

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 830**

51 Int. Cl.:

**C08F 2/46** (2006.01)

**C08F 126/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07804007 .8**

96 Fecha de presentación: **28.06.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2046840**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.04.2009**

54 Título: **Método de producción de un material polimérico, polímero, compuesto de monomérico y método de preparación de un compuesto monomérico**

30 Prioridad:

**30.06.2006 GB 0613013**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

**14.12.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

**14.12.2012**

73 Titular/es:

**NOVEL POLYMER SOLUTIONS LTD. (100.0%)  
Unit 16, Miller Court Tewkesbury Business Park  
Severn Drive  
Tewkesbury Gloucestershire GL20 8DN, GB**

72 Inventor/es:

**JAMES, ROLFE y  
WARRICK, ALLEN**

74 Agente/Representante:

**SERRAT VIÑAS, Sara**

ES 2 392 830 T3

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

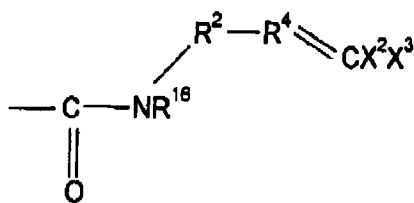
## DESCRIPCIÓN

Método de producción de un material polimérico, polímero, compuesto monomérico y método de preparación de un compuesto monomérico

5 Esta invención se refiere a materiales poliméricos, a métodos de fabricación de dichos materiales poliméricos y a monómeros asociados.

10 Las publicaciones internacionales WO 00/06610, WO 00/06533, WO 00/06658, WO 01/36510, WO 01/40874 y WO 01/74919, cuyo contenido de todas ellas se incorpora en el presente documento como referencia, dan a conocer una clase de polímeros obtenidos a partir de la polimerización de varios compuestos que presentan uno o más grupos terminales dienilo. Los polímeros presentan o prometen una variedad de propiedades útiles y fascinantes, tales como facilidad de polimerización y la capacidad para "adaptar" las propiedades del polímero mediante variación del grupo "de núcleo" al que está(n) unido(s) el/los grupo(s) terminal(es). Sin embargo, los presentes inventores han encontrado que pueden experimentarse dificultades en la polimerización de algunos monómeros del tipo mostrado en el documento WO 00/06610. Por consiguiente, los presentes inventores han concebido sistemas poliméricos mejorados que, en al menos algunas de sus realizaciones, permiten que tenga lugar una polimerización fácil y proporcionan materiales poliméricos que muestran propiedades ventajosas y mejoradas.

20 Según un primer aspecto de la invención se proporciona un método de producción de un material polimérico, incluyendo dicho método la etapa de someter un material de partida que incluye un grupo de subfórmula (XIII)



(XIII)

25 en la que R<sup>16</sup> se selecciona de hidrógeno, halógeno, nitro, hidrocarbilo, opcionalmente sustituido o interrumpido con grupos funcionales, o -R<sup>3</sup>-R<sup>5</sup>=CY<sup>2</sup>Y<sup>3</sup>;

30 R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> se seleccionan independientemente de (CR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>)<sub>n</sub> o un grupo CR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, CR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>CR<sup>8</sup>R<sup>9</sup> o CR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>CR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> en los que n es 0, 1 ó 2, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> se seleccionan independientemente de hidrógeno o alquilo, y o bien uno de R<sup>8</sup> o R<sup>9</sup> es hidrógeno y el otro es un grupo aceptor de electrones, o bien R<sup>8</sup> o R<sup>9</sup> juntos forman un grupo aceptor de electrones; y

35 R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> se seleccionan independientemente de CH o CR<sup>10</sup>, siendo CR<sup>10</sup> un grupo aceptor de electrones, y X<sup>2</sup> y X<sup>3</sup>, y, si están presentes, Y<sup>2</sup> e Y<sup>3</sup> son cada uno un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>;

a condiciones en las que se produce la polimerización del material de partida.

40 Para evitar dudas, una cadena polimérica resultante puede ser cualquier cadena polimérica que comprenda unidades de repetición, y un polímero puede comprender una o más cadenas poliméricas, que pueden estar reticuladas.

45 Los presentes inventores han reconocido que pueden encontrarse determinadas dificultades en la polimerización de algunas de las especies dadas a conocer en el documento WO 00/06610. Además, los presentes inventores han reconocido que las dificultades pueden deberse a determinadas reacciones secundarias que pueden producirse en competencia con la reacción de polimerización de dieno deseada. En particular, los presentes inventores han reconocido que en esquemas de polimerización de dieno del tipo dado a conocer en el documento WO 00/06610, es necesario activar los grupos dieno con el fin de hacerlos susceptibles a la polimerización por radicales. Esta activación se manifiesta mediante una reducción de la densidad de electrones en los dobles enlaces carbono-carbono provocada por la presencia de grupos aceptores de electrones cerca o realmente adyacentes a los grupos dieno. Sin embargo, cuando se activan los dienios de esta manera, puede producirse otro mecanismo de reacción que implica átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono adyacentes a los enlaces dieno. Estos átomos de hidrógeno se denominan hidrógenos alílicos y pueden participar en reacciones de dimerización no deseadas. Los monómeros que aceptan electrones menos intensamente con respecto a los dobles enlaces carbono-carbono, tales como dienilamidas, son especialmente susceptibles a que se produzcan reacciones de hidrógeno alílico no deseadas. Muy sorprendentemente, los presentes inventores han encontrado que la reacción de polimerización deseada puede verse favorecida variando la naturaleza de los sustituyentes unidos a los átomos de carbono terminales del grupo dienilo. En particular, se ha encontrado que el uso de sustituyentes en estas posiciones que no se enseñan mediante el documento WO 00/06610 puede proporcionar una polimerización mejorada. Sin querer limitarse a ninguna teoría particular, se cree que los productos intermedios de radicales asociados con la reacción de

polimerización deseada pueden estabilizarse mediante los sustituyentes de carbono terminal, y/o productos intermedios de radicales, asociados con la reacción secundaria alílica no deseada pueden desestabilizarse mediante los sustituyentes de carbono terminal.

5 Los polímeros de la invención pueden polimerizarse fácil y convenientemente, en al menos algunos casos sin la presencia de un iniciador, se adhieren muy eficazmente a los sustratos y actúan por sí mismos como sustrato sobre el que pueden depositarse y adherirse otras sustancias.

10 Generalmente,  $X^2$ ,  $X^3$ ,  $Y^2$  (cuando están presentes) e  $Y^3$  (cuando está presente) estabilizan los productos intermedios de radicales libres deseados y/o desestabilizan los productos intermedios de radicales libres no deseados.

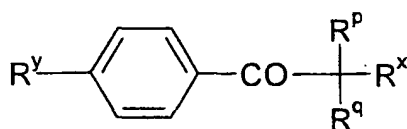
15  $X^2$ ,  $X^3$ ,  $Y^2$  e  $Y^3$  son grupos alquilo  $C_1$  a  $C_4$ ; especialmente metilo o etilo. Muy sorprendentemente, se ha encontrado que realizaciones en las que  $X^2$ ,  $X^3$ ,  $Y^2$  y/o  $Y^3$  son grupos alquilo  $C_1$  a  $C_4$  pueden polimerizarse con exposición a la radiación sin la presencia de un iniciador.

20 En una gama importante de realizaciones, el grupo de la subfórmula (I) incluye el grupo  $-R^3-R^5=C Y^2 Y^3$ , la polimerización es una reacción de ciclopimerización, y al menos uno de (a)  $R^1$  o (b)  $R^2$  y  $R^3$  o (c)  $R^4$  y  $R^5$  incluye un grupo aceptor de electrones que puede activar una reacción de ciclopimerización.

25 Las condiciones en las que se produce la polimerización pueden comprender la aplicación de radiación, tal como radiación UV, cuando sea necesario en presencia de un fotoiniciador (pero preferiblemente sin un iniciador presente), la aplicación de calor (que puede ser en forma de radiación IR), cuando sea necesario en presencia de un iniciador, mediante la aplicación de otras clases de iniciador tales como iniciadores químicos, o mediante iniciación usando un haz de electrones. La expresión "iniciador químico" tal como se usa en el presente documento se refiere a compuestos que pueden iniciar la polimerización tales como iniciadores de radicales libres e iniciadores iónicos, tales como iniciadores catiónicos o aniónicos tal como se entienden en la técnica. La polimerización inducida por radiación o haz de electrones se efectúa de manera adecuada en ausencia sustancial de un disolvente. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "en ausencia sustancial de disolvente" significa que o bien no hay disolvente presente o bien no hay suficiente disolvente presente para disolver completamente los reactivos, aunque puede estar presente una cantidad pequeña de un diluyente para permitir que los reactivos fluyan.

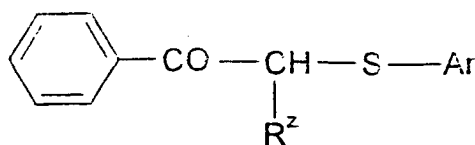
35 Preferiblemente, los materiales de partida se polimerizan bajo la influencia de radiación ultravioleta. La polimerización puede tener lugar o bien espontáneamente o bien en presencia de un iniciador adecuado. Los ejemplos de iniciadores adecuados incluyen 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), cetonas aromáticas tales como benzofenonas en particular acetofenona; acetofenonas cloradas tales como di- o tri-cloracetofenona; dialcoxiacetofenonas tales como dimetoxiacetofenonas (vendidas con el nombre comercial "Irgacure 651"); dialquilhidroxiacetofenonas tales como dimetilhidroxiacetofenona (vendida con el nombre comercial "Darocure 1173"); alquil éteres de dialquilhidroxiacetofenona sustituida, tales compuestos de fórmula

40

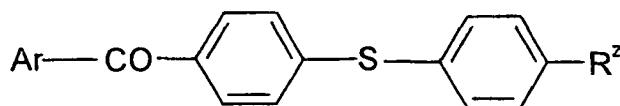


45 en la que  $R^y$  es alquilo y en particular 2,2-dimetiletilo,  $R^x$  es hidroxilo o halógeno tal como cloro, y  $R^p$  y  $R^q$  se seleccionan independientemente de alquilo o halógeno tal como cloro (ejemplos de los cuales se venden con los nombres comerciales "Darocure 1116" y "Trigonal P1"); 1-benzoilciclohexanol-2 (vendido con el nombre comercial "Irgacure 184"); benzoína o derivados tales como acetato de benzoína, alquil éteres de benzoína en particular butil éter de benzoína, dialcoxibenzoínas tales como dimetoxibenzoína o desoxibenzoína; dibencilcetona; ésteres de aciloxima tales como ésteres metílico o etílico de aciloxima (vendidos con el nombre comercial "Quantaqure PDO"); óxidos de acilfosfina, acilfosfonatos tales como dialquilacilfosfonato, cetosulfuros por ejemplo de fórmula

50



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



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").

5 Tal como se usa en el presente documento, el término "alquilo" se refiere a grupos alquilo de cadena lineal o ramificada, que contienen de manera adecuada 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, preferiblemente desde 2 hasta 6 átomos de carbono. Las cadenas pueden incluir uno o más de  
10 dobles a triples enlaces respectivamente. Además, el término "arilo" se refiere a grupos aromáticos tales como fenilo o naftilo.

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

El término "grupo funcional" se refiere a grupos reactivos tales como halógeno, ciano, nitro, oxo,  $C(O)_nR^e$ ,  $OR^e$ ,  $S(O)_tR^e$ ,  $NR^fR^g$ ,  $OC(O)NR^fR^g$ ,  $C(O)NR^fR^g$ ,  $OC(O)NR^fR^g$ ,  $-NR^7C(O)_nR^6$ ,  $-NR^eCONR^fR^g$ ,  $-C=NOR^e$ ,  $-N=CR^fR^g$ ,  $S(O)_tNR^fR^g$ ,  $C(S)_nR^e$ ,  $C(S)OR^e$ ,  $C(S)NR^fR^g$  o  $-NR^fS(O)_tR^e$  en los que  $R^e$ ,  $R^f$  y  $R^g$  se seleccionan independientemente de hidrógeno o hidrocarbilo opcionalmente sustituido, o  $R^f$  y  $R^g$  juntos forman un anillo opcionalmente sustituido que contiene opcionalmente heteroátomos adicionales tales como  $S(O)_s$ , oxígeno y nitrógeno, n es un número entero de 1 ó 2, t es 0 o un número entero de 1-3. En particular, los grupos funcionales son grupos tales como halógeno, ciano, nitro, oxo,  $C(O)_nR^e$ ,  $OR^e$ ,  $S(O)_tR^e$ ,  $NR^fR^g$ ,  $OC(O)NR^fR^g$ ,  $C(O)NR^fR^g$ ,  $OC(O)NR^fR^g$ ,  $-NR^7C(O)_nR^6$ ,  $-NR^eCONR^fR^g$ ,  $-NR^eCSNR^fR^g$ ,  $C=NOR^e$ ,  $-N=CR^fR^g$ ,  $S(O)_tNR^fR^g$  o  $-NR^fS(O)_tR^e$  en los que  $R^e$ ,  $R^f$  y  $R^g$ , n y t son tal como se definieron anteriormente.

El término "heteroátomo" tal como se usa en el presente documento se refiere a átomos no de carbono tales como átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre. Cuando los átomos de nitrógeno están presentes, estarán generalmente presentes como parte de un residuo amino de modo que estarán sustituidos por ejemplo con hidrógeno o alquilo.

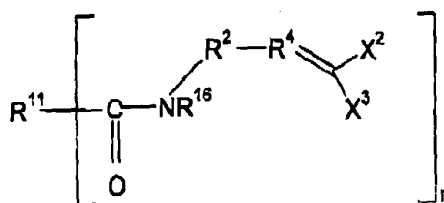
El término "amida" se entiende que se refiere generalmente a un grupo de fórmula  $C(O)NR^eR^f$  en la que  $R^e$  y  $R^f$  son hidrógeno o un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido. De manera similar, el término "sulfonamida" se referirá a un grupo de fórmula  $S(O)_2NR^eR^f$ .

40 La naturaleza de cualquier grupo o grupos aceptores de electrones además del resto amida usado en cualquier caso particular dependerá de su posición en relación con el doble enlace que se requiere que active, así como la naturaleza de cualquier otro grupo funcional dentro del compuesto. El término "grupo aceptor de electrones" incluye dentro de su alcance sustituyentes atómicos tales como halógeno, por ejemplo fluro, cloro y bromo.

45 Cuando  $R^{10}$  es un grupo aceptor de electrones, es de manera adecuada acilo tal como acetilo, nitrilo o nitro.

Los grupos  $R^9$  adecuados incluyen hidrógeno o metilo, en particular hidrógeno.

50 Un grupo preferido de los compuestos para su uso en el método de la invención es un compuesto de estructura (XIV)



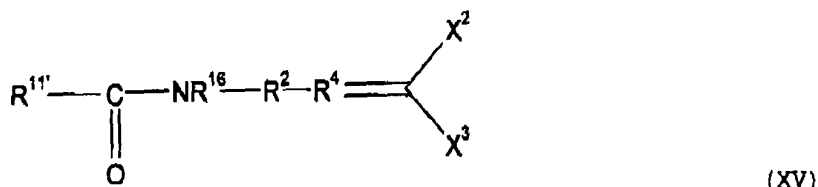
(XIV)

55 en la que  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$  y los enlaces discontinuos son tal como se definen en relación con la fórmula (I) anterior, r es un número entero de 1 o más, y  $R^{11}$  es un grupo puente, un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, un grupo perhaloalquilo, un grupo siloxano o una amida, de valencia r.

Cuando en el compuesto de fórmula (XIV)  $r$  es 1, los compuestos pueden polimerizarse fácilmente para formar una variedad de tipos de polímero dependiendo de la naturaleza del grupo  $R^{11}$ . Ejemplos de grupos que se encuentran comúnmente en la tecnología de polímeros se incluyen más adelante en la tabla 1.

5

Los monómeros de este tipo pueden representarse como la estructura (XV)



10 y en la que  $X^2$ ,  $X^3$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  y  $R^{16}$  son tal como se definen anteriormente, y  $R^{11'}$  es un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, un grupo perhaloalquilo, un grupo siloxano o una amida.

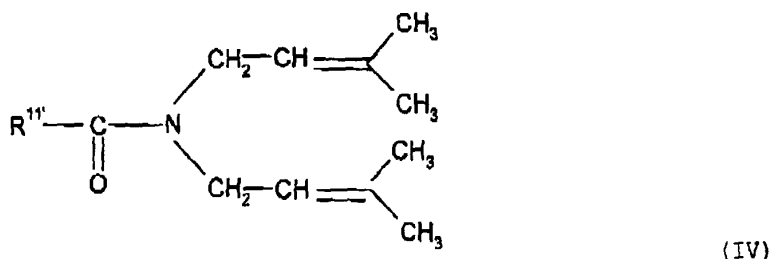
En particular,  $R^{11}$  o  $R^{11'}$  puede ser un grupo alquilo, alquenoilo, alquiniilo o arilo opcionalmente sustituido, en el que los sustituyentes opcionales pueden seleccionarse de halógeno, hidroxilo, carboxilo o sales de los mismos o aciloxilo.

15

En las estructuras de los compuestos (XIV) y (XV),  $R^{11}$  o  $R^{11'}$  puede comprender un grupo hidrocarbilo de cadena lineal o ramificada, opcionalmente sustituido o interrumpido con grupos funcionales.

20 Preferiblemente,  $R^{11}$  o  $R^{11'}$  es un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido que tiene cuatro o más átomos de carbono.  $R^{11}$  o  $R^{11'}$  puede ser un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene cuatro o más átomos de carbono.

Una clase preferida de compuestos de fórmula (III) son aquéllos de fórmula (IV)

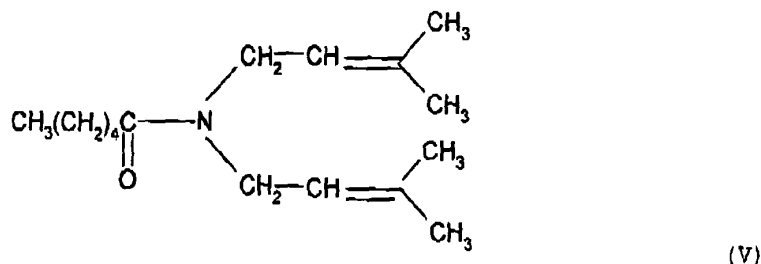


25

en la que  $R^{11'}$  es tal como se definió anteriormente.

El compuesto de fórmula (IV) puede ser un compuesto de fórmula (V)

30



35 Alternativamente,  $R^{11}$  o  $R^{11'}$  puede comprender un grupo perhaloalquilo, por ejemplo de desde 1 hasta 3 átomos de carbono tal como un grupo perhalometilo, en particular perfluorometilo.

La invención también puede aplicarse a otras clases de polímeros; por ejemplo, cuando en los compuestos de fórmula (XIV),  $r$  es superior a uno, la polimerización puede dar como resultado redes de polímero. Ejemplos particulares son compuestos de fórmula (XIV) tal como se definió anteriormente, en la que  $R^{11}$  es un grupo puente y  $r$  es un número entero de 2 o más, por ejemplo desde 2 hasta 8 y preferiblemente 2 - 4.

40 En la polimerización de estos compuestos de este tipo, se forman redes cuyas propiedades pueden seleccionarse dependiendo de la naturaleza precisa del grupo  $R^{11'}$ , la cantidad de terminador de cadena presente y las condiciones de polimerización empleadas.

Los ejemplos de grupos puente adecuados incluyen aquéllos encontrados en polietilenos, polipropilenos, nailon, tal como se enumeran en la tabla 1. Pueden encontrarse ejemplos adicionales de grupos puente en el documento WO 00/06610.

5

Tabla 1

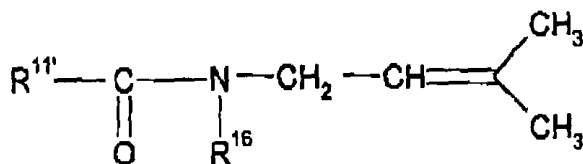
Tipo de polímero	Unidad de repetición de grupo puente
Polietileno	CH <sub>2</sub>
Poliestireno	CH <sub>2</sub> CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) en el que el anillo de fenilo está opcionalmente sustituido
Poliisobutileno	CH <sub>2</sub> CH(CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Poliisopreno	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )
Politetrafluoroetileno	CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> CH <sub>2</sub>
Poli(fluoruro de vinilideno)	CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>x</sub>
Poli(óxido de etileno)	(OCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )) <sub>x</sub> O
Nailon	CH <sub>2</sub> (NHCOCH <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> CH <sub>2</sub>
Péptido	CH <sub>2</sub> (NHCOCH <sub>R</sub> ) <sub>x</sub> CH <sub>2</sub>
Poliuretanos	-NH-CO-O-
Poliésteres	-RC(O)OR'- en el que R y R' son grupos orgánicos tales como hidrocarbilo
Polisiloxanos I	por ejemplo -SiO <sub>2</sub> - -R <sub>2</sub> SiO- o -R <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - en los que R es un grupo orgánico tal como hidrocarbilo
Poliacrilatos	-CH <sub>2</sub> C(COOH)H-
Poliureas	-NHCONH-
Politiureas	-NH-C(S)-NH-

La polimerización del material de partida puede producir un homopolímero. Sin embargo, la invención incluye la posibilidad de producción de copolímeros en los que otro compuesto monomérico, por ejemplo uno que no es de fórmula (I), se mezcla con el compuesto de fórmula (I) antes de la polimerización. Tales monómeros se conocen en la técnica.

10

En una gama de realizaciones, el material de partida no incluye el grupo -R<sup>3</sup>-R<sup>5</sup>=CY<sup>2</sup>Y<sup>3</sup>. En un ejemplo preferido dentro de esta gama de realizaciones, el compuesto de fórmula (III) es un compuesto de fórmula (VI)

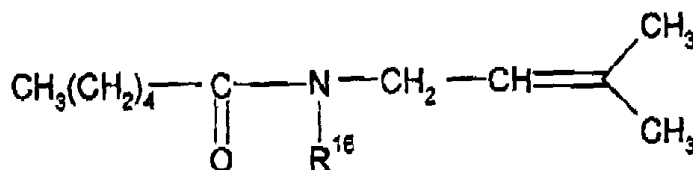
15



(VI)

en la que R<sup>16</sup> se selecciona de hidrógeno, halógeno, nitro o hidrocarbilo, opcionalmente sustituido o interrumpido con grupos funcionales, sólo. El compuesto de fórmula (VI) puede ser un compuesto de fórmula (VII)

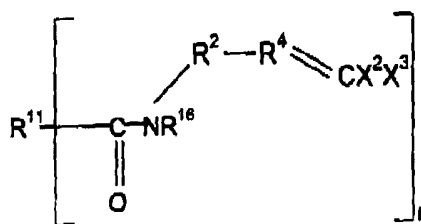
20



(VII)

En un esquema de copolimerización, un material de partida que no incluye el grupo -R<sup>3</sup>-R<sup>5</sup>=CY<sup>2</sup>Y<sup>3</sup> se hace reaccionar con un compuesto de fórmula XVI

25

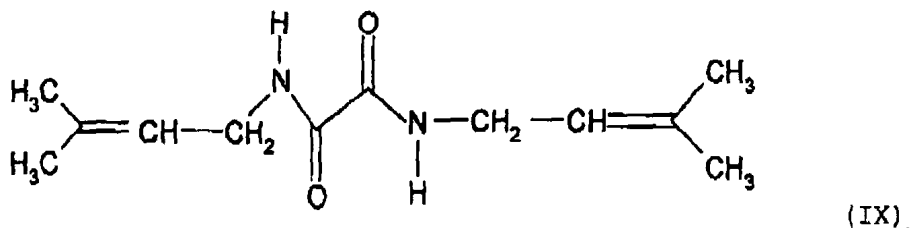


(XVI)

en la que R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>16</sup>, X<sup>2</sup> y X<sup>3</sup> son tal como se definen en relación con la subfórmula (XIII). Preferiblemente, en la

fórmula XVI, r es 2.

El compuesto de fórmula (XVI) puede ser un compuesto de fórmula (IX)



5

10

También pueden producirse materiales compuestos mediante la polimerización de compuestos de fórmula (XIII) en presencia de otros restos tales como grafito, éteres tales como éteres corona o tioéteres, ftalocianinas, biperidilos o compuestos de cristal líquido, todos los cuales producirán polímeros de material compuesto con propiedades modificadas.

15

Usando el método de la invención, es posible tomar un sistema orgánico adecuado que tiene propiedades óptimas u optimizadas para su uso en determinadas aplicaciones, por ejemplo alta resistencia al estiramiento, gran hiperpolarizabilidad, alto coeficiente piroeléctrico, conductividad alta, etc.; y modificar estructuralmente el sistema, de modo que sea posible polimerizarlo. Si se incorporan grupos funcionales que se polimerizarán, será posible crear un plástico o red tridimensional que tendrá propiedades asociadas con el sistema orgánico original.

20

Las ventajas de los compuestos de la invención es que permiten la posibilidad de que puedan aplicarse en forma de una pintura y provocar que se polimericen *in situ*. Esto permite la facilidad de procesamiento. Además, proporcionando la construcción de redes como resultado de la reticulación, el polímero resultante puede ser mecánicamente fuerte y duradero.

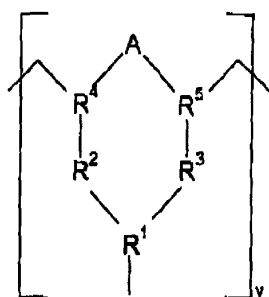
25

El material de partida puede aplicarse a un sustrato antes de la polimerización y la polimerización da como resultado la producción de un recubrimiento sobre el sustrato.

30

Según un segundo aspecto de la invención se proporciona un polímero obtenido mediante un método según el primer aspecto de la invención.

El polímero puede ser de subfórmula (VII)



(VII)

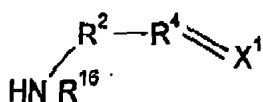
35

en la que A es un enlace o  $CY^2Y^3$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^{16}$ ,  $CX^2X^3$  y  $CY^2Y^3$  son tal como se definen en relación con la subfórmula (XIII), e y es un número entero superior a 1, preferiblemente superior a 5.

40

Según un tercer aspecto de la invención se proporciona un compuesto monomérico que incluye un grupo de subfórmula (XIII) tal como se definió en el primer aspecto de la invención. El monómero puede incluir cualquier grupo o consistir en cualquier compuesto descrito según el primer aspecto de la invención.

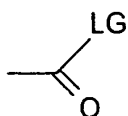
Según otro aspecto de la invención se proporciona un método de preparación de un compuesto monomérico según el tercer aspecto de la invención, que incluye la etapa de hacer reaccionar un compuesto que tiene un grupo de subfórmula (XI)



(XI)

45

con un compuesto que tiene un grupo de subfórmula (XII)



(XII)

- 5 en la que  $X^1$ ,  $Y^1$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  son tal como se definen en el primer aspecto de la invención, y LG es un grupo saliente.

10 LG puede ser un halógeno, prefiriéndose particularmente cloro. Alternativamente, LG puede ser mesilato, sililo o tosilato. La reacción puede efectuarse en un disolvente orgánico, tal como acetona. Los compuestos de fórmulas (XI) y (XII) son o bien compuestos conocidos o bien pueden prepararse mediante métodos convencionales.

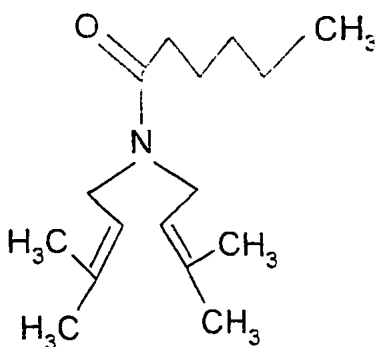
Ahora se describirán realizaciones de monómeros, polímeros y métodos para preparar los mismos con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

15 la figura 1 muestra un primer esquema de reacción; y

la figura 2 muestra un segundo esquema de reacción.

### 20 Ejemplo 1

La molécula diana 1 ((bis(3-metilbut-2-enil)amida del ácido hexanoico) se muestra a continuación

1

25 y el esquema sintético se muestra en la figura 1.

A continuación se describe la síntesis de monómero 1. Se llevaron a cabo las reacciones 1.1, 1.2, 1.3 y 1.4 bajo una atmósfera de argón usando disolventes secados previamente; se secó t-butil metil éter sobre  $\text{CaSO}_4$  durante la noche, se hizo pasar a través de alúmina y se destiló de manera fraccionada, se secó la piridina sobre tamices moleculares Linde tipo 4A seguido por destilación, se sometió a reflujo el tetrahidrofurano (THF) sobre una mezcla de sodio-benzofenona antes de la recogida.

Se llevó a cabo una cromatografía en columna usando sílice de calidad ultrarrápida.

#### 35 1.1 Síntesis de 1-bromo-3-metilbut-2-eno (2)

En un matraz de caída de múltiples bocas (3 l) equipado con un agitador mecánico, condensador, termómetro y un embudo de goteo se cargaron t-butil metil éter (1000 ml) y 3-metilbuten-3-ol (230 g, 2,67 moles). Se añadió piridina (21 g, 22 ml, 0,267 moles) y se agitó el contenido del matraz a temperatura ambiente durante 30 minutos, tras lo cual se añadió  $\text{PBr}_3$  (361 g, 125 ml, 1,33 moles) con agitación mediante un embudo de goteo a una tasa tal como para mantener la temperatura interna por debajo de  $40^\circ\text{C}$ , preferiblemente alrededor de  $30^\circ\text{C}$  (obsérvese que la reacción es exotérmica). Una vez que finalizó la adición se dejó que la mezcla de reacción se agitara durante 4 horas. Tras este tiempo una TLC y HPLC indicaron que la reacción había finalizado. Una vez a temperatura ambiente, se extinguió la mezcla mediante la adición de disolución de  $\text{NaCl}$  saturada con agitación (1 l).

Se separó la fase orgánica y se extrajo la fase acuosa con t-butil metil éter (3x 300 ml). Se lavaron las fases orgánicas combinadas dos veces con  $\text{NaHCO}_3$  saturado (2x 500 ml) seguido por agua (2x 200 ml), luego con salmuera (500 ml). Se secó la fase de éter sobre  $\text{MgSO}_4$  anhidro y se eliminó el disolvente a presión atmosférica. Se conectó el aparato de destilación a una bomba de vacío (bomba de agua) y se destiló el bromuro a  $40 - 60$  grados a una presión de aproximadamente 25 mmHg proporcionando un aceite de color amarillo pálido (318 g, rendimiento



del 80%).

### 1.2 Preparación de amina terciaria (3)

5 Un matraz de caída de múltiples bocas (2 l), equipado con un agitador mecánico, condensador, termómetro y embudo de goteo, y colocado en un baño de enfriamiento (hielo-agua) se cargó con acetona (500 ml), disolución acuosa concentrada de amoníaco (30 ml) y carbonato de potasio anhidro (159 g, 1,15 moles). Se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 30 minutos. Se añadió bromuro de alilo (52,5 g, 0,35 moles) mediante un embudo de goteo a una tasa tal que la reacción interna se mantiene por debajo de 25 grados durante 20 minutos. Se agitó la  
10 reacción a temperatura ambiente durante 3 horas tras lo cual una TLC (sílice, metanol al 5% en DCM) indicó la finalización de la reacción. Se separó por filtración la suspensión sólida y se lavó con acetona (2x 50 ml). Se evaporó el disolvente a presión reducida y se obtuvo la amina terciaria 3 como amarillo pálido que solidificó en reposo (28 g, el 107% en bruto).

### 15 1.3 Preparación de amina secundaria (4)

Se colocó amina terciaria bruta (9 g, 41 mmol) en un matraz de fondo redondo (RB) de 25 ml equipado con un condensador. Se calentó el contenido del matraz en un equipo DrySyn (RTM) (un bloque de aluminio) colocado sobre una placa caliente con agitador hasta 200°C (temperatura externa) a lo largo de 30 minutos. El material sólido  
20 empezó a derretirse a alrededor de 140 – 150°C. Se calentó el material a 200°C durante 2,5 horas. Se monitorizó el progreso de la reacción mediante TLC (sílice, metanol al 10% en DCM con 5 gotas de disolución de amoníaco metanólico). Tras este tiempo se dejó que la mezcla de reacción se enfriara hasta temperatura ambiente.

### 25 1.4 Preparación de bis(3-metilbut-2-enil)amida del ácido hexanoico

Se transfirió la mezcla de reacción fría de la etapa anterior a un matraz RB de 100 ml que contenía carbonato de potasio (6 g, 43 mmoles) con 30 ml de acetona. Esto se agitó a temperatura ambiente y se añadió cloruro de hexanoilo (3,8 g, 3 ml, 28 mmoles) gota a gota mediante un embudo de goteo a lo largo de 10 minutos con agitación. Se dejó que la mezcla de reacción se agitara a temperatura ambiente durante la noche, y al día siguiente una TLC  
30 (placas de sílice, metanol al 2,5% en DCM) indicó la formación del monómero diana 1. Se eliminó el disolvente a presión reducida y se lavaron los sólidos con 30 ml de éter de petróleo (40 - 60) y se filtraron. Se añadió carbón decolorante (1 g) al filtrado y se calentó hasta ebullición y luego se filtró en caliente. Se eliminó el disolvente a presión reducida proporcionando un aceite marrón pálido (5,0 g, rendimiento del 49%). La HPLC indicó una pureza del 94%.

35

### Ejemplo 2

#### Polimerización de bis(3-metilbut-2-enil)amida del ácido hexanoico (1)

40 Se polimerizó fácilmente la bis(3-metilbut-2-enil)amida del ácido hexanoico 1 bajo radiación UV (emisor UV de descarga de mercurio) usando aproximadamente el 1,5% en peso del fotoiniciador Irgacure 184. Tiempos de exposición de tan sólo 1 s fueron suficientes para efectuar la polimerización. El polímero producido de ese modo era extremadamente resistente a los disolventes.

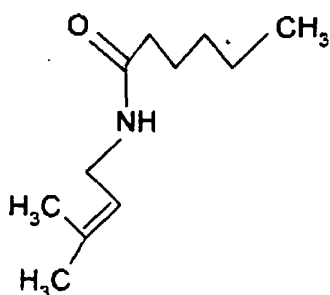
### 45 Ejemplo 3

#### Polimerización de bis(3-metilbut-2-enil)amida del ácido hexanoico (1) sin fotoiniciador

50 Se polimerizó la (bis(3-metilbut-2-enil)amida del ácido hexanoico 1 bajo radiación UV (emisor UV de descarga de mercurio) sin emplear un fotoiniciador. Se efectuó el curado en tan sólo 1 segundo. La polimerización fue igualmente fácil en un experimento adicional usando fuentes de luz UV LED que funcionan a 390 nm para curar el monómero en ausencia del fotoiniciador.

### 55 Ejemplo 4

La molécula diana 5 ((3-metilbut-2-enil)amida del ácido hexanoico) se muestra a continuación

5

y el esquema sintético se muestra en la figura 2.

#### 5 4.1 Síntesis de 1-bromo-3-metilbut-2-eno (6)

Se añadió 3-metil-buten-3-ol (97%, 500 ml) a ácido bromhídrico (48%, 1 l) a temperatura ambiente con agitación constante durante 2 horas. Luego se dejó reposar la mezcla durante otras 2 horas, tras lo cual la fase amarilla transparente superior se separó mediante decantación de la fase de fondo de HBr/acuosa. Se secó rigurosamente la fase superior sobre CaSO<sub>4</sub> y luego se destiló a 63°C para producir un líquido incoloro de densidad 1,26 g/ml.

#### 4.2 Preparación de amina primaria (7)

Se disolvió el bromometilbutano 6 en acetona (50 ml) y se añadió esta disolución gota a gota, con agitación, a una disolución enfriada previamente hasta -5°C de hidróxido de amonio acuoso concentrado (25 ml) en presencia de carbonato de potasio (22 g). Se agitó la mezcla a esta temperatura durante 30 minutos tras lo cual se permitió que llegase hasta temperatura ambiente. Se eliminaron el disolvente y la amina primaria 7 a vacío.

#### 4.3 Preparación de (3-metilbut-2-enil)amida del ácido hexanoico (5)

Se añadió gota a gota cloruro de hexanoilo (3,8 g) a la amina secundaria y acetona, con agitación, durante 30 minutos a temperatura ambiente. Se dejó que la reacción se agitara durante cuatro horas tras lo cual se eliminó el disolvente a vacío dejando un aceite amarillo, que se purificó mediante cromatografía en columna ultrarrápida con gel de sílice usando diclorometano como eluyente. El monómero diana 5 es un aceite de color amarillo pálido.

#### Ejemplo 5

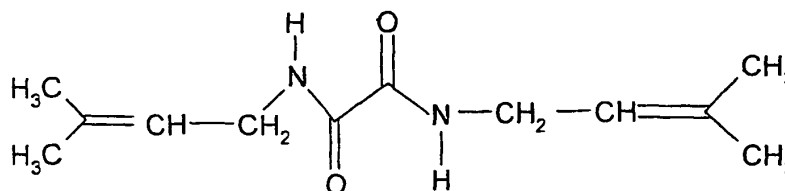
##### Polimerización de (3-metilbut-2-enil)amida del ácido hexanoico (5)

Se polimerizó el monómero 5 bajo radiación UV usando las condiciones descritas en el ejemplo 2.

#### Ejemplo 6

##### Polimerización de (3-metilbut-2-enil)amida del ácido hexanoico (5) con un agente reticulante

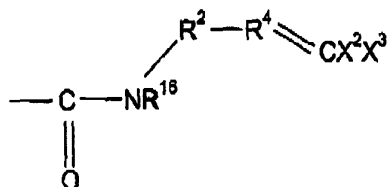
Se produjo el monómero 5 según el ejemplo 4, y se copolimerizó con un compuesto reticulante.



Se preparó el compuesto de agente reticulante usando la metodología descrita en el ejemplo 4, con la excepción de que se reemplazó el cloruro de hexanoilo usado en la etapa 4.3 por cloruro de oxaloilo (ClOCCOCl) en una razón molar de 2:1 (amina primaria 7:cloruro de oxaloilo). Se disolvió el agente reticulante (5%) en el monómero 5 (95%) a temperatura ambiente, y se copolimerizó fácilmente la disolución resultante usando las condiciones de polimerización descritas en el ejemplo 2.

## REIVINDICACIONES

1. Método de producción de un material polimérico, incluyendo dicho método la etapa de someter un material de partida que incluye un grupo de subfórmula (XIII)



(XIII)

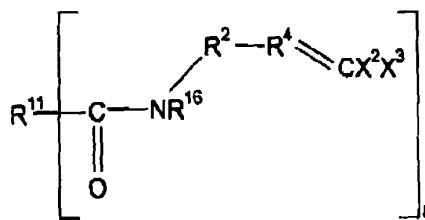
en la que  $\text{R}^{10}$  se selecciona de hidrógeno, halógeno, nitro, hidrocarbilo, opcionalmente sustituido o interrumpido con grupos funcionales, o  $-\text{R}^3-\text{R}^5=\text{CY}^2\text{Y}^3$ ;

$\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  se seleccionan independientemente de  $(\text{CR}^6\text{R}^7)_n$  o un grupo  $\text{CR}^8\text{CR}^6\text{R}^7\text{CR}^8\text{R}^9$  o  $\text{CR}^8\text{R}^9\text{CR}^6\text{R}^7$  en los que  $n$  es 0, 1 ó 2,  $\text{R}^6$  y  $\text{R}^7$  se seleccionan independientemente de hidrógeno o alquilo, y o bien uno de  $\text{R}^8$  o  $\text{R}^9$  es hidrógeno y el otro es un grupo aceptor de electrones, o bien  $\text{R}^8$  o  $\text{R}^9$  juntos forman un grupo aceptor de electrones; y

$\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$  se seleccionan independientemente de  $\text{CH}$  o  $\text{CR}^{10}$ , siendo  $\text{CR}^{10}$  un grupo aceptor de electrones, y  $\text{X}^2$  y  $\text{X}^3$ , y, si están presentes,  $\text{Y}^2$  e  $\text{Y}^3$ , son cada uno un grupo alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_4$ ;

a condiciones en las que se produce la polimerización del material de partida.

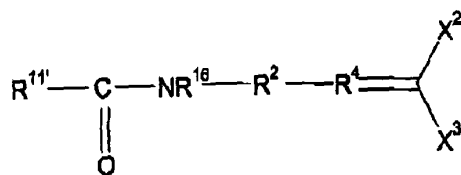
2. Método según la reivindicación 1, en el que  $\text{X}^2$ ,  $\text{X}^3$ ,  $\text{Y}^2$  e  $\text{Y}^3$  son cada uno o bien metilo o bien etilo.
3. Método según la reivindicación 2, en el que  $\text{X}^2$ ,  $\text{X}^3$ ,  $\text{Y}^2$  e  $\text{Y}^3$  son cada uno metilo.
4. Método según cualquier reivindicación anterior, en el que el grupo de subfórmula (XIII) incluye el grupo  $-\text{R}^3-\text{R}^5=\text{CY}^2\text{Y}^3$ , la polimerización del material de partida es una reacción de ciclopimerización, y al menos uno de (a)  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  o (b)  $\text{R}^4$  y  $\text{R}^5$  incluye un grupo aceptor de electrones que puede activar una reacción de ciclopimerización.
5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de partida es un compuesto de estructura (XIV)



(XIV)

en la que  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^{16}$ ,  $\text{X}^2$  y  $\text{X}^3$  son tal como se definen en la reivindicación 1,  $r$  es un número entero de 1 o más, y  $\text{R}^{11}$  es un grupo puente, un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, un grupo perhaloalquilo, un grupo siloxano o una amida, de valencia  $r$ .

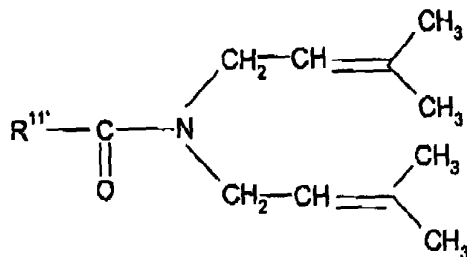
6. Método según la reivindicación 5, en el que el material de partida comprende un compuesto de fórmula (XV)



(XV)

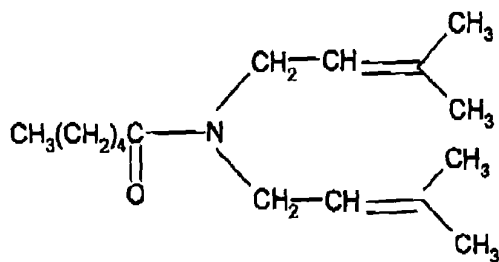
y en la que  $\text{X}^2$ ,  $\text{X}^3$ ,  $\text{Y}^2$ ,  $\text{Y}^3$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  y  $\text{R}^{16}$  son tal como se definen en la reivindicación 1, y  $\text{R}^{11}$  es un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, un grupo perhaloalquilo, un grupo siloxano o una amida.

7. Método según la reivindicación 5 o la reivindicación 6, en el que R<sup>11</sup> o R<sup>11'</sup> comprende un grupo hidrocarbilo de cadena lineal o ramificada, opcionalmente sustituido o interrumpido con grupos funcionales.
- 5 8. Método según la reivindicación 7, en el que R<sup>11</sup> o R<sup>11'</sup> es un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido que tiene cuatro o más átomos de carbono.
9. Método según la reivindicación 8, en el que R<sup>11</sup> o R<sup>11'</sup> es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene cuatro o más átomos de carbono.
- 10 10. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en el que el compuesto de fórmula (XV) es un compuesto de fórmula (IV)



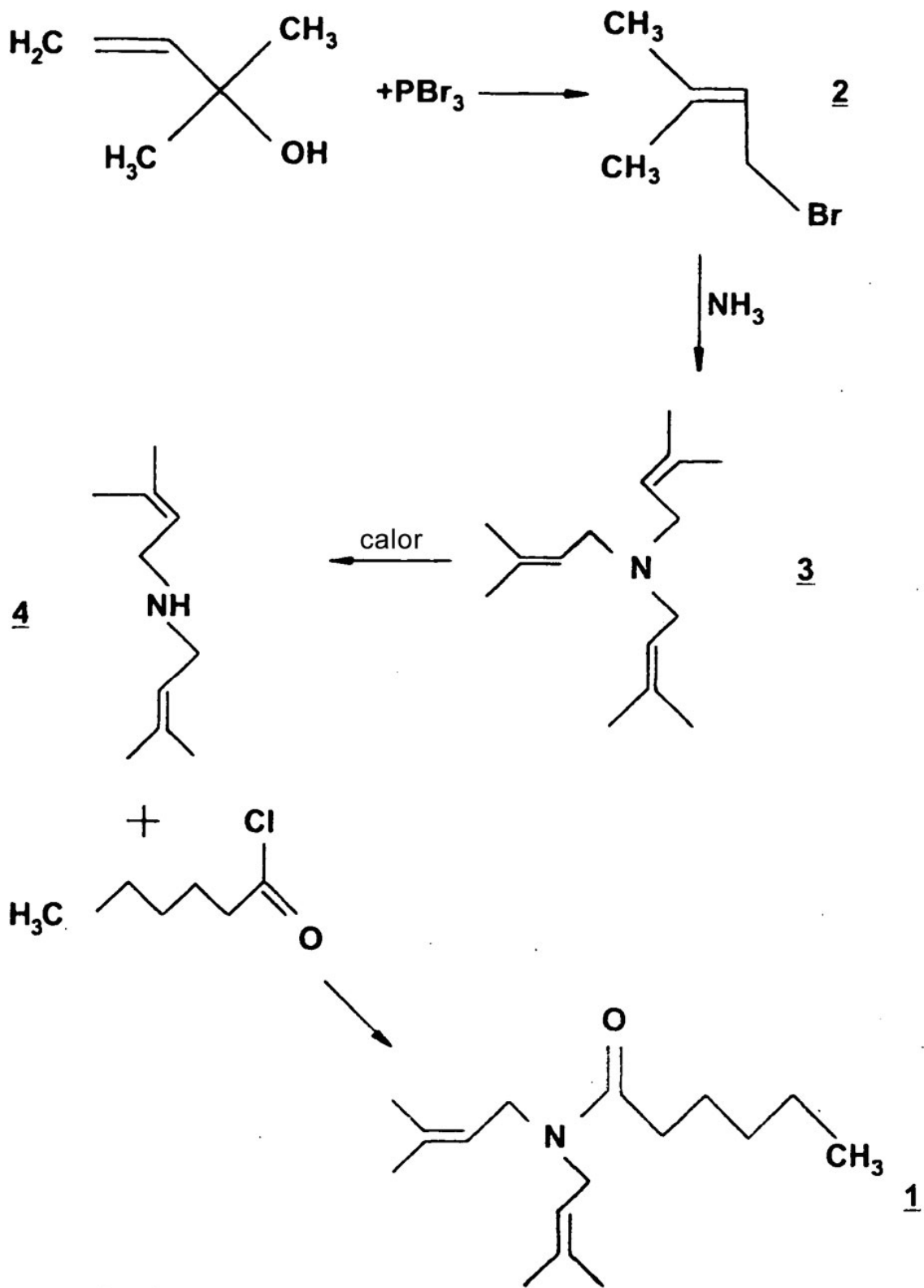
(IV)

- 15 11. Método según la reivindicación 10, en el que el compuesto de fórmula (IV) es un compuesto de fórmula (V)

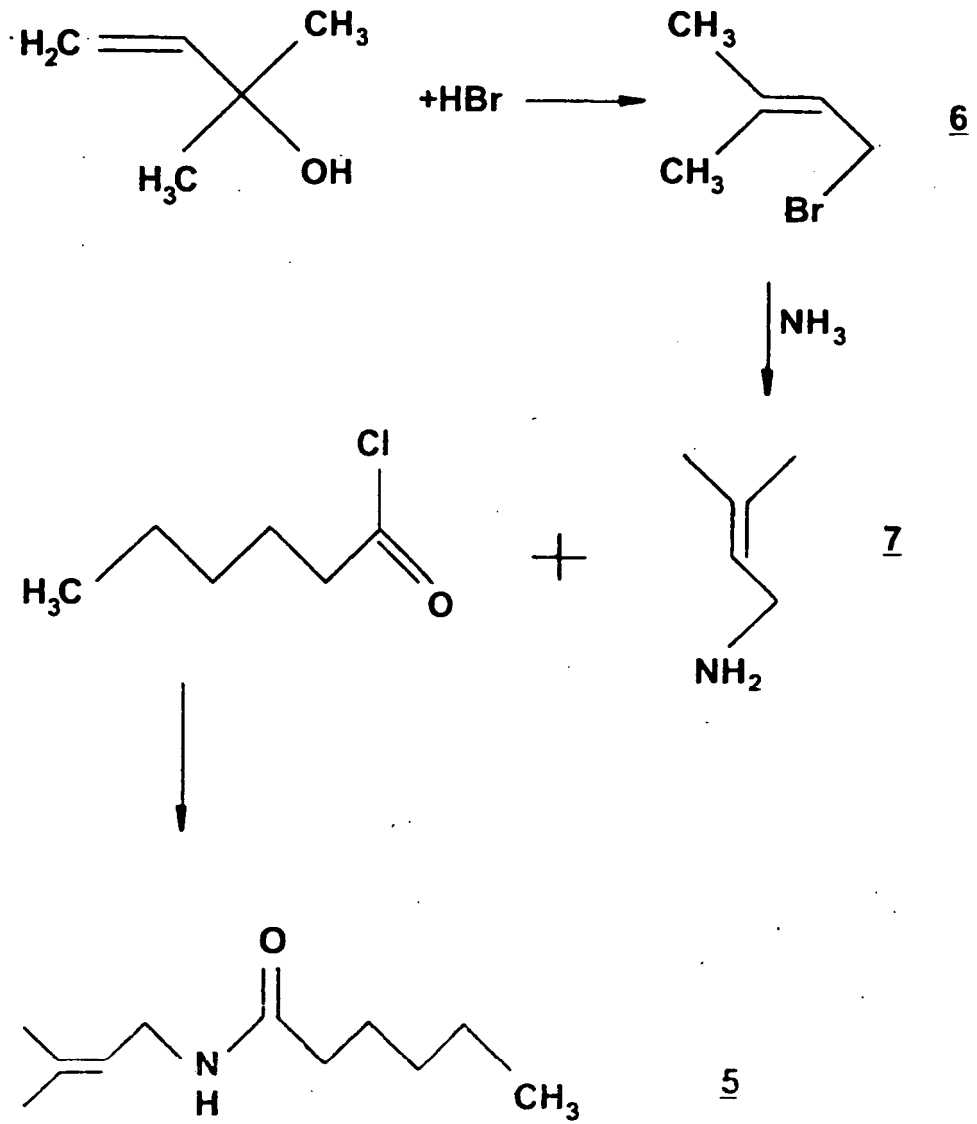


(V)

- 20 12. Polímero obtenido mediante un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Compuesto monomérico que incluye un grupo de subfórmula (XIII) tal como se define en la reivindicación 1.



**Fig. 1**



**Fig. 2**