19

Etapa 1



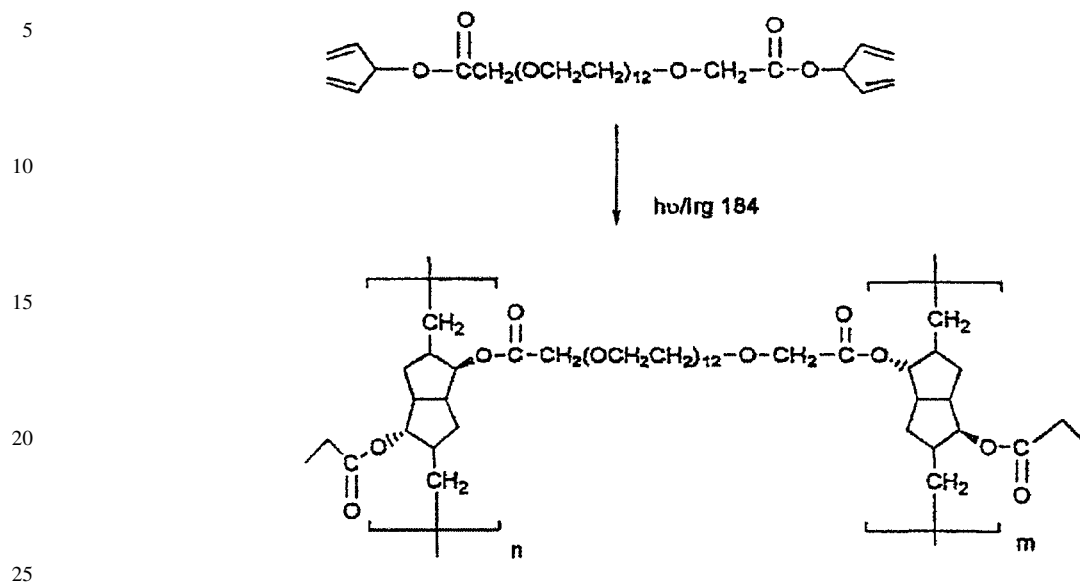
Se agitaron juntos diácido del polietilenglicol 600 (6,0 g, 0,010 mol), 1,4-pentadien-3-ol (2,0 g, 0,024 mol), 1,3-diciclohexilcarbodiimida (206,33) (4,95 g, 0,024 mol) y 4-dimetilaminopiridina (300 mg) en diclorometano seco (50 ml) durante 72 h. La 1,3-diciclohexilurea resultante se separó por filtración y la separación del disolvente dio un aceite transparente. La cromatografía en columna usando gel de sílice y diclorometano-éter de petróleo 40/60 (1:1) seguido de diclorometano-metanol (1:3) dio, después de separación del disolvente, un aceite transparente e incoloro. 6,73 g, 85%.

RMN ¹H (CDCl₃) δ : 3,55-3,80 (m, 48H), 4,15 (s, 4H), 5,25-5,50 (m, 10H), 5,75-5,95 (m, 4H)

Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 2860, 1745, 1635, 1450, 1345, 1250, 1195, 1140, 1115, 990, 940, 750 cm⁻¹.

ES 2 336 394 T3

Etapa 2

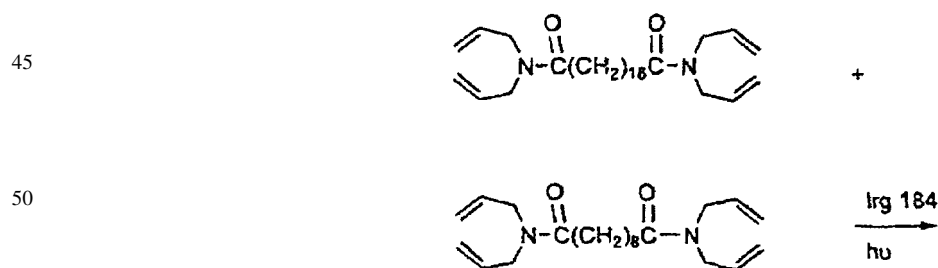


30 El monómero de la etapa 1 (1,60 g, 0,0021 mol) e Irgacure 184 (21 mg, 0,000105 mol) se disolvieron en diclorometano seco (3 cm³) y la disolución se extendió sobre una placa de vidrio de 18 x 25 cm. El disolvente se dejó evaporar para dejar una película fina y transparente. Después la película se irradió con una lámpara solar Philips UVA (75 w) para formar un revestimiento polímero reticulado duro. El revestimiento se sacó y se lavó con diclorometano y secó totalmente.

Rendimiento: 1,10 g, 67%

35 Ir $\nu_{\text{máx}}$ (pastilla de KCl): 2920, 2860, 1745, 1680, 1640, 1450, 1345, 1280, 1250, 1200, 1140, 1110, 950, 850 cm⁻¹.

40 Ejemplo 20



55 El monómero del ejemplo 12, etapa 1, (0,5 g) y el monómero del ejemplo 11, etapa 1, se disolvieron con Irgacure 184 (20 mg) en diclorometano (5 cm³) y la disolución se extendió uniformemente sobre una placa de vidrio de 18 x 25 cm. El disolvente se evaporó y la película residual se irradió con una lámpara solar Philips UVA (75 w) durante 1 hora. La película de copolímero reticulado resultante se sacó en tiras (escalpelo) y se lavó en diclorometano, y después se secó totalmente. La película resultante era blanda, elástica, pero de baja resistencia a la tensión.

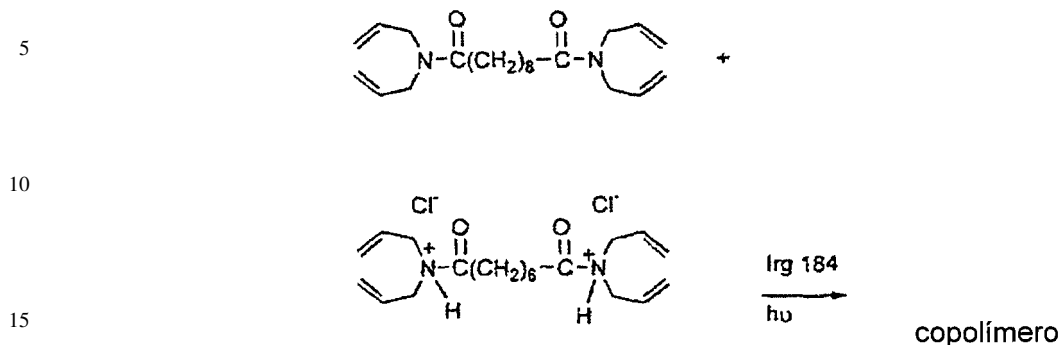
60

Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 3431, 2931, 2858, 1649(s), 1453, 720 cm⁻¹.

65

ES 2 336 394 T3

Ejemplo 21*

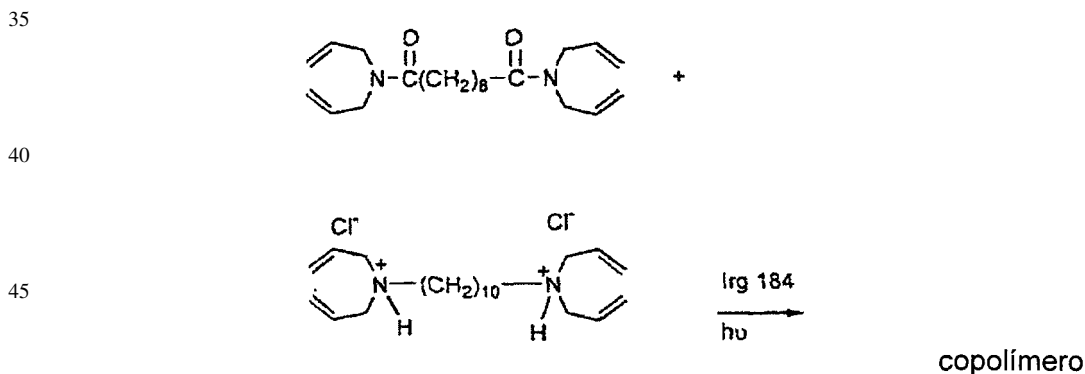


*ya no forma parte de la invención

20 El monómero del ejemplo 11, etapa 2 (0,5 g) y el monómero B anterior (0,5 g) (preparado por métodos análogos a los descritos antes) se disolvieron en diclorometano seco (5 cm³). Se añadió Irgacure 184 (20 mg) y la mezcla se calentó (baño de agua) hasta que se disolvió el fotoiniciador. La disolución se extendió uniformemente sobre una placa de vidrio de 18 x 25 cm y se dejó evaporar el disolvente. Los dos monómeros se separaron en fases para dar un efecto "granuloso". Los intentos de mezclar los dos monómeros usando diclorometano y mezclado mecánico dieron como resultado, después de evaporar el disolvente, el mismo efecto granuloso. Los monómeros se irradiaron con la lámpara solar Philips UVA (75 w) durante 1 hora para formar una película "granulosa" polimérica sólida, reticulada y de fases separadas, pero inestable debido a la discontinuidad de la polimerización en los bordes de cada fase.

30 Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 3421 (f), 2939 (f), 1642 (f), 1456, 1167, 577 cm⁻¹.

Ejemplo 22*



50 El monómero del ejemplo 11, etapa 1 (0,5 g) y el monómero del ejemplo 3, etapa 2, (0,5 g) se disolvieron con Irgacure 184 (20 mg) en diclorometano seco (5 cm³) y la disolución se extendió uniformemente sobre una placa de vidrio de 18 x 25 cm. El disolvente se evaporó para dejar una película transparente residual que se irradió con la lámpara solar Philips UVA (75 w) durante 1 hora. El copolímero reticulado resultante se separó en tiras (escalpelo) y se lavó en diclorometano (50 cm³) y después secó totalmente.

55 Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 3448 (f), 2931, 2855, 1629 (f), 1534, 1452, 1230, 731 cm⁻¹.

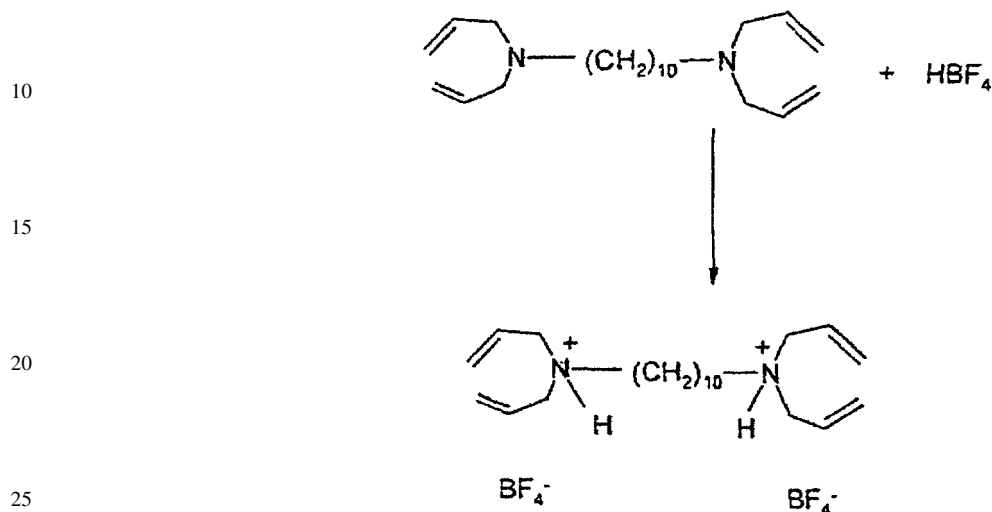
*ya no forma parte de la invención

ES 2 336 394 T3

Ejemplo 23

Se produjeron otros monómeros polimerizables como sigue:

5 Ejemplo 23a*



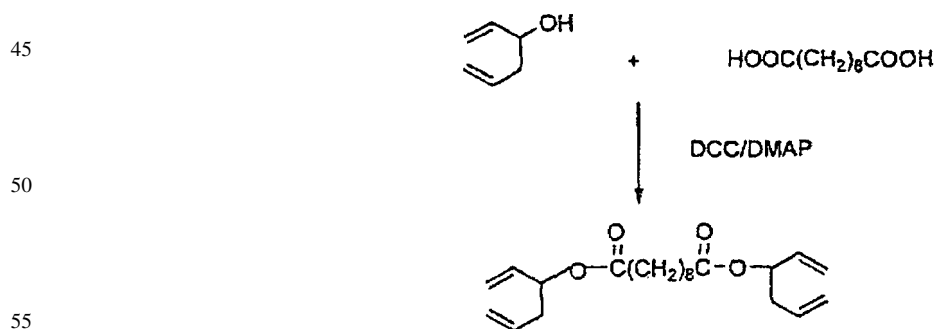
30 El monómero ilustrado (5,0 g) antes se trató con una disolución acuosa al 50% de ácido fluorobórico hasta pH 1,0 (papel indicador universal). La fase orgánica se extrajo usando diclorometano (2 x 75 cm³) y después se secó sobre MgSO₄. La separación del disolvente a vacío dio un aceite amarillo pálido pesado. 7,40 g, 97%.

RMN ¹H (CDCl₃) δ: 1,20 (s ancho, 12H), 1,65 (s ancho, 4H), 3,05 (quin, 4H), 3,75 (t, 8H), 5,55 (m, 8H), 5,90 (m, 4H), 7,15 (s ancho, 2H)

35 Ir ν_{máx} (película fina): 3410 (ancha), 2930, 2857, 2649, 1707, 1646, 1460, 1428, 1056,8 (muy fuerte), 952, 763 cm⁻¹.

*ya no forma parte de la invención.

40 Ejemplo 23b



60 Usando el procedimiento descrito en el ejemplo 23a, se mezclaron juntos ácido sebácico (10,06 g, 0,050 mol), 1,5-hexadien-3-ol (9,80 g, 0,1 mol), 1,3- diciohexilcarbodiimida (22,70 g, 0,11 mol) y 4- dimetilaminopiridina (450 mg) para dar el producto deseado.

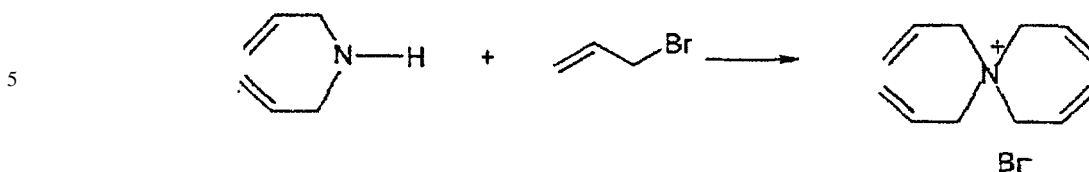
Rendimiento: 15,6 g, 87%

RMN ¹H (CDCl₃) δ: 1,30 (s, 10H), 1,60 (t, 8H), 2,35 (s, 2H), 5,05- 5,45 (m, 10H), 5,65-5,90 (m, 4H).

65 Ir ν_{máx} (película fina): 2920, 2860, 1730, 1640, 1510, 1460, 1410, 1365, 1235, 1160, 1095 cm⁻¹.

ES 2 336 394 T3

Ejemplo 24*

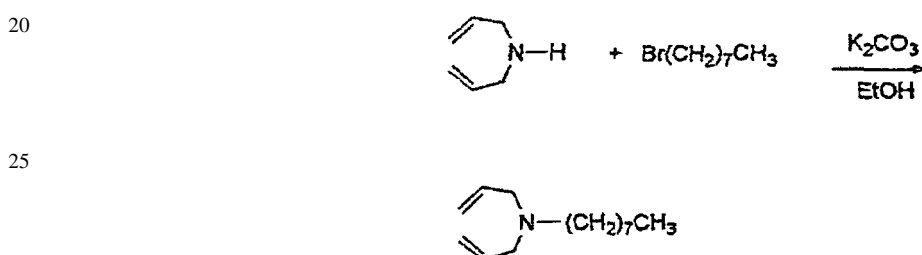


10 Se calentaron a reflujo dialilamina (10,0 g, 0,103 mol), bromuro de alilo (25,41 g, 0,21 mol) y carbonato potásico (20 g) en etanol. Se separaron los sólidos por filtración y los disolventes se separaron a vacío para dar un aceite amarillo.

15 *ya no forma parte de la invención.

Este compuesto se podía usar como un adhesivo curable por u.v.

Ejemplo 25

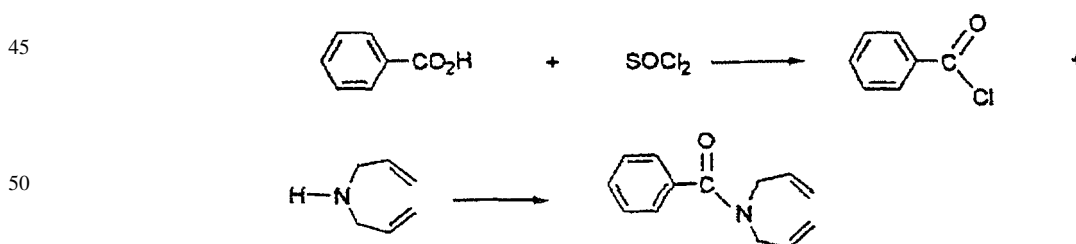


30 Se calentaron a reflujo 1-bromooctano (15,0 g, 0,078 mol), dialilamina (8,26 g, 0,085 mol) y carbonato potásico (11,75 g, 0,085 mol) en etanol (100 cm³) durante 18 horas. Se separaron los sólidos por filtración y los disolventes se separaron a vacío para dar un aceite amarillo. La cromatografía en columna (gel de sílice/diclorometano) seguido de separación del disolvente a vacío y secado completamente, dieron 12,9 g, 79% de aceite amarillo claro.

35 RMN ¹H (CDCl₃) δ: 0,85 (t, 3H), 1,80 (s ancho, 10H), 1,45 (s ancho, 2H), 2,40 (s, 2H), 3,15 (d, 4H), 5,10 (m, 4H), 5,85 (m, 2H).

40 Ir ν_{máx} (película fina): 3082, 2932, 2860, 2806, 2355 (d), 1751 (d), 1709 (d), 1644 (m), 1463, 1419, 1379, 1262, 1083, 996, 919, 613 cm⁻¹.

Ejemplo 26



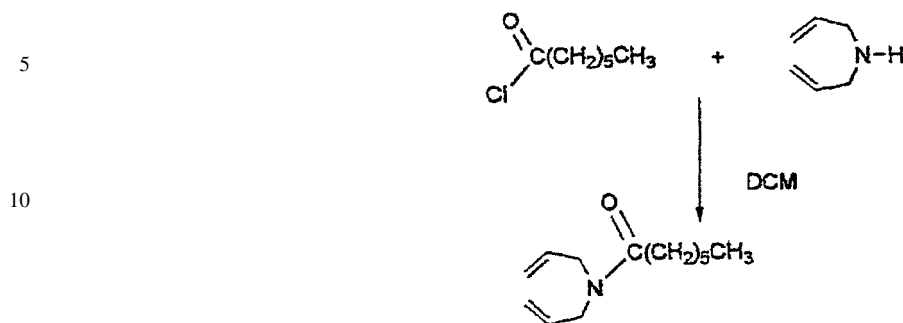
55 Se puso ácido benzoico (20,0 g, 0,164 mol) en cloruro de tionilo (23,80 g, 0,20 mol) y la mezcla se calentó a aproximadamente 80°C con agitación durante 3 horas. Se separó el exceso de cloruro de tionilo a vacío y el residuo se enfrió a aproximadamente -5°C en un baño de sal/hielo. Se añadió gota a gota dialilamina (19,50 g, 0,20 mol) en diclorometano seco (20 cm³) con mucha evolución de HCl gaseoso. Tras completarse la adición, la disolución marrón resultante se dejó subir a temperatura ambiente y se dejó agitando durante 1 hora. Después se lavó con HCl 3 N (150 cm³), disolución saturada de K₂CO₃ (150 cm³) y salmuera (150 cm³), y después finalmente se secó sobre MgSO₄. La separación del disolvente dio un aceite marrón que se pasó por una columna de gel de sílice usando acetato de etilo como eluyente. La separación del disolvente a vacío dio un aceite amarillo. 27,10 g, 82%.

65 RMN ¹H (CDCl₃) δ: 3,90 (s ancho, 2H), 4,10 (s ancho, 2H), 5,20 (m, 4H), 5,70 (s ancho, 1H), 5,85 (s ancho, 1H), 7,40 (m, 5H)

Ir ν_{máx} (película fina): 3087, 1640, 1498, 1456, 1413, 1262, 1120, 991, 928, 788, 703 cm⁻¹.

ES 2 336 394 T3

Ejemplo 27

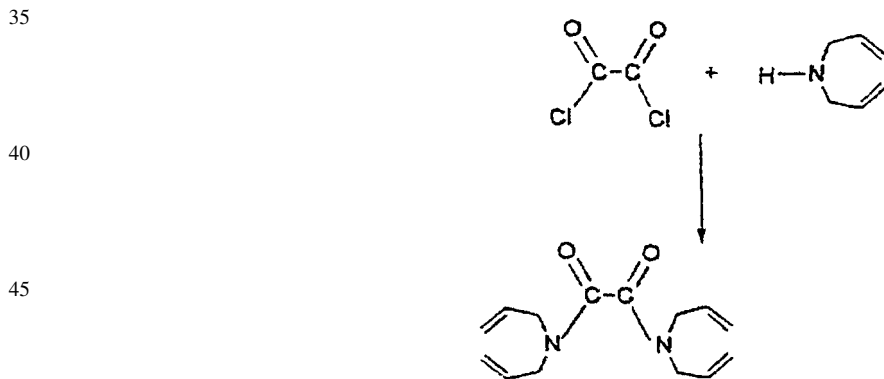


20 Se puso cloruro de heptanoilo (25,0 g, 0,168 mol) en diclorometano seco (100 cm³) y la disolución se enfrió a -5°C en un baño de hielo-sal. Se añadió gota a gota dialilamina (17,5 g, 0,18 mol) en diclorometano seco (25 cm³) con mucha evolución de HCl gaseoso. La disolución resultante se dejó que subiera a temperatura ambiente y después se vertió en HCl 3 N (300 cm³) y se agitó enérgicamente durante 10 minutos. Se eliminó la capa orgánica por separación y a la capa acuosa se añadió cloruro amónico. Esta se volvió a extraer con diclorometano (2 x 100 cm³) y los tres extractos orgánicos combinados se secaron sobre MgSO₄. La separación del disolvente a vacío dejó un aceite marrón (una mancha por tlc - gel de sílice/acetato de etilo) que se pasó por una columna de gel de sílice usando acetato de etilo como eluyente. La separación del disolvente a vacío dió un aceite amarilla. 32,0 g, 91%.

25 RMN ¹H (CDCl₃) δ: 0,90 (t, 3H), 1,35 (m, 6H), 1,65 (quin, 2H), 2,35 (t, 2H), 3,90 (m, 2H), 4,0 (m, 2H), 5,15 (m, 4H), 5,75 (m, 2H).

30 Ir vmáx (película fina): 2933, 2861, 2338, 1722, 1655, 1563, 1466, 1415, 1227, 1114, 995, 923 cm⁻¹.

Ejemplo 28



55 Se puso cloruro de oxalilo (25,0 g, 0,197 mol) en diclorometano seco (150 cm³), se enfrió a -5°C y se agitó. La dialilamina (48,6 g, 0,50 mol) en diclorometano seco (50 cm³) se añadió lentamente gota a gota (evolución de gran cantidad de HCl gaseoso) manteniendo la temperatura por debajo de 20°C. Tras la adición, la disolución se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos y después se lavó con HCl 3 N (100 cm³), disolución saturada de K₂CO₃ (100 cm³), salmuera (100 cm³) y finalmente se secó sobre MgSO₄. La separación del disolvente dejó un aceite marrón (una mancha por tlc, gel de sílice/EtOAc). El aceite se pasó por una columna de gel de sílice usando acetato de etilo como eluyente. La eliminación del disolvente dió un aceite amarillo, 42,50 g, 87%.

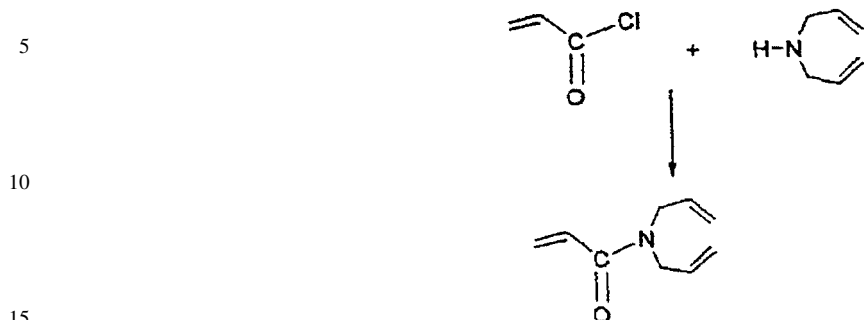
60 RMN ¹H (CDCl₃) δ: 3,85 (m, 4H), 4,0 (m, 4H), 5,15 (m, 8H), 5,80 (m, 4H).

Ir vmáx (película fina): 3088, 2991, 1654, 1488, 1413, 1285, 1215, 1128, 996, 930, 783, 720 cm⁻¹.

65

ES 2 336 394 T3

Ejemplo 29



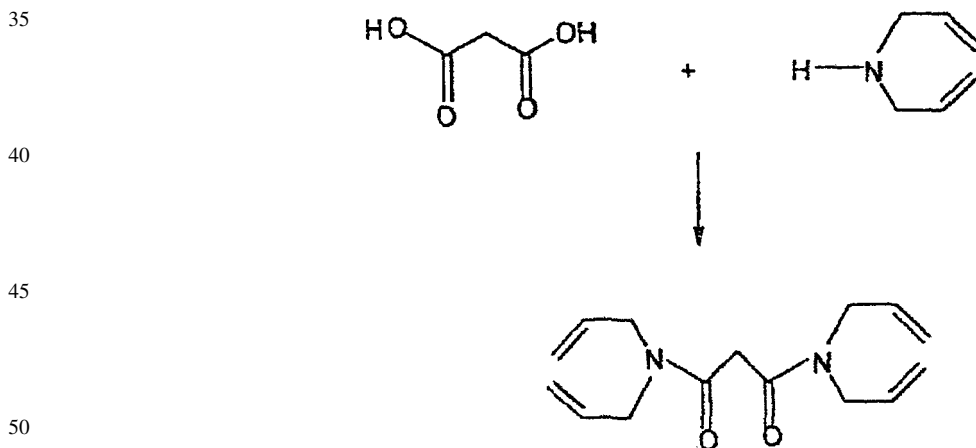
20 Se puso cloruro de acrilóilo (25,0 g, 0,28 mol) en diclorometano seco (150 cm³), se enfrió a -5°C en un baño de sal/hielo y se agitó. La dialilamina (29,15 g, 0,30 mol) en diclorometano seco (50 cm³) se añadió gota a gota a lo largo de ~1 h* y la disolución resultante se dejó subir a temperatura ambiente y se agitó durante 30 minutos. La disolución se trató con HCl 3 N (100 cm³), disolución saturada de K₂CO₃ (100 cm³) y salmuera (100 cm³) y después se secó sobre MgSO₄. La separación del disolvente dejó un aceite marrón. El aceite se pasó por una columna de gel de sílice usando acetato de etilo como eluyente. La separación del disolvente dio un aceite amarillo, 37,1 g, 89%.

25 *evolución de HCl

Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 2988, (1726), 1657, 1618, 1470, 1443, 1226, 1196, 1077, 989, 926, 795 cm⁻¹.

30 RMN ¹H (CDCl₃) δ : 3,95 (d, 2H), 4,05 (d, 2H), 5,15 (m, 4H), 5,65 (m, 1H), 5,75 (m, 2H), 6,90 (m, 2H)

Ejemplo 30



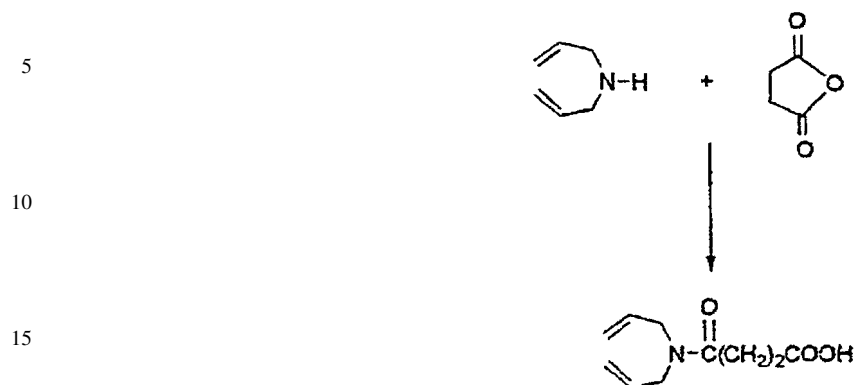
55 Se pusieron ácido malónico (16,23 g, 0,156 mol), dialilamina (31,1 g, 0,320 mol) y 1,3-diciclohexilcarbodiimida (66,0 g, 0,320 mol) en diclorometano seco y la mezcla se agitó durante 18 h a temperatura ambiente. La gran cantidad de 1,3-diciclohexilurea se separó por filtración (papel de filtro Whatman n° 1) y el filtrado orgánico se lavó con HCl 3 N (150 cm³), después disolución saturada de carbonato potásico seguido de agua (150 cm³). La disolución se secó sobre MgSO₄ y la separación del disolvente dio un aceite marrón. El aceite se pasó por una columna de gel de sílice usando acetato de etilo como eluyente. La decoloración adicional se logró usando carbón y diclorometano/éter de petróleo 40/60 (1:1) como disolvente. La filtración y eliminación del disolvente a vacío dio un aceite amarillo/marrón. 33,70 g, 87%.

60 RMN ¹H (CDCl₃) δ : 3,55 (s, 2H), 4,04 (d, 8H), 5,15 (m, 8H), 5,80 (m, 4H).

65 Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 2987, 2934, 1652, 1414, 1310, 1223, 1193, 1136, 996, 922, 852, 700, 556 cm⁻¹.

ES 2 336 394 T3

Ejemplo 31

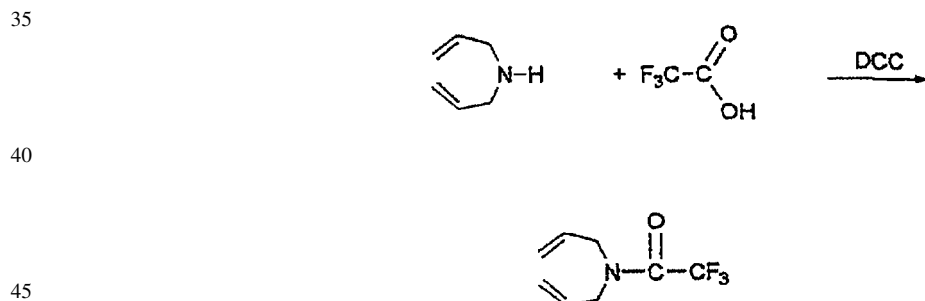


20 Se puso anhídrido succínico (50,0 g, 0,5 mol) en diclorometano seco (400 cm³) y se agitó y enfrió a -5°C en un baño de sal/hielo. Se añadió gota a gota dialilamina (48,6 g, 0,5 mol) en diclorometano seco (100 cm³) en 1 hora, manteniendo la temperatura a >20°C. A medida que avanzaba la adición, el anhídrido succínico suspendido en diclorometano se hizo menos evidente hasta que había reaccionado todo, para formar una disolución amarillo pálido. La disolución se lavó con disolución de HCl 3 N (200 cm³), disolución saturada de K₂CO₃ (200 cm³) y después agua (200 cm³) y finalmente se secó sobre MgSO₄. La separación del disolvente dejó un aceite amarillo claro (pureza por tlc de una mancha). 95,46 g, 96%.

RMN ¹H (CDCl₃) δ: 2,65 (m, 4H), 3,95 (d, 2H), 4,05 (d, 2H), 5,15 (m, 4H), 5,75 (m, 2H)

30 Ir ν_{máx} (película fina): 3088 (ancho), 1737, 1650, 1480, 1418, 1233, 1176, 995, 928, 829, 558 cm⁻¹.

Ejemplo 32



50 Se disolvieron dialilamina (17,0 g, 0,185 mol) y 1,3-diciclohexilcarbodiimida (36,12 g, 0,175 mol) en diclorometano seco (150 cm³) y la disolución se enfrió a 0°C. Se añadió gota a gota ácido trifluoroacético (20,0 g, 0,175 mol) en diclorometano seco (50 cm³) en 1 hora y el conjunto se dejó agitando a temperatura ambiente durante 72 horas. La 1,3-diciclohexilurea se separó por filtración y el disolvente se separó a vacío para dar un aceite amarillo. La cromatografía en columna (gel de sílice - diclorometano) seguido de separación del disolvente a vacío dio un aceite amarillo pálido que cristalizó lentamente al reposar. 26,67 g, 79,0%.

55 RMN ¹H (CDCl₃) δ: 4,0 (d, 4H), 5,20 (m, 4H), 5,75 (m, 2H)

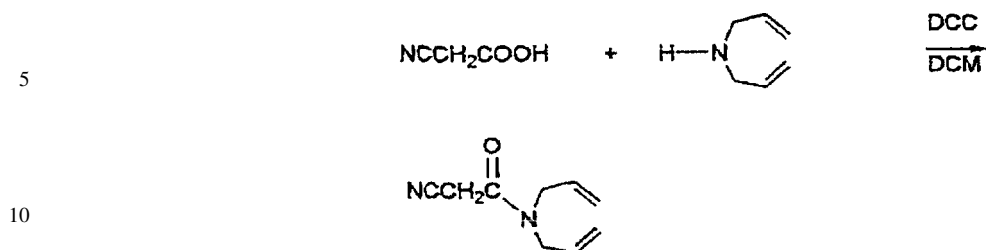
60 Ir ν_{máx} (película fina): 2935, 2866, 1698, 1559, 1454, 1348, 1305, 1160, 1050, 994, 926, 895 cm⁻¹.

65

65

ES 2 336 394 T3

Ejemplo 33

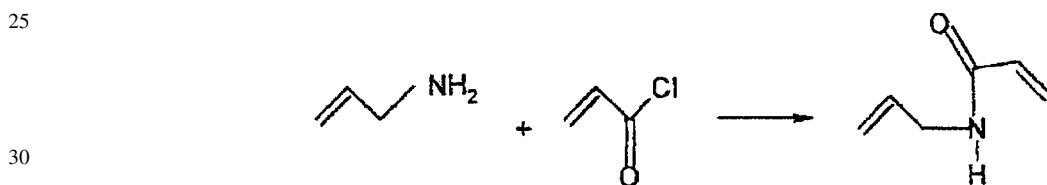


15 Se añadió gota a gota ácido cianoacético (25,0 g, 0,294 mol) en diclorometano seco (100 cm³) a una disolución de dialilamina (29,0 g, 0,30 mol) y 1,3-diciclohexilcarbodiimida (64,0 g, 0,31 mol) en diclorometano seco (250 cm³). La mezcla se dejó agitando durante 15 horas a temperatura ambiente. La 1,3-diciclohexilurea se separó por filtración y el disolvente se separó para dar un aceite marrón. La cromatografía en columna (gel de sílice - diclorometano) seguido de eliminación del disolvente a vacío dio un aceite amarillo claro. 40,50 g, 84%.

20 RMN ¹H (CDCl₃) δ: 3,75 (s, 2H), 4,0 (d, 2H), 4,10 (d, 2H), 5,40 (m, 15 4H), 5,90 (m, 2H).

Ir ν_{máx} (película fina): 3091, 2931, 2261, 1674, 1448, 1316, 1229, 1192, 1139, 996, 931, 820 cm⁻¹.

Ejemplo 34

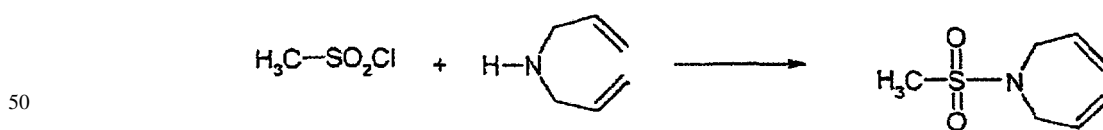


35 Se disolvió cloruro de acrililo (16,5 g, 0,180 mol) en diclorometano seco (50 cm³) y la disolución se enfrió a -5°C en un baño de sal/hielo y se agitó. La alilamina (5,0 g, 0,087 mol) en diclorometano seco (25 cm³) se añadió gota a gota a lo largo de 30 minutos y la disolución resultante se dejó subir a temperatura ambiente y se agitó durante 30 minutos más. La disolución se trató con HCl 3 M (50 cm³), disolución saturada de K₂CO₃ (50 cm³) y salmuera (50 cm³) y después se secó sobre MgSO₄. La separación del disolvente dejó un aceite amarillo. El aceite se pasó por una columna de gel de sílice usando acetato de etilo como eluyente. La separación del disolvente dio un aceite amarillo, 8,90 g, 92%.

40 RMN ¹H (CDCl₃) δ: 3,95 (t, 2H), 5,15 (m, 2H), 5,60 (m, 1H), 5,85 (m, 1H), 6,20 (m, 2H), 6,70 (s ancho, 1H)

Ir ν_{máx} (película fina): 3289, 3084, 1664, 1628, 1549, 1412, 1246, 1070, 989, 922, 808 cm⁻¹.

Ejemplo 35



55 Se pusieron cloruro de metanosulfonilo (10,0 g, 0,087 mol), dialilamina (8,75 g, 0,090 mol) y carbonato potásico (10 g) en butanona secada con tamices (100 cm³) y la mezcla se calentó a reflujo con agitación durante 3 horas. La cromatografía en capa fina (acetato de etilo) mostró una mancha de producto a ~R_f 0,5 sin muestra de que quedara dialilamina. La mezcla de reacción se filtró (papel de filtro Whatman n° 1) y el disolvente se eliminó a vacío para dejar un aceite marrón. El aceite se purificó usando cromatografía en columna usando gel de sílice y acetato de etilo-éter de petróleo 40/60 (1:1) como eluyente. La separación del disolvente a vacío dio el producto en forma de un aceite amarillo (12,30 g, 80%)

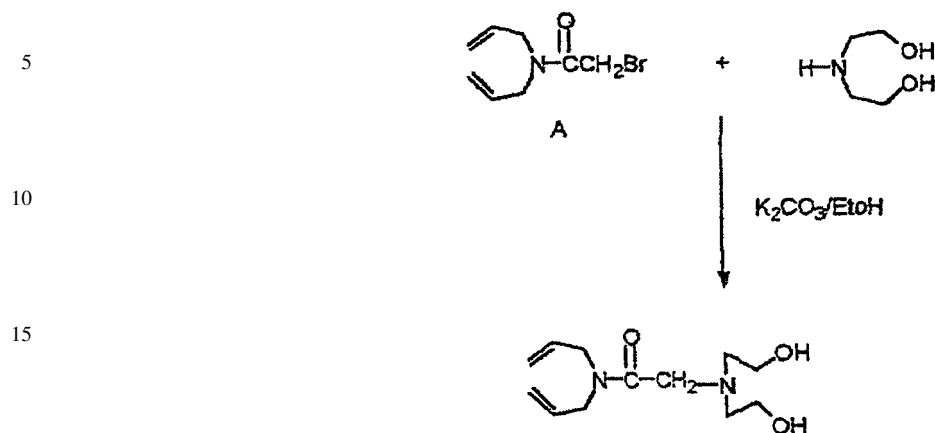
60 Ir ν_{máx} (película fina): 3089, 2990, 1331 (f), 1150, 1046, 996, 934, 793, 733 cm⁻¹.

RMN ¹H (CDCl₃) δ: 2,90 (s, 3H), 3,85 (d, 4H), 5,2 (m, 4H), 5,80 (m, 2H).

65 Los compuestos de cada uno de los ejemplos 24-35 anteriores tenían las propiedades de un adhesivo curable por u.v.

ES 2 336 394 T3

Ejemplo 36

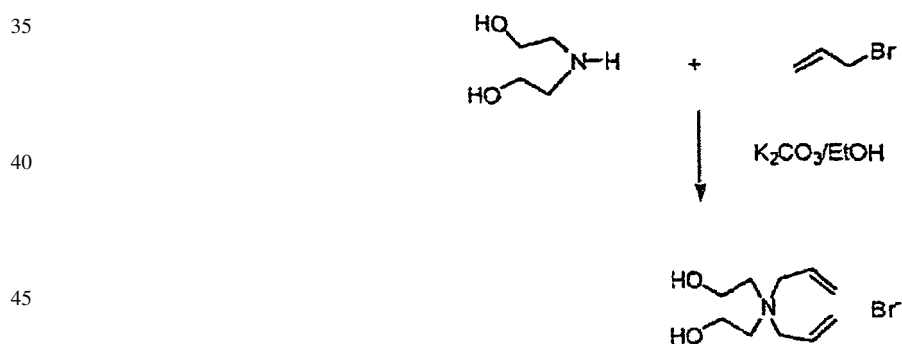


25 Se agitaron juntos la amida A (5,0 g, 0,023 mol), dietanolamina (2,40 g, 0,023 mol) y carbonato potásico (3,45 g, 0,025 mol) en etanol (50 cm³) calentando a reflujo durante 15 h. Los sólidos se separaron por filtración (Whatman n° 1) y el disolvente se separó a vacío para dar un aceite marrón. La cromatografía en columna (gel de sílice/acetato de etilo) seguido de eliminación del disolvente a vacío y secado total dejó 4,8 g, 87% en forma de un aceite amarillo.

Ir ν_{max} (película fina): 3650-3100, 2937, 1646 (f), 1419, 1354, 1229, 1131, 995, 927, 754 cm⁻¹

30 RMN ¹H (CDCl₃) δ : 2,80 (t, 2H), 3,40 (t, 2H), 3,50 (s, 2H), 3,90 (d, 2H), 4,0 (d, 2H), 5,15 (m, 4H), 5,85 (m, 2H).

Ejemplo 37*



50 Se pusieron dietanolamina (10,0 g, 0,095 mol), bromuro de alilo (24,2 g, 0,20 mol) y carbonato potásico (34,5 g, 0,25 mol) en etanol (150 cm³) y la mezcla se calentó a 65-70°C con agitación y se mantuvo a esta temperatura durante 15 h. Los sólidos se separaron por filtración y el disolvente se separó a vacío para dejar un aceite amarillo, 21,7 g, 86%.

55 Ir ν_{max} (película fina): 3600-3100 (f), 2980, 1647, 1457, 1366, 1090, 955, 754 cm⁻¹

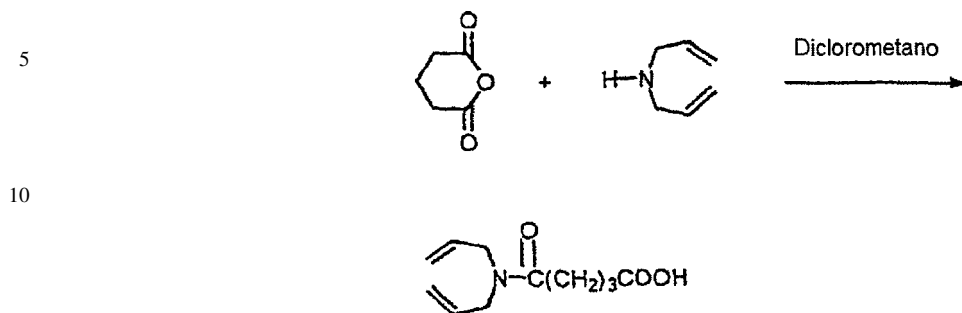
60 RMN ¹H (CDCl₃) δ : 3,62 (s, 2H), 3,78 (d, 2H), 3,98 (s, 2H), 4,10 (m, 4H), 4,24 (m, 4H), 5,24 (m, 4H), 6,10 (m, 2H).

*ya no forma parte de la invención

65

ES 2 336 394 T3

Ejemplo 38

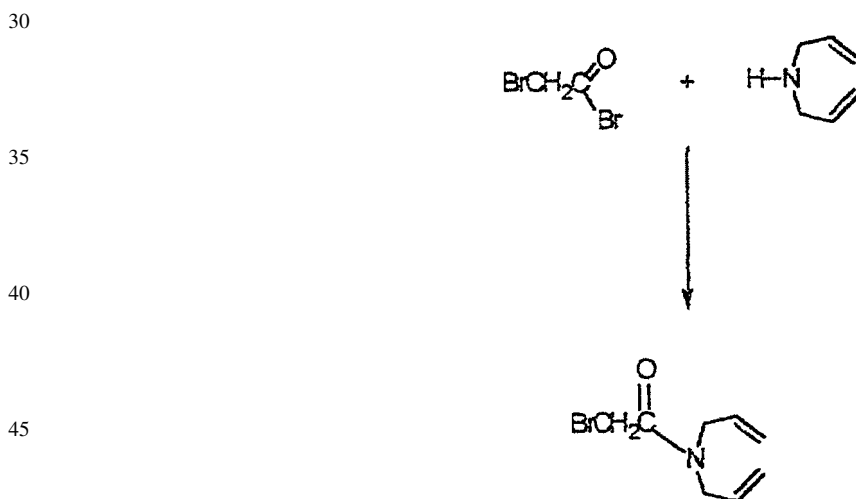


20 Se puso anhídrido glutárico (30,0 g, 0,26 mol) en diclorometano seco (150 cm³) y la mezcla se enfrió (baño de sal/hielo) y se agitó. Se añadió gota a gota dialilamina (27,20 g, 0,28 mol) en diclorometano seco (50 cm³) para formar una disolución amarilla transparente que se agitó durante 30 min adicionales. Después se lavó con HCl 3 N (200 cm³) y se secó sobre MgSO₄. La separación del disolvente dejó un aceite amarillo. 53,7 g, 98%.

25 Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 2500-3600, 1715, 1605, 1640, 1480, 1410, 1215, 995, 920 cm⁻¹.

RMN ¹H (CDCl₃) δ : 1,95 (quin, 2H), 2,45 (m, 4H), 3,90 (d, 2H), 3,98 (d, 2H), 5,15 (m, 4H), 5,75 (m, 2H), 11,10 (s, 1H).

Ejemplo 39



50 Se disolvió bromuro de bromoacetilo (30,0 g, 0,15 mol) en diclorometano seco (200 cm³) y la disolución se agitó a temperatura ambiente. Se añadió gota a gota dialilamina (14,50 g, 0,15 mol) en diclorometano seco (50 cm³) con mucha evolución de HCl gaseoso, tras completarse la adición el disolvente se separó a vacío para dar un aceite marrón. La cromatografía en columna (gel de sílice/acetato de etilo) seguido de separación del disolvente, dio un aceite amarillo, 31,4 g, 97%.

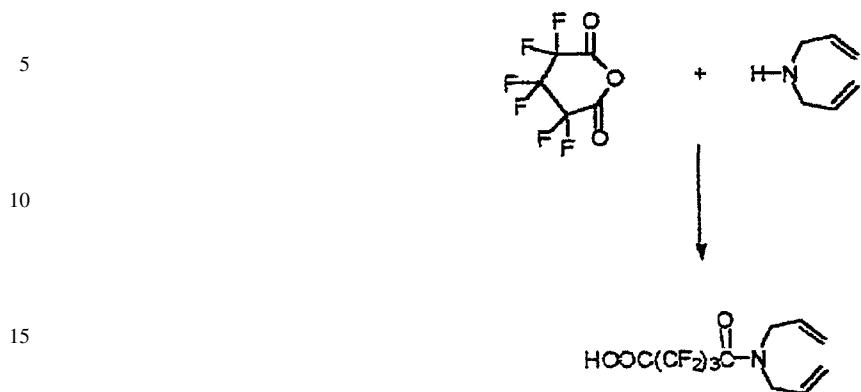
55 Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 3513, 3087, 2989, 2927, 1657, 1449, 1343, 1257, 1212, 1108, 994, 922, 728, 689, 618, 555 cm⁻¹.

60 RMN ¹H (CDCl₃) δ : 3,85 (s, 2H), 3,95 (m, 4H), 5,20 (m, 4H), 5,80 (m, 2H).

65

ES 2 336 394 T3

Ejemplo 40



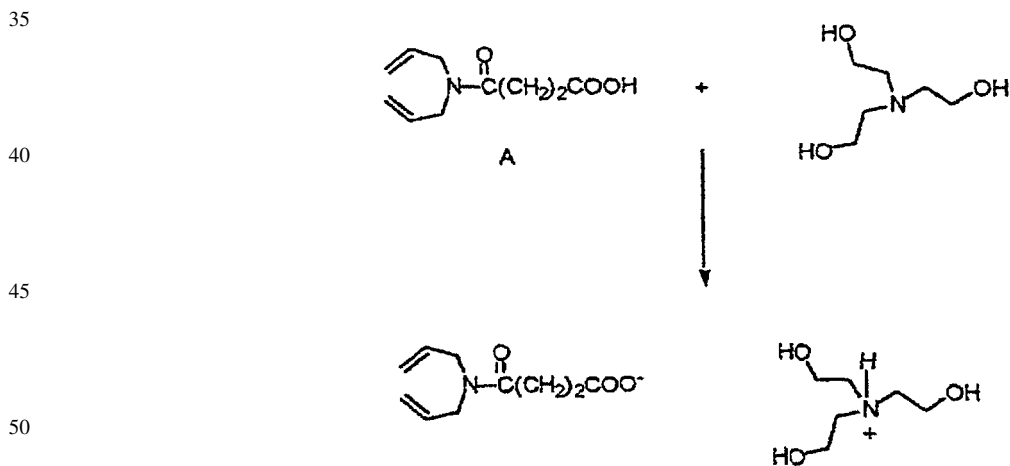
20 Se disolvió anhídrido hexafluoroglutarico (5,0 g, 0,0225 mol) en diclorometano seco (100 cm³) y la disolución se enfrió a ~ -5°C en un baño de sal/hielo. Se añadió gota a gota dialilamina (2,20 g, 0,022 mol) en diclorometano seco (20 cm³) a lo largo de 15 minutos y la mezcla se agitó durante 30 minutos a temperatura ambiente. Se añadió HCl acuoso (6 N) (100 cm³) y la mezcla se agitó durante 10 minutos. La capa orgánica se separó y se secó sobre MgSO₄.

25 La separación del disolvente dio un aceite marrón, 5,50 g, 77%.

Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 3095, 3650-2500, 1786, 1678 (f), 1422, 1244, 1164, 1052, 993 cm⁻¹.

30 RMN ¹H (CDCl₃) δ : 3,67 (~1H), 4,0 (d, 2H), 4,05 (d, 2H), 5,25 (m, 4H), 5,76 (m, 2H), 12,0 (s, 1H), 5,43 (s, ~1/2H), 5,46(d, ~1/2H).

Ejemplo 41



55 La amida A (5,0 g, 0,0254 mol) y trietanolamina (3,78, 0,0254 mol) se disolvieron en diclorometano seco (100 cm³) y se agitaron a temperatura ambiente durante 1 h. El disolvente se separó a vacío para dejar un aceite amarillo pálido (8,78 g, 100%) que no se purificó puesto que ambos materiales de partida tenían una pureza de 98-100%.

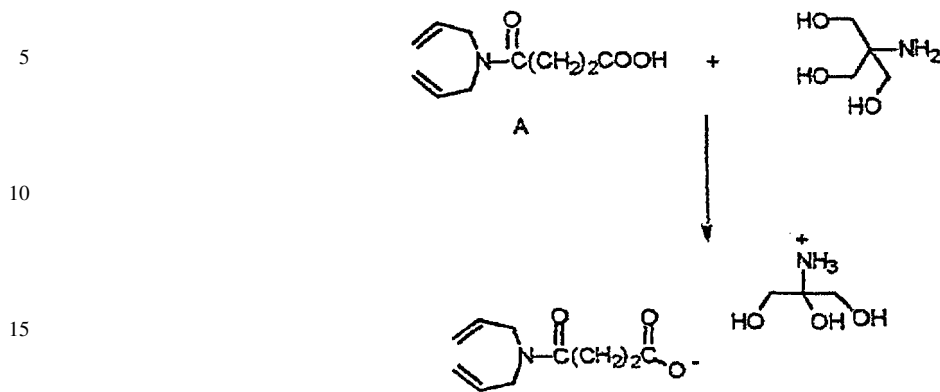
60 RMN ¹H (CDCl₃) δ : 2,55 (m, 2H), 2,60 (m, 2H), 2,98 (t, 6H), 3,75 (t, 6H), 3,95 (m, 4H), 5,15 (m, 1H), 5,76 (m, 2H), 6,32 (s ancho, 4H).

Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 3363 (f), 3156, 2936, 1639(f), 1579(s), 1409, 1249, 1080, 1032, 1003, 918, 563 cm⁻¹.

65

ES 2 336 394 T3

Ejemplo 42

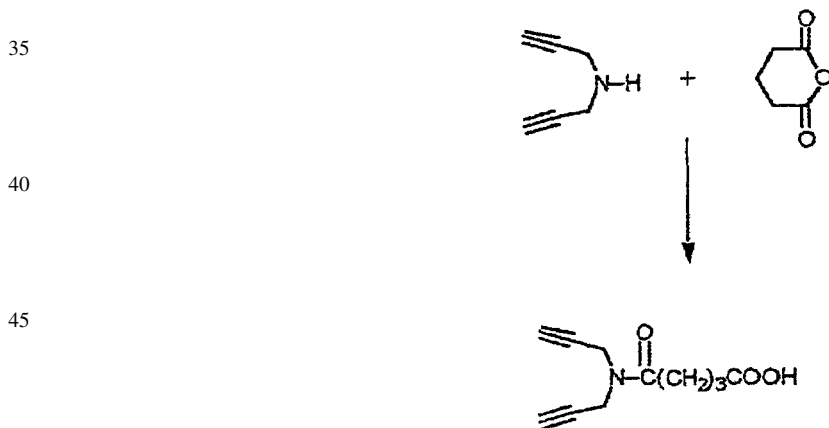


20 La amida A (5,0 g, 0,0254 mol) y tris(hidroximetil)aminoetano (3,08 g, 0,0254 mol) se pusieron juntos en diclorometano (100 cm³) y la combinación se agitó durante 1 h a temperatura ambiente. El disolvente se separó a vacío para dejar un aceite amarillo pálido que no se purificó más puesto que ambos materiales de partida tenían una pureza de 98-100%. Rendimiento 8,08 g, 100%.

25 RMN ¹H (CDCl₃) δ: 2,40 (s ancho, 2H), 2,60 (s ancho, 2H), 3,75 (s ancho, 8H), 3,95 (s ancho, 2H), 5,15 (m, 4H), 5,70 (m, 2H), 6,85 (s ancho, 6H, -OH₃ + NH)

30 Ir ν_{máx} (película fina): 3392, 1561, 1463, 1407, 1221, 1190, 1063, 933, 565 cm⁻¹.

Ejemplo 43



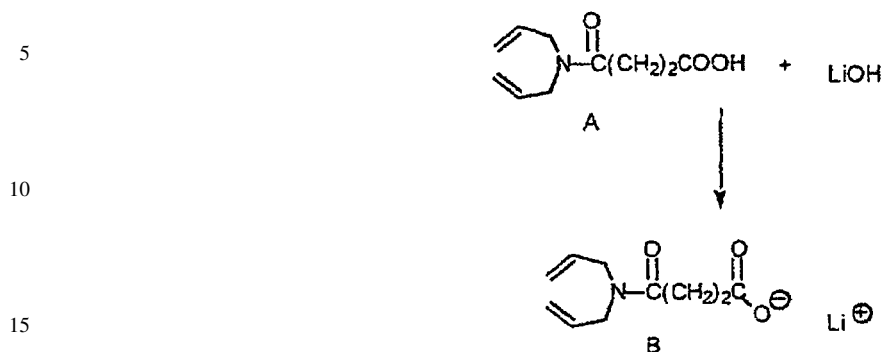
55 Se puso anhídrido glutárico (3,68 g, 0,032 mol) en diclorometano seco (100 cm³) pero no se disolvía. Se añadió lentamente gota a gota dipropargilamina (3,00 g, 0,032 mol) en diclorometano seco (25 cm³) con un aumento de temperatura debido a una reacción exotérmica. A medida que avanza la adición de dipropargilamina, el anhídrido glutárico se hace menos evidente hasta formarse una mezcla de reacción amarilla transparente. Esta se dejó agitando durante 1 h más. La disolución se lavó con (i) disolución diluida de HCl (1 N) (50 ml), (ii) disolución de NaHCO₃ (1 N) (50 ml), agua (50 ml), después se secó sobre MgSO₄ para dejar un aceite de color naranja, 6,38 g, 96%.

60 Ir ν_{máx} (película fina): 3300, 2940, 2863, 2130, 1730 (f), 1660 (f), 1420, 1345, 1211, 1040, 956 cm⁻¹.

65

ES 2 336 394 T3

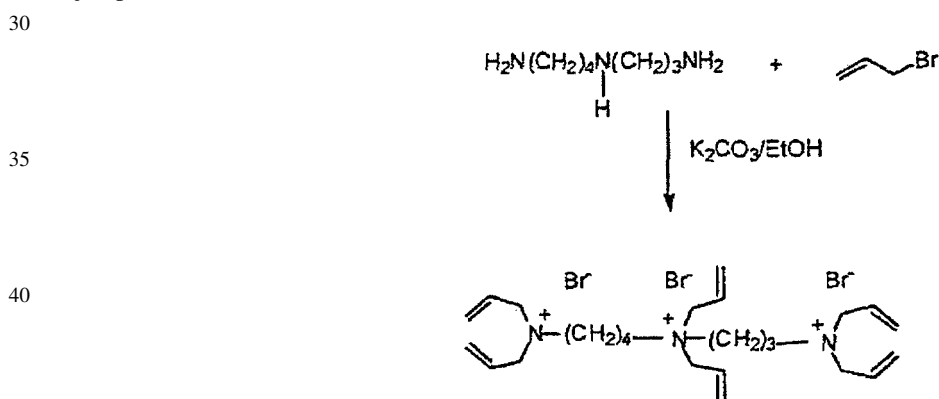
Ejemplo 44



20 Se disolvieron el ácido A (5,0 g, 0,027 mol) e hidróxido de litio (648 mg, 0,027 mol) en una mezcla de etanol-agua (20 cm³). Se separaron los disolventes a vacío para dejar un sólido blanco que se suspendió en acetona. La filtración (filtro sinterizado n° 1) seguida de lavado del sólido retenido con acetona (50 cm³) y secado total, dieron la sal de litio B, 4,90 g, 96%, en forma de un polvo blanco insoluble en la mayoría de los disolventes orgánicos.

25 Ir $\nu_{\text{máx}}$ (KBr, pastilla): 3085, 3020, 2980, 2922, 1643 (f), 1581 (f), 1422, 1347, 1279, 1256, 1213, 1140, 1013, 912, 833, 808, 721, 622, 575 cm⁻¹.

Ejemplo 45*



50 Se calentaron a reflujo espermidina (5,0 g, 0,035 mol), bromuro de alilo (34,0 g, 0,28 mol), carbonato potásico (35,0 g) y etanol (100 cm³) durante 6 h a 60°C. El disolvente y el exceso de bromuro de alilo se separaron a vacío para dejar un aceite marrón, 21,0 g, 84%.

RMN ¹H (CDCl₃) δ : 1,95 (m, 4H), 2,55 (quin, 2H), 3,45 (m, 8H), 4,0 (d, 8H), 4,15 (d, 8H), 5,75 (m, 16H), 6,20 (m, 8H).

55 Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 2934, 2458, 1644, 1472, 1427, 1368, 1246, 995, 953, 848, 749, 662 cm⁻¹.

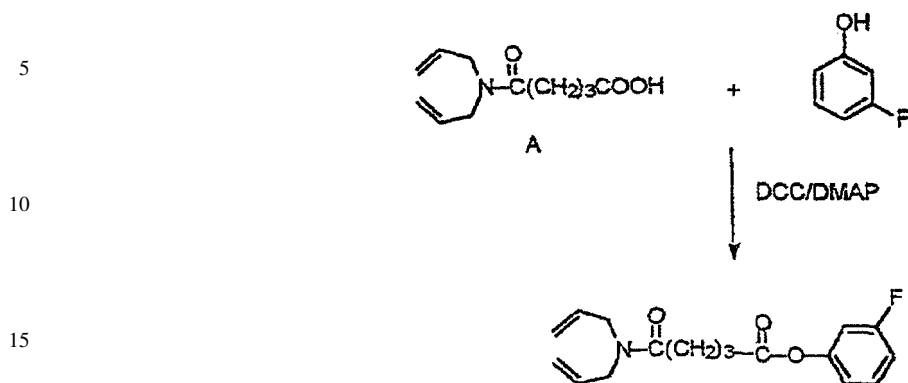
*ya no forma parte de esta invención.

60

65

ES 2 336 394 T3

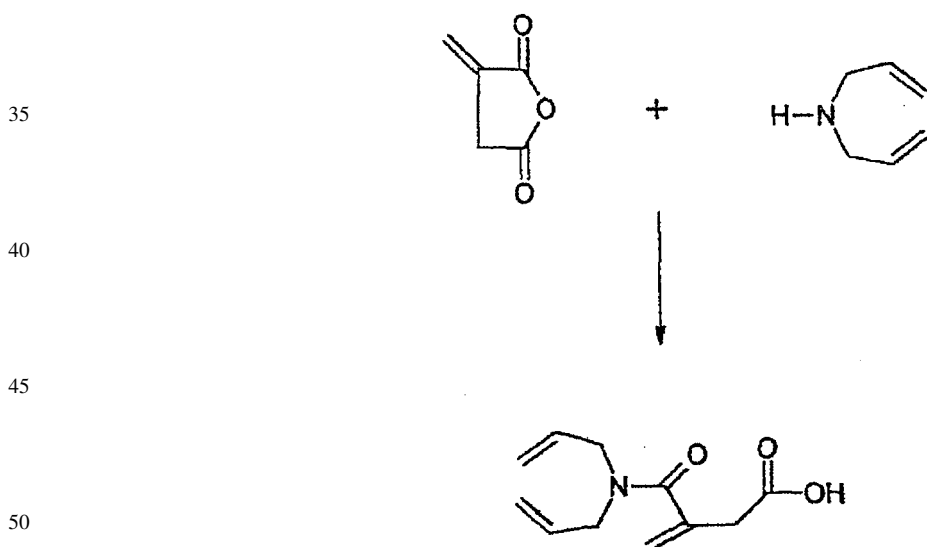
Ejemplo 46



20 El amidoácido A (10,0 g, 0,047 mol), 3-fluorofenol (5,27 g, 0,047 mol), dicitclohexilcarbodiimida (9,70 g, 0,047 mol) y 4-dimetilaminopiridina (0,50 g) se agitaron juntos en diclorometano seco (150 cm³) durante 18 h a temperatura ambiente. La dicitclohexilurea se separó por filtración (papel de filtro Whatman n° 1) y el filtrado se lavó con disolución de KOH 2 M (100 cm³), después agua (100 cm³) y se secó sobre MgSO₄. La separación del disolvente dejó un aceite amarillo que se purificó por cromatografía en columna (gel de sílice) usando diclorometano como eluyente. La separación del disolvente dejó un aceite transparente, 13,4 g, 93,0%.

25 RMN ¹H (CDCl₃) δ: 2,09 (t, 2H), 2,47 (t, 2H), 2,66 (t, 2H), 3,88 (d, 2H), 3,99 (d, 2H), 5,20 (m, 4H), 5,78 (m, 2H), 6,90 (m, 3H), 7,40 (m, 1H).

Ejemplo 47



55 Se puso anhídrido itacónico (10,0 g, 0,09 mol) en diclorometano seco (150 cm³) y la mezcla se enfrió a -5°C en un baño de sal/hielo. Se añadió gota a gota la dialilamina (9,72 g, 0,10 mol) en diclorometano seco (50 cm³) a lo largo de 20 minutos, manteniendo la temperatura >0°C durante la adición. La mezcla se agitó (durante la cual se formó una disolución amarilla transparente) durante 1 hora. El disolvente se separó a vacío para dejar un aceite marrón, 16,60 g, 89%.

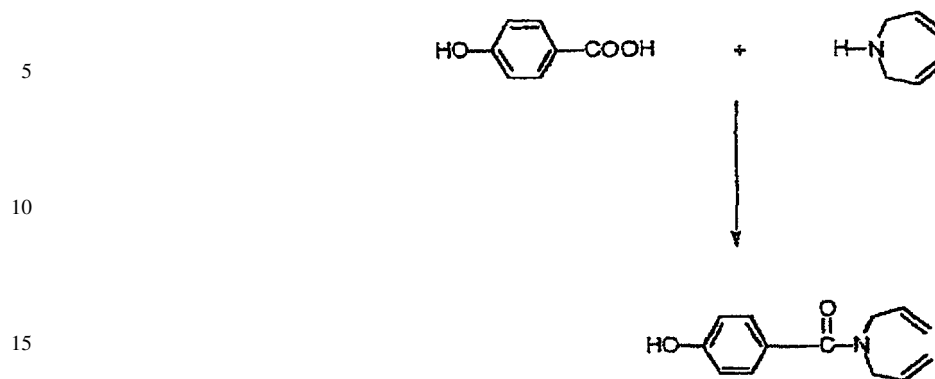
60 Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 2400-3400, 1717 (f), 1646 (f), 1620 (f), 1419, 1220, 995, 929, 842, 555 cm⁻¹.

65 RMN ¹H (CDCl₃) δ: 3,35 (s, 2H), 3,92 (d, 2H), 4,10 (d, 2H), 5,2 (m, 4H), 5,70 (s, 1H), 5,75 (m, 2H), 6,35 (s, 1H), 12,40 (s v ancho, 1H).

65

ES 2 336 394 T3

Ejemplo 48

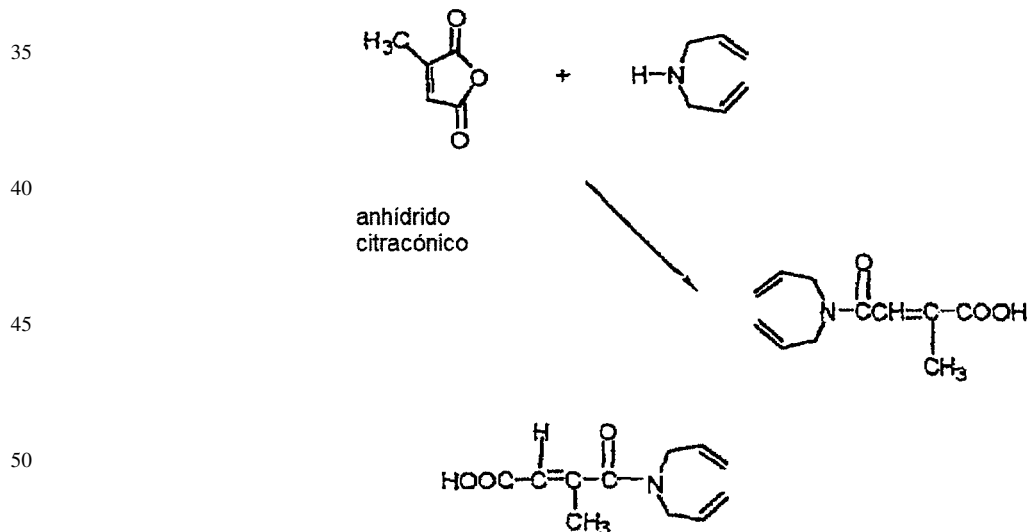


20 Se disolvieron ácido 4-hidroxibenzoico (10,0 g, 0,072 mol) y dialilamina (8,0 g, 0,082 mol) en una mezcla de diclorometano/tetrahidrofurano (1:1) (100 cm³). Se añadió lentamente diciclohexilcarbodiimida (15,48 g, 0,075 mol) y la mezcla se agitó durante 72 h. La diciclohexilurea se separó por filtración (papel de filtro Wathman n° 1) y se separaron los disolventes para dejar un aceite marrón. El aceite se disolvió en diclorometano seco (100 cm³) y la disolución se lavó con disolución de HCl 3 M (100 cm³) y se secó sobre MgSO₄. La separación del disolvente dejó un

25 sólido blanco aceitoso. La cromatografía en columna (gel de sílice/EtOAc) seguido de separación del disolvente, dio, después de separación del disolvente a vacío, un polvo blanco, 14,6 g, 93%.

30 Ir $\nu_{\text{máx}}$ (pastilla de KBr): 3098 (ancha), 2932, 2809, 1640 (f), 1573, 1447, 1281, 1241, 1174, 1112, 988, 936, 852, 748, 679, 636, 611, 575 cm⁻¹.

Ejemplo 49



Se disolvió anhídrido citracónico (20,0 g, 0,178 mol) en diclorometano seco (300 cm³). Se añadió lentamente gota a gota dialilamina (19,4 g, 0,20 mol) en diclorometano seco (100 cm³) en 45 minutos y se continuó agitando durante 1 h más. El disolvente se separó a vacío para dar un aceite marrón, 34,85 g, 100%.

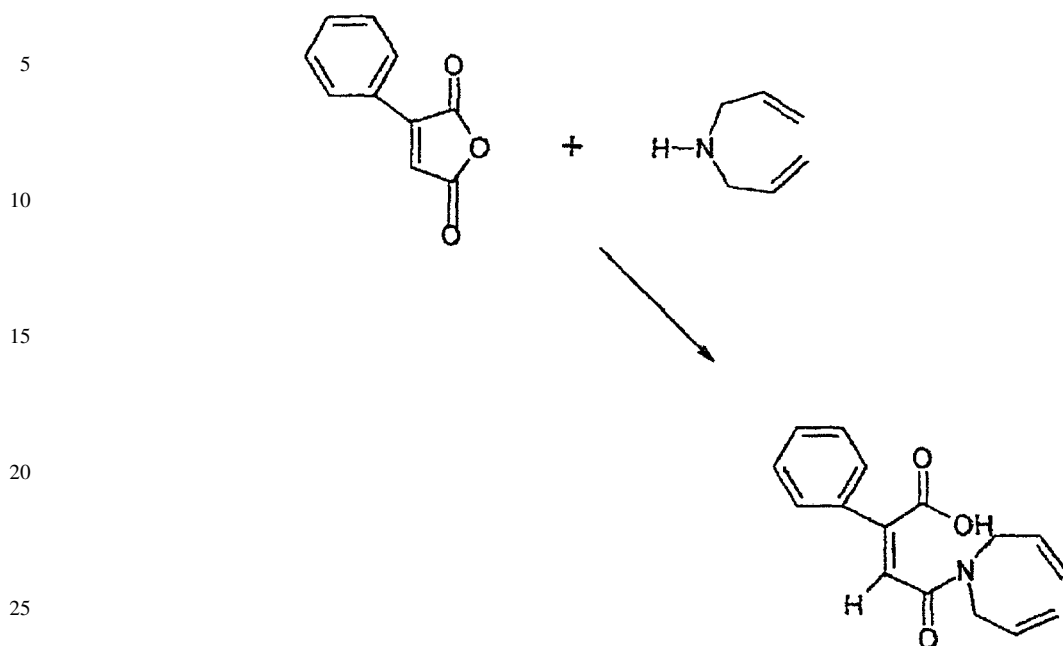
60 Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 3600-2400, 1695 (s), 1625 (s), 1415, 1263, 1200, 1091, 997, 930, 798, 762, 661 cm⁻¹.

RMN ¹H (CDCl₃) δ : 1,90 (f), 3,40 (d), 3,73 (d), 3,80 (d), 3,85 (d), 3,92 (d), 4,95-5,15 (m), 5,1 8(d), 5,22 (d), 5,29 (d), 5,55-5,92 (complejo).

65

ES 2 336 394 T3

Ejemplo 50

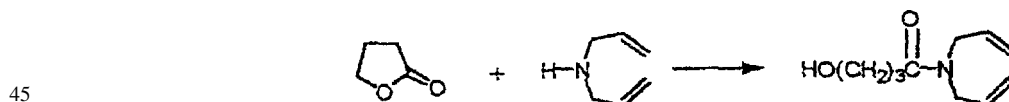


30 Se disolvió anhídrido fenilmaleico (5,0 g, 0,029 mol) en diclorometano seco (100 cm³) y se agitó. Se añadió lentamente gota a gota dialilamina (3,40 g, 0,035 mol) en diclorometano seco (20 cm³) en 10 minutos y se continuó agitando durante 1 h más. El disolvente se separó a vacío y el aceite marrón residual secó totalmente. 7,30 g, 94%. El aceite solidificó al reposar.

35 Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 3600-2500, 1625 (f), 1700, 1420, 1363, 1200, 1091, 997, 930, 798, 762, 660 cm⁻¹.

RMN ¹H (CDCl₃) δ : 3,60 (d), 3,70 (d), 4,10 (d), 5,0 (m), 5,20 (m), 5,45 (m), 5,90 (m), 7,40 (m), 7,55 (m).

40 Ejemplo 51



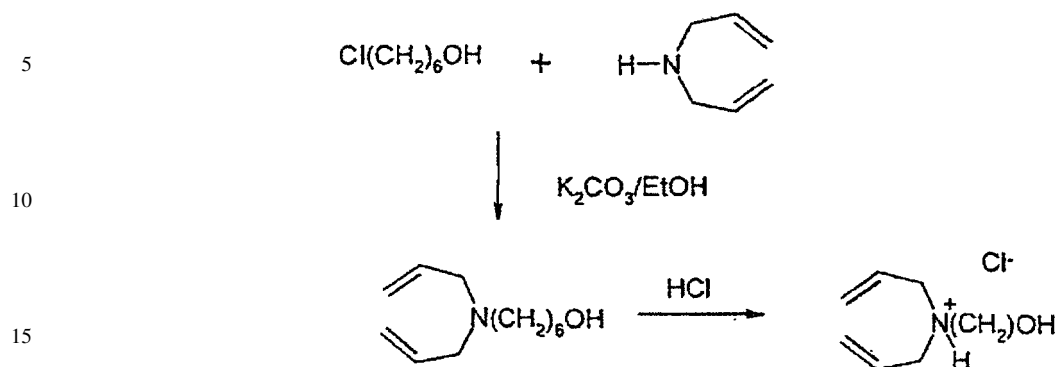
50 Se mezclaron juntos gamma-butirolactona (5,00 g, 0,06 mol) y dialilamina (5,83 g, 0,06 mol) (sin disolvente) y se calentaron (60°C) durante 24 h. La cromatografía en capa fina (EtOAc) mostró predominantemente un nuevo producto único a $\sim R_f$ 0,25. La mezcla de reacción se disolvió en diclorometano seco (100 cm³) y se disolvió con HCl 3 N (50 cm³), disolución de K₂CO₃ 3 N (50 cm³) y después salmuera (50 cm³). Finalmente la disolución se secó sobre MgSO₄. El disolvente se separó a vacío y el aceite marrón residual se purificó usando cromatografía en columna (gel de sílice, acetato de etilo) para dar, después de separación del disolvente a vacío y secado total, 7,4 g, 70%, de aceite transparente.

55 RMN ¹H (CDCl₃) δ : 1,90 (quin, 2H), 2,50 (t, 2H), 3,55 (s, 1H -OH), 3,66 (t, 2H), 3,90 (d, 2H), 4,00 (d, 2H), 5,15 (m, 4H), 5,75 (m, 2H).

60 Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 3420 (ancha, f), 3088, 2935, 1630 (f), 1417, 1359, 1283, 1239, 1138, 1063, 995, 927 cm⁻¹.

65

Ejemplo 52*



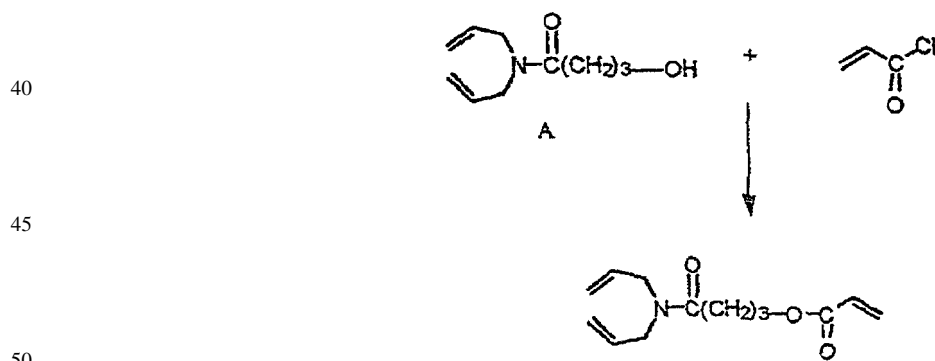
20 Se pusieron 6-clorohexan-1-ol (10,0 g, 0,073 mol), dialilamina (7,30 g, 0,075 mol) y carbonato de potasio (10,37 g, 0,075 mol) en etanol (150 cm³) y se calentaron a reflujo durante 48 h. El disolvente se separó a vacío para dejar un aceite marrón. El aceite se disolvió en diclorometano (150 cm³) y la disolución se lavó con salmuera (100 cm³), y después se secó sobre MgSO₄. El disolvente se separó a vacío y el aceite marrón residual se purificó usando cromatografía en columna (gel de sílice - acetato de etilo). La separación del disolvente a vacío dio un aceite amarillo, 14,7 g, 99%.

25 *ya no forma parte de la invención

30 RMN ¹H (CDCl₃) δ: 1,40 (m, 2H), 1,50 (quin, 2H), 1,55 (quin, 2H), 2,45 (t, 2H), 2,65 (s, 1H), 3,10 (d, complex, 4H), 3,55 (t, 2H), 3,65 (cuartete, 2H), 5,10 (m, 4H), 5,80 (m, 2H).

Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 3369 (f), 2964, 2934, 1517, 1459, 1374, 1300, 1243, 1106, 1047, 1018, 826, 770 cm⁻¹.

35 Ejemplo 53



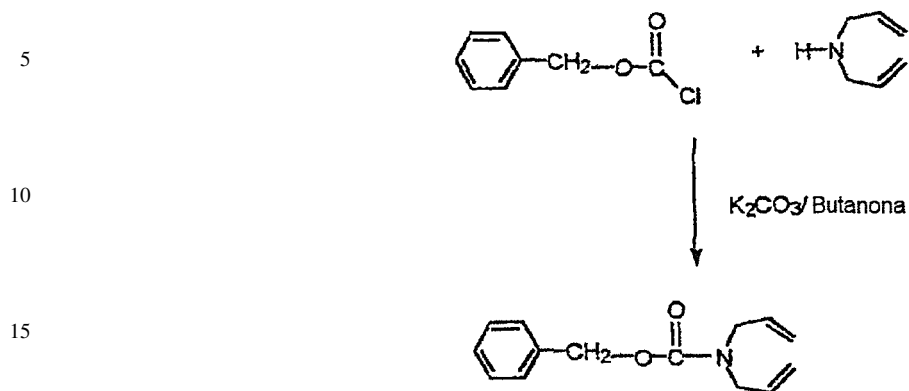
55 Se disolvió la amida A (10,0 g, 0,055 mol) en diclorometano seco (100 cm³) y la mezcla se enfrió en un baño de hielo. Se añadió gota a gota cloruro de acrililo (4,95 g, 0,055 mol) en diclorometano seco (20 cm³) en 30 minutos y se dejó que la mezcla subiera a temperatura ambiente. Se dejó agitando durante 4 h. La cromatografía en capa fina (EtOAc) mostró una nueva mancha a ~R_f 0,6. El disolvente se separó a vacío y el producto se purificó usando cromatografía en columna (EtOAc - éter de petróleo 40/60 1:1). La separación del disolvente a vacío dio un aceite amarillo 11,48 g, 89%.

60 Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 2986, 1728 (f), 1645 (l), 1414, 1276, 1196, 1058, 992, 929, 813, 669 cm⁻¹.

65 RMN ¹H (CDCl₃) δ: 2,10 (m, 2H), 2,45 (m, 2H), 3,90(d, 2H), 4,0 (d, 2H), 4,2 (t, 2H), 5,20 (m, 2H), 5,75 (m, 4H), 5,80 (m, 1H), 6,15 (m, 1H), 6,45 (d, 1H).

ES 2 336 394 T3

Ejemplo 54

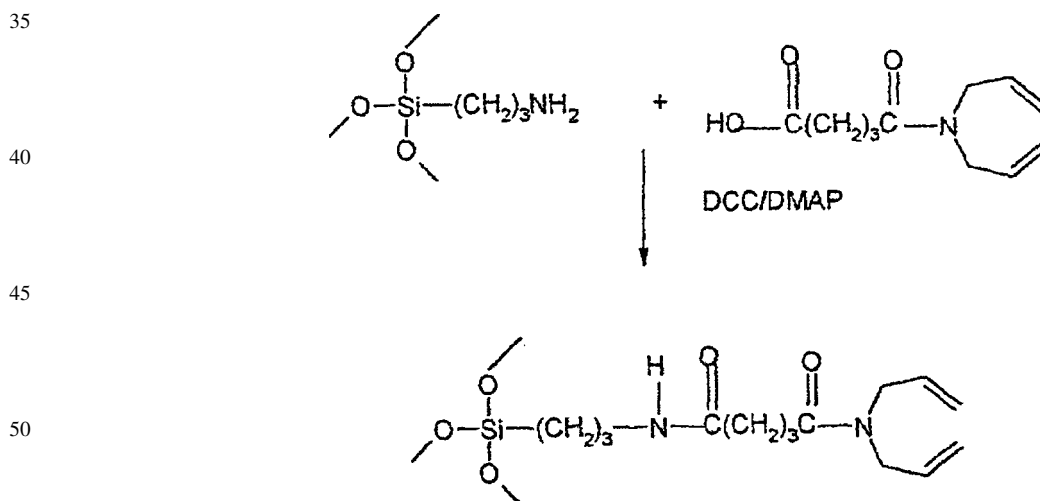


20 Se agitaron juntos cloroformiato de bencilo (10,0 g, 0,059 mol), dialilamina (5,85 g, 0,060 mol), carbonato de potasio (10,0 g) en butanona secada con tamices (100 cm³) a temperatura de reflujo durante 3 h. La cromatografía en capa fina (acetato de etilo) mostró una nueva mancha a ~Rf 0,5 y no había pruebas de dialilamina. La mezcla de reacción se filtró (papel de filtro Whatman n° 1) y el disolvente se separó a vacío para dejar un aceite marrón. El aceite se purificó usando cromatografía en columna (gel de sílice con acetato de etilo como eluyente). La separación del disolvente a vacío dio un aceite amarillo claro 10,34 g, 77%.

Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 2987, 1708 (f), 1460, 1415, 1368, 1294, 1243, 1153, 1096, 995, 926, 769, 699 cm⁻¹.

30 RMN ¹H (CDCl₃) δ : 3,85 (d, 4H), 5,11 (m, 4H), 5,14 (s, 2H), 5,75 (m, 2H), 7,30 (m, 5H).

Ejemplo 55



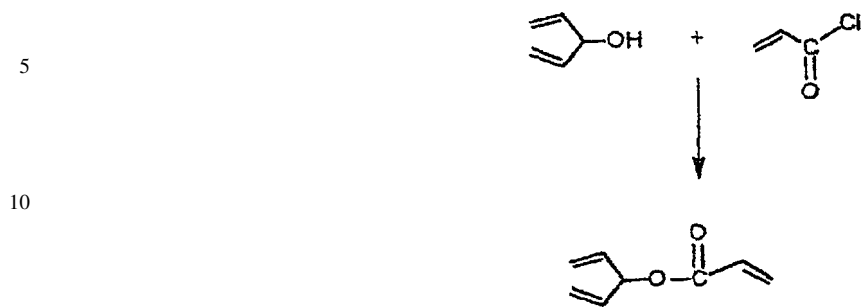
55 Se agitaron a temperatura ambiente 3-aminopropiltrimetoxisilano (10,0 g, 0,056 mol), ácido 4-dialilamidobutírico (11,8 g, 0,056 mol), diciclohexilcarbodiimida (11,55 g, 0,056 mol) y 4-dimetilaminopiridina (0,5 g) en diclorometano seco durante 72 h. La diciclohexilurea se separó por filtración (papel de filtro Whatman n° 1) y se separó el disolvente para dejar un aceite amarillo. El aceite se pasó por una columna corta de aluminio neutro seguido de acetato de etilo (500 cm³). La separación del disolvente dejó un aceite incoloro 16,8 g, 80%.

Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 3314, 2940, 2120, 1650 (f), 1547, 1417, 1229, 1086, 994, 927, 808, 754, 666 cm⁻¹.

65 RMN ¹H (CDCl₃) δ : 0,65 (t, 2H), 1,95 (quin, 2H), 2,25 (t, 2H), 2,40 (t, 2H), 3,20 (quin, 2H), 3,55 (s, 9H), 3,90 (d, 2H), 4,0 (d, 2H), 5,10 (m, 4H), 5,75 (m, 2H), 6,5 (d, 2H).

ES 2 336 394 T3

Ejemplo 56

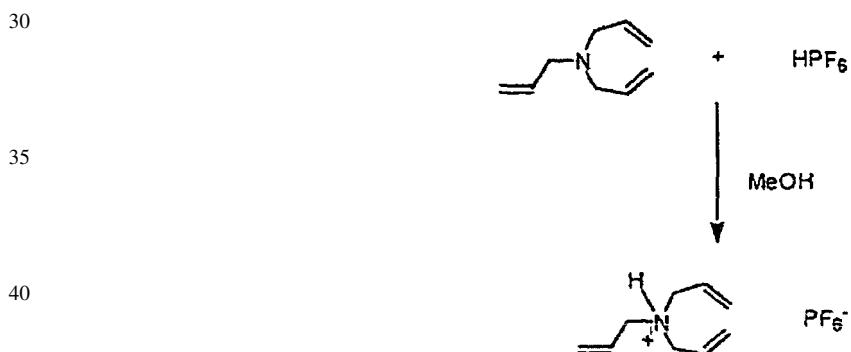


20 Se disolvieron 1,4-pentadien-3-ol (5,0 g, 0,060 mol) y cloruro de acrililo (5,43 g, 0,060 mol) en acetona seca. Se añadió carbonato potásico (10 g) y la mezcla se agitó a reflujo durante 15 h. Los sólidos se separaron por filtración (papel de filtro Whatman nº 1) y el disolvente se separó a vacío para dejar un aceite amarillo. La cromatografía usando gel de sílice ultrarrápida con acetato de etilo como eluyente, dio, después de secado total a vacío, etc., 6,43 g, 78% de aceite amarillo pálido.

Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 2935, 1736 (f), 1653, 1618, 1411, 1186, 1090, 989, 931, 810 cm^{-1} .

25 RMN ^1H (CDCl_3) δ : 5,10-5,45 (m, 5H), 5,70-5,95 (m, 3H), 6,20 (m, 1H), 6,45 (m, 1H).

Ejemplo 57*



50 Se disolvió trialilamina (20,0 g) en metanol y se agitó a temperatura ambiente. Se añadió ácido hexafluorofosfórico 6 N en metanol (de una disolución al 65% en H_2O) a pH 2,0 y la disolución rosa se dejó agitando durante 15 minutos. Los disolventes (MeOH y H_2O) se separaron a vacío para dejar un aceite de color rosa. El aceite se volvió a disolver en diclorometano seco y la disolución se secó sobre MgSO_4 . Después se filtró (papel de filtro Whatman nº 1 + "Hyflo"). La separación del disolvente a vacío dio un aceite de color rosa, transparente, 35,4 g, 85%.

Ir $\nu_{\text{máx}}$ (película fina): 2997, 2543, 1459, 1429, 1289, 1244, 1143, 1056, 997, 953, 841 (f), 756, 661 cm^{-1} .

55 RMN ^1H (CDCl_3) δ : 3,65 (s, 6H), 5,55 (m, 6H), 6,0 (m, 3H), 10,55 (s ancho, 1H).

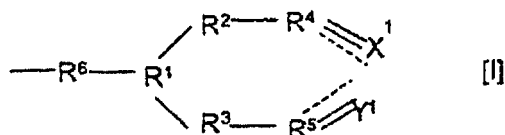
*ya no forma parte de la invención.

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un material polimérico por ciclopimerización, cuyo método implica el uso de uno o más monómeros como material de partida, que pueden ser iguales o diferentes, y comprende someter dichos uno o más monómeros a condiciones adecuadas de modo que se produce dicha ciclopimerización para dar un compuesto polimérico que consiste esencialmente en dichos uno o más monómeros, en el que dichos uno o más monómeros comprenden cada uno un grupo de subfórmula (I), y dicho compuesto polimérico consiste en anillos cíclicos que se forman solo a partir de un grupo de subfórmula (I):



en la que al menos uno de (a) R¹ y/o R⁶, (b) R² y/o R³ y (c) R⁴ y/o R⁵ es un grupo atractor de electrones que es capaz de activar una reacción de ciclopimerización;

en la que R¹ es CR^a en el que R^a es hidrógeno o alquilo y R⁶ es un enlace; o R¹ y R⁶ juntos forman un grupo atractor de electrones, en el que:

(i) R¹ es un grupo S(O)_pR¹³, B, o P(O)_qR¹⁴ en el que R¹³ y R¹⁴ se seleccionan independientemente de hidrógeno o hidrocarbilo, p es 0, 1 ó 2, y q es 1 ó 2; y R⁶ es un enlace; o

(ii) R¹ y R⁶ juntos forman un grupo atractor de electrones, en el que R¹ es un átomo de nitrógeno y R⁶ es C(O)-, -S(O)₂-, -C(O)O-, -CH₂O-, o un grupo -CH=CH-R^a- en el que R^a es un grupo atractor de electrones; o

(iii) R¹ es un grupo CH y R⁶ es un grupo OC(O), C(O) o S(O)₂;

R² y R³ se seleccionan independientemente de (CR⁷R⁸)_n o un grupo CR⁹R¹⁰, CR⁷R⁸CR⁹R¹⁰ o CR⁹R¹⁰CR⁷R⁸, en el que n es 0, 1 ó 2, R⁷ y R⁸ se seleccionan independientemente de hidrógeno o alquilo, y uno cualquiera de R⁹ o R¹⁰ es hidrógeno y el otro es un grupo atractor de electrones, o R⁹ y R¹⁰ juntos forman un grupo atractor de electrones, y

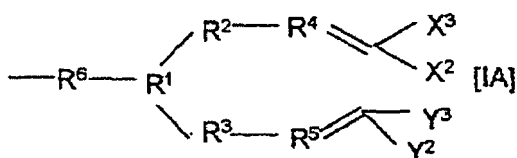
R⁴ y R⁵ se seleccionan independientemente de C, CH o CR¹¹ en el que R¹¹ es un grupo atractor de electrones;

la línea de trazos indica la presencia o ausencia de un enlace, y X¹ es un grupo CX²X³ en el que el enlace de línea de trazos al que está unido está ausente y un grupo CX² en el que el enlace de línea de trazos al que está unido está presente, Y¹ es un grupo CY²Y³ en el que el enlace de línea de trazos al que está unido está ausente y un grupo CY² en el que el enlace de línea de trazos al que está unido está presente, y X², X³, Y² e Y³ se seleccionan independientemente de hidrógeno y flúor;

y sujeto a las siguientes condiciones adicionales:

(i) que cuando R¹ y R⁶ forman juntos el único grupo atractor de electrones y R¹ es CH y R⁶ es OC(O), entonces el compuesto no contiene un grupo mesogénico, o contiene al menos un grupo adicional de subfórmula (I).

2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el grupo de subfórmula (I) es un grupo de subfórmula (IA)



en la que R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, X², X³, Y² e Y³ son como se han definido en la reivindicación 1.

3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o reivindicación 2, en el que al menos R¹ y R⁶ juntos forman un grupo atractor de electrones.

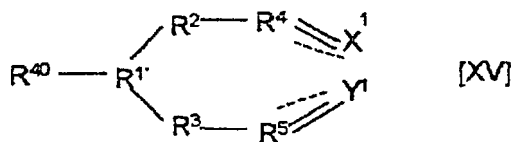
4. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las condiciones en las que se producirá una reacción de polimerización es la aplicación de radiación, cuando sea necesario en presencia de un fotoiniciador.

ES 2 336 394 T3

16. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material de partícula se aplica a un sustrato antes de la polimerización y la reacción de polimerización da como resultado la producción de un revestimiento sobre el sustrato.

5 17. Un método para preparar un compuesto de fórmula (II) como se define en la reivindicación 11, que comprende hacer reaccionar un compuesto de fórmula (XV)

10



15

en la que X^1 , Y^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y los enlaces de trazos, son como se han definido en la reivindicación 1, $R^{1'}$ es un grupo R^1 como se ha definido en la reivindicación 1 o un precursor del mismo, y R^{40} es hidrógeno o hidroxilo, con un compuesto de fórmula (XVI)

20



en la que R^6 , R^{16} y r son como se han definido en relación con la fórmula (II) y Z^4 es un grupo lábil, y después, si es necesario, convertir un grupo $R^{1'}$ precursor en un grupo R^1 .

25

30

35

40

45

50

55

60

65