

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 174**

51 Int. Cl.:

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/67 (2006.01)

C08G 18/73 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2008 E 08774365 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2012 EP 2164888**

54 Título: **Poliuretanos funcionalizados**

30 Prioridad:

27.06.2007 EP 07111196

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

19.02.2013

73 Titular/es:

**RECTICEL N.V. (100.0%)
Olympiadenlaan 2
1140 Brussels / BE**

72 Inventor/es:

**DU PREZ, FILIP;
FOURNIER, DAVID y
SPANHOVE, PETER**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 396 174 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

Poliuretanos funcionalizados.

La presente invención se refiere a un método para producir un material polimérico basado en isocianato funcionalizado, en particular un poliuretano, una poliurea o un material de poliuretano modificado con poliurea, en el que el material polimérico basado en isocianato se produce por medio de polimerización de una mezcla de reacción que comprende diferentes componentes de reacción, incluyendo al menos un componente de poliisocianato que presenta al menos dos grupos NCO reactivos, y al menos un componente reactivo de isocianato que presenta al menos dos grupos que son reactivos frente a dicho componente de poliisocianato, comprendiendo dicho componente de poliisocianato y/o dicho componente reactivo de isocianato al menos un componente de anclaje que tiene al menos un grupo de anclaje que permite unir un componente funcional de manera covalente al material polimérico y que tiene al menos dos grupos NCO reactivos o al menos dos átomos de hidrógeno reactivos de isocianato, y en el que dicho material polimérico basado en isocianato está funcionalizado permitiendo que al menos un componente funcional, que comprende un grupo reactivo, se una de manera covalente al presente material. La invención también se refiere al material polimérico funcionalizado obtenido.

La producción de materiales poliméricos basados en isocianato, en particular materiales de poliuretano, por medio de reacción de poliisocianatos con componentes que contienen al menos dos átomos de hidrógeno reactivos de isocianato resulta bien conocida. Se pueden producir materiales de poliuretano en forma de perlas, láminas, fibras, revestimientos, elastómeros pero en particular, se pueden producir como polímeros celulares, tales como espumas, mediante la adición de un agente de soplado a la mezcla reactiva de poliuretano. Las propiedades celulares de dichos materiales de poliuretano pueden variar desde un producto micro-celular a un espuma altamente expandida, en la que las células pueden ser cerradas o abiertas por medio de la selección apropiada de la cantidad y del tipo de componentes reactivos, agentes de control celular, agente de soplado y tecnología de formación de espuma. Los materiales de poliuretano se han vuelto interesantes debido a su elevada resistencia a la abrasión, elevada flexibilidad, elevada resistencia química y sus excelentes propiedades mecánicas, lo que les convierte en apropiados para una amplia gama de aplicaciones. Las aplicaciones objetivo son numerosas entre las cuales están el campo de automoción, medicina, confort, edificación, pinturas, revestimientos, adhesivos.

En muchas aplicaciones, el material de poliuretano se usa como material portador sobre el cual se inmoviliza un componente funcional que añade una propiedad funcional adicional al material de poliuretano. Dichos materiales de poliuretano se denominan en lo sucesivo poliuretanos funcionalizados. Ejemplos típicos de componentes funcionales son, por ejemplo, agentes colorantes, agentes desinfectantes, materiales de intercambio iónico, materiales activos biológicamente (por ejemplo enzimas), catalizadores, agentes cosméticos, agentes terapéuticos, agentes desodorantes, agentes anti-oxidantes, agentes perfumantes, agentes complejantes, limpiadores... Dichos poliuretanos funcionalizados ofrecen muchas ventajas adicionales y además amplían el campo de aplicación de los materiales de poliuretano. La inmovilización de los componentes funcionales sobre un portador polimérico, por ejemplo, hace posible usar el componente funcional en un proceso de flujo continuo, por ejemplo, en un proceso de filtración de agua o un proceso de bio-transformación.

Se conocen diferentes métodos para inmovilizar componentes funcionales sobre un material de poliuretano. Se conoce un primer método como adsorción. En el presente método, la inmovilización está basada en interacciones físicas no específicas entre el componente funcional y la superficie de un material sólido de poliuretano. Por ejemplo, dicha inmovilización se puede obtener por medio de impregnación del material de poliuretano con una disolución del componente funcional. Debido a las fuerzas débiles, no obstante, el componente funcional puede experimentar desorción durante el período de uso (es decir, lixiviado), de manera que el material de poliuretano perderá parte de su funcionalidad.

Se obtiene una inmovilización significativamente más estable por medio de adición directa del componente funcional a la mezcla reactiva para producir el material de poliuretano. El componente funcional presenta uno o más grupos que son reactivos frente a uno o más componentes de reacción de manera que se incluyen en la estructura del polímero. Dicha técnica de inmovilización se describe, por ejemplo, en el documento de Estados Unidos 6.855.739 B2. En el proceso descrito, se añade poli(etilenimina), que es conocida por su actividad de formación de complejos frente a iones de metales pesados y colorantes, a la mezcla de reacción de espuma de poliuretano. Aunque el presente método ofrece la ventaja importante de que no se necesita pos-tratamiento, el presente método todavía presenta varios inconvenientes. El primero de todos es que, debido a las condiciones altamente exotérmicas de la mayoría de los procesos de polimerización de poliuretano, el componente funcional puede experimentar degradación, disminuyendo de este modo su actividad. Así, los componentes funcionales termo-sensibles no están cualificados para la presente técnica de inmovilización. En segundo lugar, pueden surgir problemas de compatibilidad cuando se añade el componente funcional a la mezcla de reacción de poliuretano. Además, el componente funcional puede interferir con la reacción de poliuretano, por ejemplo en el caso de que el componente funcional presente grupos reactivos de isocianato tales como grupo hidroxilo o amina, como es el caso con poli(etilenimina) en el documento de Estados Unidos 6.855.739B2. Debido a la elevada reactividad de los presentes grupos hacia los grupos -NCO de los isocianatos, la interferencia puede conducir a un proceso de polimerización de poliuretano menos controlado, así como también a una menor actividad del componente funcional. En el caso de que el componente funcional no presente grupos reactivos de isocianato u otros grupos funcionales que conduzcan

a un enlace químico con la mezcla reactiva de poliuretano, el componente funcional no se unirá de forma covalente a la cadena principal de poliuretano, dando lugar a lixiviado del componente funcional en función del tiempo y además disminuyendo la actividad de la espuma de poliuretano funcionalizado.

5 Una mejora del método del documento de Estados Unidos 6.855.739B se describe en el documento DE 10003157A1. En una primera etapa del método descrito, se añaden un componente de anclaje que tiene al menos un grupo funcional que es reactivo de isocianato, y un grupo de anclaje que es un halógeno, un grupo carbonilo, un grupo éster, un grupo anhídrido, un grupo epóxido o un grupo sulfon, a la mezcla reactiva de poliuretano y se deja que la presente mezcla forme una espuma. En la siguiente etapa, se trata la espuma curada con un componente funcional ("sustancia activa"), formando de este modo un enlace covalente entre el presente componente funcional y dicho grupo de anclaje del componente de anclaje. El presente proceso conduce a una unión indirecta del componente funcional con el material de poliuretano a través del componente de anclaje.

10 Un primer inconveniente del presente método, no obstante, es que cada componente funcional objetivo del material requiere un componente de anclaje diferente, lo que significa que es necesario sintetizar muchos componentes de anclaje diferentes dependiendo de la funcionalidad deseada del material de poliuretano. Además, los componentes funcionales provistos de grupos reactivos complementarios para reaccionar con los grupos de anclaje descritos en DE 10003157 A1 no se encuentran fácilmente disponibles, lo que significa que el presente método establece una restricción sobre el número de posibles componentes funcionales que se encuentra cualificados para la presente técnica de inmovilización. Otro inconveniente del método es que los grupos de anclaje descritos, que se pretende reaccionen con el componente funcional a través de la reacción de sustitución nucleófila o la reacción de acilación descritas, pueden interferir con la formación de poliuretano y además reaccionarán con otros componentes presentes en la mezcla reactiva de poliuretano, disminuyendo de este modo el número de grupos de anclaje disponibles para la reacción posterior con el componente funcional. Una solución a este problema podría ser el uso de una química de grupo protector, a través de la cual los grupos que interfieren con la reacción de polimerización de poliuretano en una primera etapa - concretamente antes de la adición de los mismos a la mezcla reactiva de poliuretano - se bloquean con un grupo protector y de este modo en una segunda etapa - tras la polimerización de poliuretano - se retira el presente grupo de bloqueo, de manera que se puede hacer reaccionar los grupos de anclaje con el componente funcional. No obstante, esto requiere dos etapas extra de reacción. Otro inconveniente del método es que es necesario escoger un catalizador específico para cada tipo de reacción entre el grupo de anclaje y el componente funcional.

20 El documento WO 2007/003054 describe un método de funcionalización de un material polimérico en el que se proporcionan grupos carboxilo colgantes sobre el material polimérico durante su producción. En una segunda etapa, tras haber producido el presente material polimérico, se une covalentemente un componente de anclaje al mismo. Este componente de anclaje no participa en la reacción de polimerización. Comprende un grupo de amina primaria que se deja reaccionar con los grupos carboxilo sobre el material polimérico para unir el componente de anclaje de manera covalente al material polimérico. También comprende un grupo de anclaje que permite, en una tercera etapa, la funcionalización del material polimérico por medio de un componente funcional. El grupo de anclaje es un alquino terminal o azida, que son capaces de tomar parte en una reacción de ciclo-adición 1,3-dipolar de Huisgen, o un dieno o un dienófilo, que son capaces de tomar parte en una reacción de ciclo-adición de Diels-Alder.

35 Un objeto de la presente invención es proporcionar un nuevo método para producir un material polimérico basado en isocianato que comprende grupos de anclaje que no interfieren con el proceso de polimerización del polímero y que son de tal forma que se puede unir de manera covalente una amplia gama de componentes funcionales a dicho material polimérico a través de una reacción altamente eficaz, por medio del cual no se produce interferencia alguna ni con la disponibilidad de grupos de anclaje ni con la actividad del componente funcional.

40 A tal fin, el método de acuerdo con la invención se caracteriza por que dicho grupo de anclaje es un alquino terminal que es capaz de tomar parte en una reacción de ciclo-adición 1,3-dipolar de Huisgen con una azida, siendo el grupo reactivo de dicho componente funcional una azida, y se permite que el componente funcional se una covalentemente a dicho material por medio de una reacción de ciclo-adición 1,3-dipolar de Huisgen entre el grupo de anclaje de alquino terminal y el grupo azida del componente funcional.

45 El grupo de anclaje de alquino terminal es un grupo insaturado reactivo que no reacciona durante el proceso de polimerización pero que resulta apropiado para unir dicho componente funcional al material polimérico por medio de una reacción de química de incorporación inmediata, más particularmente por medio de una reacción de ciclo-adición 1,3-dipolar de Huisgen. Otra reacción de química de perturbación rápida es la reacción de ciclo-adición de Diels-Alder entre un dieno y un dienófilo.

50 Las presentes "reacciones de incorporación inmediata" han sido definidas por Sharpless en *Angew. Chem. Int. ed* 2001, 40, 2004 como reacciones, de alcance amplio, que proporcionan rendimientos elevados, que generan únicamente subproductos inocuos, con características de proceso que incluyen condiciones de reacción simples, materiales de partida y reactivos fácilmente disponibles, sin el uso de disolvente o con el uso de un disolvente que resulta benigno (tal como agua) o que se puede separar fácilmente.

De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que los grupos de anclaje de alquino terminal usados en el

método de acuerdo con la invención reaccionan de manera bastante sencilla con los grupos azida sobre el componente funcional para unir covalentemente el presente componente funcional al material polimérico pero no reaccionan con el isocianato o los grupos reactivos de isocianato de la mezcla reactiva de poliuretano de manera que no interfieren con el proceso de polimerización.

5 Por medio del uso del componente de anclaje definido, el método de acuerdo con la invención permite además producir un material de poliuretano "universal", que se puede usar para producir un material de poliuretano funcionalizado por medio de "incorporación inmediata" del mismo a cualquier tipo de componente funcional que contenga un grupo azida. Debido a la facilidad con la que se generan los grupos azida sobre casi cualquier molécula, debido a su elevada estabilidad cinética y su tolerancia a una amplia variedad de grupos funcionales y condiciones de reacción, el uso de los presentes grupos reactivos en la presente invención amplia indudablemente el intervalo de componentes funcionales a inmovilizar sobre el material polimérico. Mientras en los métodos conocidos de la técnica anterior para la preparación de materiales de poliuretano funcionalizados se necesitan diferentes grupos de anclaje para permitir la unión covalente a diferentes componentes funcionales, el método de acuerdo con la invención proporciona un material de poliuretano con un grupo de anclaje "universal", es decir, que se puede incorporar de forma inmediata y sencilla a casi cualquier componente funcional, que se escoge de manera apropiada con el fin de proporcionar la función deseada al material de poliuretano. Además de la ventaja del presente material polimérico "apto para incorporación inmediata universal", el método de acuerdo con la invención además hace uso de las enormes ventajas ofrecidas por medio de las reacciones químicas de incorporación inmediata para dichos procesos de pos-modificación, en las que el componente funcional se hace reaccionar con el material de poliuretano de manera rápida, altamente selectiva, altamente eficaz y sencilla.

De manera general, se produce un material polimérico basado en isocianato haciendo reaccionar un componente de poliisocianato con al menos un componente reactivo de isocianato. Todos los componentes reactivos usados para formar materiales de poliuretano pueden variar entre compuestos de bajo peso molecular, pasando por oligómeros hasta polímeros. El componente reactivo de isocianato puede consistir, por ejemplo, en agua (como se describe por ejemplo en el documento de Estados Unidos 4.137.200 para producir una espuma hidrófila de poliuretano modificado con poliurea) o un vapor de agua o vapor (por ejemplo para curar un pre-polímero usado por ejemplo como revestimiento o como adhesivo) pero, normalmente es un componente que contiene por ejemplo grupos hidroxilo, amina y/o tiol. Así, el material polimérico basado en isocianato puede ser un material de poliurea, un material de poliuretano modificado con poliurea o un material de poliuretano. Debido a que normalmente el material basado en isocianato es un material de poliuretano, se proporciona la siguiente descripción con referencia al material de poliuretano pero la presente descripción también resulta aplicable a poliurea o a materiales poliméricos modificados con poliurea.

La mezcla reactiva usada en el método de acuerdo con la invención comprende al menos un componente de anclaje, que contiene al menos dos grupos reactivos que reaccionan durante el proceso de polimerización con uno de los componentes de reacción, y al menos un grupo de anclaje de alquino terminal que no es reactivo frente a los otros componentes que forman el poliuretano. No obstante, el presente grupo de anclaje permite unir covalentemente un componente funcional, a través del cual el presente componente funcional se encuentra anclado covalentemente al material polimérico. El componente de anclaje comprende al menos dos grupos reactivos que reaccionan durante el proceso de polimerización con uno de los componentes de reacción. De esta forma, se pueden usar grandes cantidades del componente de anclaje ya que no actúa como terminador de cadena sino como expansor de cadena o agente de reticulación.

El componente de anclaje puede comprender al menos dos grupos isocianato de manera que pueden reaccionar con el componente o componentes reactivos de isocianato. En la presente realización, el componente de anclaje puede ser el componente principal de poliisocianato. No obstante, preferentemente, el componente de anclaje se usa en combinación con uno o más componentes de poliisocianato adicionales.

En otra realización, el componente de anclaje comprende al menos dos átomos de hidrógeno reactivo de isocianato que se dejan reaccionar con dicho componente de poliisocianato durante el proceso de curado, siendo preferentemente los átomos de hidrógeno reactivo de isocianato parte de un grupo hidroxilo, un grupo amina o un grupo tiol.

50 En la presente realización, el componente de anclaje puede ser el componente principal reactivo de isocianato, en particular un componente de poliol de peso molecular relativamente elevado que comprende varios grupos de anclaje. Además del componente de poliisocianato y del componente de anclaje, no obstante, preferentemente la mezcla de reacción de poliuretano comprende al menos otro componente (componente de poliol), que es reactivo frente a dicho componente de poliisocianato y que comprende al menos dos átomos de hidrógeno reactivo de isocianato.

El componente de anclaje de acuerdo con la invención puede ser un alcohol que contiene un alquino terminal que presenta al menos dos átomos de hidrógeno reactivo de isocianato. En el alcohol propargílico disponible comercialmente, existe únicamente un átomo de hidrógeno reactivo de isocianato, de manera que la reacción del presente átomo de hidrógeno con el componente de poliisocianato de la mezcla de reacción de poliuretano conducirá a la terminación de cadena y a la formación de materiales de poliuretano de bajo peso molecular.

Además, cabe esperar que, con dicho tipo de componente de anclaje, únicamente se pueda introducir un número limitado de grupos de anclaje para minimizar el efecto sobre las propiedades mecánicas del poliuretano.

Para evitar estos inconvenientes, el componente de anclaje de acuerdo con la invención contiene dos grupos reactivos por medio de los cuales se puede unir covalentemente a la cadena principal de poliuretano. Por ejemplo, puede contener dos átomos de hidrógeno reactivo de isocianato o dos funciones de isocianato. De esta forma, el componente de anclaje actúa como un expansor de cadena durante la reacción de polimerización de poliuretano de manera que se puedan incorporar más grupos de anclaje en el material polimérico sin que ello afecte a sus propiedades mecánicas. Ejemplos típicos son N-propargildietanolamina, 2,2-di(prop-2-inil)propan-1,3-diol (DPPD), 1-(propargiloxi)bencen-3,5-metanol (PBM), N-propargildipropanol-amina, 2-propargil propan-1,3-diol, (2-metil-2-propargil)propan-1,3-diol. El componente de anclaje puede además contener más de un grupo de anclaje de manera que, de este modo, también se pueda unir covalentemente una cantidad más grande del componente funcional al material polimérico. Un ejemplo de un componente de anclaje que presenta dos grupos de anclaje es 2,2-di(prop-2-inil)propan-1,3-diol (DPPD).

La cantidad de grupos alquino en el material polimérico depende de la cantidad usada de componente de anclaje que contiene alquino y de su contenido de alquino. Preferentemente, el contenido de grupo alquino del material polimérico es mayor que 0,1% en peso (basado en un peso molecular de grupo alquino de 25).

En el método de la presente invención, se usa el material de poliuretano obtenido para producir un material de poliuretano funcionalizado, que permite unir covalentemente al menos un componente funcional, que comprende un grupo azida, a dicho material por medio de una reacción de ciclo-adición 1,3-dipolar de Huisgen entre el grupo de anclaje de alquino terminal del componente de anclaje y dicho grupo azida.

Debido al hecho de que el componente de anclaje contiene grupos reactivos, por medio de los cuales se une covalentemente a la cadena principal de poliuretano durante su proceso de polimerización, y debido a que además contiene un grupo de anclaje que no es reactivo frente a la mezcla reactiva de poliuretano, el presente grupo de anclaje se encuentra disponible de manera exclusiva para unirse covalentemente a un componente funcional en una reacción de pos-polimerización (es decir, que tiene lugar después del proceso de polimerización de poliuretano), de manera que no existe interferencia del proceso de polimerización de poliuretano por medio del componente funcional. Tampoco existen problemas relacionados con la compatibilidad del componente funcional con la mezcla reactiva de poliuretano. Escogiendo un componente funcional con actividad específica, por ejemplo un agente terapéutico, un agente desinfectante, un material de intercambio iónico, el material de poliuretano producido ha obtenido una funcionalidad específica, que lo convierte en apropiado para una amplia clase de aplicaciones específicas. Dicho material es denominado en lo sucesivo como material de poliuretano funcionalizado. Debido al hecho de que el componente funcional se encuentra unido covalentemente a la cadena principal de poliuretano, el material de poliuretano funcionalizado obtenido mantendrá su funcionalidad específica, debido que no existirán problemas de lixiviado del componente funcional.

Además de las presentes ventajas, la principal ventaja del nuevo método es que permite unir un componente funcional a un material de poliuretano por medio de una reacción de química de incorporación inmediata. El grupo de anclaje de alquino terminal y el grupo azida del componente funcional reaccionan uno con el otro por medio de ciclo-adición 1,3-dipolar, que es conocida como ciclo-adición de Huisgen. La presente reacción de ciclo-adición se puede llevar a cabo sin catalizador (es decir, proceso puramente térmico), pero preferentemente se usa un catalizador para aumentar la velocidad de reacción a bajas temperaturas. Se pueden usar diferentes catalizadores tales como Ru, Pd, Pt y Ni. No obstante, el catalizador preferido es Cu(I), o una combinación de Cu(0) y Cu(II). La ciclo-adición de Huisgen catalizada (preferentemente catalizada con Cu(I)) de alquinos y azidas para formar 1,2,3-triazoles es una reacción química que tiene lugar de forma rápida, con elevada selectividad, con elevado rendimiento, es sencilla de llevar a cabo y por tanto presentada como reacción ejemplar de "incorporación inmediata".

En otra realización, que no está de acuerdo con la presente invención, el grupo de anclaje contiene un grupo insaturado reactivo apropiado para unirse al componente funcional por medio de una reacción de ciclo-adición de Diels-Alder. En la presente realización, preferentemente el grupo de anclaje contiene un dieno o un dienófilo. Con el fin de permitir la reacción del grupo de anclaje con el componente funcional por medio de una reacción de ciclo-adición de Diels-Alder, el grupo de anclaje y el componente funcional deberían contener de manera complementaria un dieno y un dienófilo. De manera complementaria significa que si el grupo de anclaje contiene un dieno, el componente funcional con el que reacciona debe contener un dienófilo y viceversa.

En una realización preferida, el material de poliuretano preferido permite unir al menos dos componentes funcionales diferentes a dicho material por medio de una reacción de química de incorporación inmediata. Estos componentes funcionales pueden unirse al grupo de anclaje del material de poliuretano por medio de una reacción de ciclo-adición de Huisgen, o de manera adicional por medio de una reacción de Diels-Alder. Por ejemplo, debido a que el material de poliuretano es producido en el método de la presente invención con un componente de anclaje que presenta un grupo de anclaje que contiene un grupo alquino terminal, el presente material se puede hacer reaccionar en una primera etapa con un primer componente funcional que contiene azida por medio de reacción de ciclo-adición de Huisgen. Posteriormente, los grupos alquino que no han reaccionado se hacen reaccionar, en una etapa posterior, con un segundo componente funcional que contiene azida por medio de la misma reacción. En otra realización, el

componente de anclaje puede contener dos grupos de anclaje diferentes, en particular el grupo alquino y además un grupo dieno. Por otra parte, también es posible usar dos componentes de anclaje diferentes, concretamente el primer grupo de anclaje que contiene el grupo alquino y un segundo componente de anclaje que contiene un grupo dieno, de manera que sea posible controlar el número de grupos de anclaje de alquino del polímero de manera independiente del número de grupos de anclaje de dieno. En primer lugar, se puede hacer reaccionar el material de poliuretano producido con estos dos componentes de anclaje con un primer componente funcional que tiene un grupo azida, por medio de 1,3-ciclo-adición de Huisgen, y a continuación se puede hacer reaccionar con un segundo componente funcional que tiene un grupo dienófilo por medio de ciclo-adición de Diels-Alder o viceversa. En otra realización, el primer y el segundo componentes se pueden unir de forma simultánea al material de poliuretano.

El material de poliuretano puede ser un material celular, en particular un material de espuma. Se puede preparar de diferentes formas, tal como de acuerdo con tecnologías de preparación de espuma de una etapa o de pre-polímero o de semi-prepolímero, que resultan bien conocidas por el experto. Además del poliisocianato y de los componentes reactivos de isocianato, se añade un agente de soplado, tal como un agente de soplado físico o un agente de soplado químico tal como agua, o una combinación de ambos. Dependiendo de la cantidad de agente de soplado, las propiedades celulares y además la densidad del material de poliuretano obtenido variarán, entre un material celular de baja densidad (densidad menor que 25 kg/m^3) y un material celular de elevada densidad (densidad menor que 400 kg/m^3). Cuando no se usan considerablemente agentes de soplado, se obtiene un material micro-celular o no celular con una densidad mayor o igual que 400 kg/m^3 . Normalmente, se añaden agentes auxiliares, tales como catalizadores, agentes de apertura de célula, tensioactivos, sustancias de relleno, colorantes... Una selección apropiada de todos estos componentes así como también de la tecnología de preparación de poliuretano permitirá escoger las propiedades deseadas del material de poliuretano obtenido.

Poliisocianatos apropiados incluyen, pero sin limitarse a, poliisocianato aromáticos (que por ejemplo se encuentran fácilmente disponibles a escala industrial tales como TDI, MDI), poliisocianatos modificados, poliisocianatos alifáticos tales como IPDI y HMDI. También es posible usar pre-polímeros de los isocianatos anteriormente mencionados. Los pre-polímeros se preparan por medio de polimerización de uno o más poliisocianatos con uno o más compuestos orgánicos que presentan al menos un átomo de hidrógeno reactivo de isocianato, tal como un poliol. Estos pre-polímeros contienen grupos NCO libres que, cuando se añade el pre-polímero a los componentes reactivos de isocianato, participará en la reacción de polimerización posterior.

Preferentemente, componentes apropiados como componentes reactivos de isocianato son polioles, por ejemplo poli(polioles de éter) o poli(polioles de éster) o sus mezclas, en los cuales preferentemente el poliol contiene una media de al menos dos grupos hidroxilo por molécula. El componente reactivo de isocianato también puede ser un pre-polímero preparado por medio de polimerización de uno o más componentes reactivos de isocianato con uno o más componentes de isocianato que presentan al menos un grupo isocianato. Estos pre-polímeros contienen grupos reactivos de isocianato libre que, cuando el pre-polímero se añade al componente de isocianato o a los componentes, participará en la reacción de polimerización posterior.

Se pueden usar catalizadores que resultan conocidos y son convencionales en la química de poliuretano, de acuerdo con la presente invención.

En una realización de la invención, el material de poliuretano obtenido es un material sólido y más particularmente un material de espuma. Dependiendo de la aplicación de la espuma de poliuretano funcionalizado, tal como absorción de metales pesados de agua contaminada, puede resultar deseable que el material de espuma de poliuretano producido sea capaz de reaccionar a través de su matriz completa con el componente funcional, de manera que su carga sea máxima. Con esta finalidad, preferentemente el material de espuma de poliuretano se somete a apertura de célula con el fin de mejorar la disponibilidad de los grupos de anclaje para reaccionar con los componentes funcionales. Como resulta conocido por el experto, se pueden obtener espumas de poliuretano sometidas a tratamiento de apertura de célula por medio del equilibrio apropiado de amina/catalizador de estaño, y mediante el uso de agentes de apertura de célula. Se pueden obtener espumas de poliuretano sometidas a apertura de célula con 100% de apertura por medio de un proceso de reticulación, en el que considerablemente todas las ventanas celulares se destruyen por medio de un método térmico, mecánico o químico. La disponibilidad de los grupos de anclaje para los componentes funcionales se determinará de manera adicional por medio de la superficie específica de la espuma (m^2/g espuma). La reducción del tamaño celular dará lugar a una mayor superficie específica, y así a una mayor disponibilidad de los grupos de anclaje, permitiendo la unión de más componentes funcionales a la espuma de poliuretano. Las características del material de espuma tal como tamaño celular y densidad se escogen como función de la aplicación final de la espuma producida de poliuretano funcionalizado. En la práctica, el tamaño celular de las espumas de poliuretano puede variar entre 400μ y 7000μ (determinado de acuerdo con el método de Visiocell como se describe en el documento WO 2007/031517), aunque se pueden obtener tamaños celulares por debajo de 100μ por medio del uso de tecnologías específicas. Dado que la reacción del grupo de anclaje con el componente funcional de acuerdo con la reacción de incorporación inmediata descrita se lleva a cabo preferentemente en un medio acuoso, preferentemente el material de espuma de poliuretano es una espuma hidrófila. Las espumas de poliuretano hidrófilas permitirán que el medio acuoso, en el que se disuelve o se dispersa el componente funcional, penetre más fácilmente en el interior de la matriz de espuma, de manera que se puedan unir más componentes funcionales a la espuma de poliuretano o que se pueda obtener una distribución más

uniforme del componente funcional en la matriz de espuma. Además, para determinadas aplicaciones tales como vendajes de heridas, filtración o purificación de agua, etc., las espumas hidrófilas también son más eficaces.

Uno de los métodos para preparar espumas de poliuretano hidrófilas es el proceso de "pre-polímero", en el que se mezcla un pre-polímero de polioxietilenglicol con terminación de isocianato y se hace reaccionar con agua. Estos pre-polímeros tienen una funcionalidad media de isocianato definida mayor que 2, y pueden presentar terminación de isocianato aromático, tal como diisocianato de metileno difenilo (MDI) o diisocianato de tolueno (TDI), o con isocianatos alifáticos tales como diisocianato de isoforona (IPDI) o diisocianato de hexametileno (HMDI). El polioliol usado para la preparación del presente pre-polímero tendrá al menos 50% de unidades de oxietileno (EO). La reacción del presente pre-polímero con un componente acuoso, preferentemente agua, para producir una espuma de poliuretano, tiene lugar de forma convencional y conocida en la técnica. Se pueden añadir tensioactivos líquidos a la mezcla de reacción con el fin de mejorar la naturaleza hidrófila de la espuma producida.

Dichas espumas de poliuretano hidrófilo funcionalizado serán particularmente apropiadas para los procesos de filtración activa, en los que el componente funcional es por ejemplo un agente quelante, capaz de absorber metales pesados o colorantes en aguas residuales industriales. Otra aplicación de dicha espuma de poliuretano funcionalizado es la protección de heridas, en el que el componente funcional es por ejemplo un agente activo desde el punto de vista anti-microbiano. Ejemplos de espumas de poliuretano hidrófilas que incluyen dicho agente activo desde el punto de vista anti-microbiano se describen en el documento EP-A-1 493 452. En estos ejemplos conocidos, el agente activo desde el punto de vista anti-microbiano se une directamente, por medio de enlace covalente, al material de poliuretano hidrófilo durante su polimerización. No obstante, en el método de acuerdo con la presente invención, en primer lugar se dejar reaccionar un componente de anclaje que presenta al menos dos grupos funcionales que pueden reaccionar con los grupos isocianato del pre-polímero, durante la reacción de polimerización con el pre-polímero o, de manera alternativa o adicional, se hace uso de un pre-polímero que ya presenta uno o más grupos de anclaje. Para producir dicho pre-polímero que presenta uno o más grupos de anclaje, por ejemplo el polioxietilenglicol puede ser sometido a terminación con un componente de anclaje que tiene dos grupos isocianato. Por otra parte, también se pueden proporcionar los grupos de anclaje por medio del componente de polioliol (p. ej. el polioxietilenglicol), por ejemplo mediante el uso de una molécula de iniciador que contiene alquino, para producir el poli(polioliol de éter) o mediante el uso de un componente de anclaje por separado que tiene uno o más grupos reactivos de isocianato.

En otra realización, el material de poliuretano obtenido también es un material sólido, más particularmente un material no celular o microcelular de elevada densidad con una densidad $> 400 \text{ kg/m}^3$. Por ejemplo, las formulaciones para producir dichos materiales se describen en los documentos EP 0929586B1 y EP 0379246B1. Los materiales de poliuretano producidos de acuerdo con las presentes patentes se usan principalmente en la industria de automoción, por ejemplo para el encapsulado de ventanas pero especialmente también para las partes de revestimiento interior tales como salpicaderos, consolas, compartimentos para guantes, revestimiento para puertas, etc. Para las presentes aplicaciones, los requisitos exigidos a estos materiales de poliuretano se han vuelto cada vez más estrictos, especialmente los relativos a las características superficiales, tales como sensación al tacto, sensibilidad frente a la suciedad, resistencia a la abrasión, color, estabilidad frente a la luz... De acuerdo con el método de la invención, se añade un componente de anclaje que contiene alquino a la formulación para preparar el elastómero de poliuretano. Con el fin de obtener las características superficiales deseadas del elastómero, se puede tratar de manera adicional el elastómero de poliuretano con una disolución acuosa que contiene Cu(I) de un derivado de azida de un componente funcional, tal como un compuesto fluoroquímico.

El uso de los compuestos fluoroquímicos para mejorar las características superficiales tales como repelencia de la suciedad resulta bien conocido y se describe por ejemplo en el documento de Estados Unidos 4.468.527. Los derivados de azida se preparan de forma sencilla por medio de reacciones de sustitución nucleófilas (V. *Coessens, Y. Nakagawa, K. Matyjaszewski, Polym. Bull. 1998, 40 135*).

Debido al carácter no celular o micro-celular del elastómero, únicamente los grupos de anclaje de alquino terminal disponibles en su superficie reaccionarán con el componente funcional (en el este caso el compuesto fluoroquímico), de manera que el componente funcional se una exclusivamente a la superficie del elastómero. En función de las características superficiales deseadas del elastómero, se escoge de manera específica el componente funcional apropiado con el fin de que reaccione con el elastómero de poliuretano que contiene el componente de anclaje "universal".

De manera sorprendente, se ha encontrado que los componentes de anclaje que contienen alquino mejoran la estabilidad térmica de los materiales poliméricos obtenidos. El análisis termo-gravimétrico de los materiales poliméricos que contienen alquino mostró un residuo de hasta 20% en peso tras el calentamiento a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que los materiales poliméricos de blanco (no contienen alquino) mostraron un residuo únicamente $< 2\%$. Con el fin de aprovechar la ventaja de este efecto beneficioso, preferentemente no se hacen reaccionar todas las funciones alquino presentes con el componente funcional. Esto se puede hacer en varios días, por ejemplo, mediante el uso de un exceso de funciones de alquino frente a los grupos azida de los componentes funcionales, o mediante la reducción de la accesibilidad de las funciones alquino frente a la reacción con los grupos azida de los componentes funcionales.

En las realizaciones descritas anteriormente, el material polimérico es un material sólido. Para funcionalizar el presente material, se pone en contacto con el componente funcional que se encuentra en forma de fluido. El componente funcional puede estar en forma gaseosa pero, preferentemente, se encuentra en forma líquida. En particular, el componente funcional puede ser un líquido o se puede disolver o dispersar (suspender o emulsionar) en un líquido. Se puede impregnar el material polimérico (bien de manera superficial o también de manera profunda) con este componente funcional líquido, en particular por medio de inmersión, pulverización o mediante impregnación por contacto (por ejemplo mediante cepillado o estampación).

No obstante, el material polimérico también se puede encontrar en forma líquida o en forma de gel, puede estar en particular en forma líquida o también se pueden disolver o dispersar en un medio líquido, por ejemplo en un disolvente. En este caso, el componente funcional se puede mezclar de manera sencilla con el material polimérico con el fin de funcionalizar el material polimérico.

El material polimérico no necesita ser curado por completo antes de ser funcionalizado. En una realización preferida de la invención, el material polimérico puede ser un pre-polímero que todavía contiene grupos reactivos isocianato o isocianato libres que pueden participar en una reacción de polimerización adicional (en particular un isocianato o un pre-polímero de polioli, incluyendo los denominados cuasi-prepolímeros). Dicho pre-polímero, cuando los grupos de anclaje han sido proporcionados por medio de incorporación de un componente de anclaje en el mismo como se ha descrito anteriormente, se puede funcionalizar por medio de unión de al menos un componente funcional al mismo, antes de la polimerización posterior o del proceso de curado. Una ventaja de la presente realización es que debido a que el pre-polímero se encuentra en forma líquida, se puede funcionalizar de manera sencilla y considerablemente uniforme con el componente funcional. Además, se pueden obtener de manera sencilla cargas más elevadas (con grupos funcionales). Así, el material polimérico final puede ser impregnado, aunque no necesariamente tiene que ser impregnado, usando dicho pre-polímero funcionalizado, pudiéndose proporcionar grupos de anclaje adicionales durante el proceso de curado posterior, permitiendo que el presente pre-polímero reaccione con otro componente de anclaje de la misma forma que se ha descrito anteriormente.

Con el fin de aprovechar las ventajas de la presente invención, el prepolímero funcionalizado es un polímero que comprende en particular, preferentemente, una media (media numérica) de al menos dos, preferentemente al menos cinco enlaces de urea o de uretano. Antes de ser funcionalizado, preferentemente el pre-polímero presenta un peso molecular más elevado que 500, y más preferentemente mayor que 1000 gramos por mol. Preferentemente, el pre-polímero no funcionalizado contiene al menos dos, más preferentemente al menos cinco grupos de anclaje.

Ejemplos.

Síntesis de poliuretanos lineales

Ejemplo 1.

Se introdujeron 1 equivalente de diisocianato de hexametileno, 1 equivalente de diol aromático funcionalizado con mono alquino, concretamente 1-(propargiloxi)bencen-3,5-metanol (PBM) o una mezcla predeterminada de PBM y 1,4-butanodiol (BDO) y EtOAc recién destilado en un matraz de fondo redondo. Se desgasificó la mezcla por medio de borboteo de nitrógeno durante 15 min y se calentó a 50 °C en un baño de aceite pre-calentado. Posteriormente, se añadió el catalizador de estaño, dilaurato de dibutilestaño (aproximadamente 20-30 μ L) y se dejó la reacción en agitación bajo atmósfera inerte durante 2 h. Durante su formación, PU precipitó de forma lenta en el medio y posteriormente se filtró el polímero obtenido y se lavó ampliamente con EtOAc y acetona para retirar todos los compuestos y el catalizador. Se secó el material sintetizado a vacío durante la noche antes de las caracterizaciones adicionales tales como GPC o RMN.

Tabla 1. Síntesis de PUs lineales que comienza a partir de HDI y bloques de formación de BPM y/o BDO.

Entrada	Referencia ^{a)}	Composición (% en moles) ^{b)}	Mn ^{c)}	PDI ^{c)}
		PBM/BDO/HDI	(g/mol)	
1	PU-PBM-50	50,0/0/50,0	9600	1,57
2	PU-PBM-25	25,0/25,0/50,0	14700	2,58
3	PU-PBM-8	8,0/42,0/50,0	6000 ^{d)}	_ ^{d)}
4	PU-PBM-0	0/50,0/50,0	_ ^{e)}	_ ^{e)}

^{a)} indicó valores en los nombres de referencia relacionados con la cantidad de PBM incorporada en % en moles.

^{b)} composición final determinada por medio de RMN¹H en DMSO-*d*₆.

^{c)} peso molecular medio expresado en número (Mn) y polidispersidad (PDI) determinados por medio de GPC calibrado con estándares de PMMA. Disolvente: DMA + 0,42 g/L de LiBr.

^{d)} la traza resultante se encuentra fuera de la ventana de calibración y únicamente se pudo determinar el peso pico (Mp).

5 ^{e)} no soluble en el disolvente GPC

Ejemplo 2.

10 Se introdujeron 1 equivalente de diisocianato de hexametileno, 1 equivalente de un diol alifático funcionalizado con un di alquino, concretamente 2,2-di(prop-2-inil)propan-1,3-diol (DPPD) o una mezcla pre-determinada de DPPD y BDO y EtOAc recién destilado en un matraz de fondo redondo. Se desgasificó la mezcla por medio del borboteo de nitrógeno durante 15 minutos y se calentó a 50 °C en un baño de aceite pre-calentado. Posteriormente, se añadió el catalizador de estaño (aproximadamente 20-30 µL) y se dejó la reacción en agitación bajo atmósfera inerte durante 2 h. Durante su formación, PU precipita de forma lenta en el medio y el polímero obtenido se filtró posteriormente y se lavó ampliamente con EtOAc y acetona para retirar todos los compuestos que no habían reaccionado y el catalizador. Se secó el material sintetizado a vacío durante la noche antes de la caracterización posterior tal como GPC o RMN.

Tabla 2. Síntesis de PUs lineales que comienza a partir de HDI y bloques de formación de DPPD y/o BDO.

Entrada	Referencia	Composición (% en moles) ^{a)}	Mn ^{b)}	PDI ^{b)}
		DPPD/BDO/HDI	(g/mol)	
1	PU-DPPD-50	50,0/0/50,0	4800	2,66
2	PU-DPPD-15	15,0/35,0/50,0	8800	1,86
3	PU-DPPD-0	0/50,0/50,0	^{c)}	^{c)}

^{a)} composición final determinada por medio de RMN¹H en DMSO-*d*₆.

^{b)} determinado por GPC calibrado con estándares de PMMA. Disolvente: DMA + 0,42 g/L de LiBr.

20 ^{c)} no soluble en disolventes de GPC.

Reacción de incorporación inmediata sobre poliuretanos basados en alquino lineal

25 En los Ejemplos 3 a 13, se caracterizaron todos los poliuretanos lineales resultantes por medio de RMN¹H (usando DMSO-*d*₆ como disolvente) y el pico atribuido al protón del alquino desapareció por completo y apareció un nuevo pico procedente del anillo de protón del triazol dentro del intervalo de 7,5-8,5 ppm, probando el éxito de las reacciones mencionadas.

Ejemplo 3.

30 En un matraz de fondo redondo, se introdujo el PU lineal funcionalizado (1 equivalente de funciones de alquino) con alquino con bencil azida (2 equivalentes), DMSO y el catalizador de cobre basado en CuBr y PMDETA (0,1 equivalentes cada uno de acuerdo con el contenido de alquino). Se dejó agitar la reacción bajo atmósfera de nitrógeno a 50 °C durante la noche. Se precipitó el material resultante en éter dietílico y se secó a vacío durante la noche antes de las caracterizaciones posteriores. El análisis de RMN reveló la formación cuantitativa del anillo 1,2,3-triazol, indicando que la reacción de incorporación inmediata transcurrió con éxito.

Ejemplo 4.

35 Igual que en el Ejemplo 3, exceptuando que se usó N-2-(azodioetil)ftalimida en lugar de bencil azida.

Ejemplo 5.

Igual que en el Ejemplo 3, exceptuando que se usó 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-tridecafluoro-8-azidooctano en lugar de usar bencil azida.

Ejemplo 6.

Igual que en el Ejemplo 3, exceptuando que se usó 1,1,1,2,2,3,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-heptadecafluoro-10-azidododecano en lugar de usar bencil azida.

Ejemplo 7.

- 5 Igual que en el Ejemplo 3, exceptuando que se usó Zonyl-FSO-100® funcionalizado terminalmente con azido en lugar de usar bencil azida.

Ejemplo 8

- 10 Igual que en los Ejemplos 3 a 7, exceptuando que se usaron sulfato de cobre (II) pentahidratado y sal de sodio de ácido L(+)-ascórbico (también denominada ascorbato de sodio) como catalizador de cobre en lugar del uso de CuBr/PMDETA.

Ejemplo 9.

- 15 Se disolvió la PU-PBM-50 funcionalizada con ftalimida (Ejemplo 4, 1 eq.) en DMF en un matraz de fondo redondo. Se añadió lentamente una disolución de hidrazina monohidratada en DMF a la mezcla de reacción. Posteriormente, se fijó la temperatura en 70 °C durante 4 h. Se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se precipitó PU para dar lugar a éter dietílico. Se filtró y se secó a vacío el polímero con funcionalidad amino antes de las caracterizaciones tales como RMN, GPC, DSC y FT-IR.

Ejemplo 10.

Igual que en el Ejemplo 9, exceptuando que se usó PU-PBM-25 en lugar de PU-PBM-50.

Ejemplo 11.

- 20 Igual que en el Ejemplo 9, exceptuando que se usó PU-PBM-8 en lugar de PU-PBM-50.

Ejemplo 12.

Igual que en el Ejemplo 9, exceptuando que se usó PU-DPPD-50 en lugar de PU-PBM-50.

Ejemplo 13.

Igual que en el Ejemplo 9, exceptuando que se usó PU-DPPD-15 en lugar de PU-PBM-50.

25

Síntesis de espumas de poliuretano

Ejemplo 14 (Tabla 3, ref. 3 y 4):

Se prepararon todas las espumas de PU sintetizadas con un tamaño de 10 x 10 x 10 cm y se calculó la formulación sobre la base de una densidad de aproximadamente 45,4 kg/m³.

- 30 En una fórmula, se mezclaron dos polioles diferentes (Lupranol VP9349 y Lupranol 2084) con el monoalquín diol sólido (PBM). Se garantizó la disolución completa por medio de calentamiento de la mezcla en un horno a 80 °C hasta que se obtuvo una mezcla líquida homogénea. Posteriormente, se añadieron los otros componentes tales como tensioactivo Niox L620, agua y Dabco 33LV. Tras la premezcla, se añadió catalizador de estaño SO (octoato estannoso) a la mezcla, se mezcló durante un período corto y finalmente, se introdujo inmediatamente TDI para la reacción de formación de espuma. Una vez que el fenómeno de formación de espuma hubo concluido, se curó la espuma PU en el horno durante 15 minutos. En la Tabla 3 se presentan las diferentes formulaciones usadas en el procesado de la espuma.

Ejemplo 15 (Tabla 3, ref. 2, 5, 6, 7):

- 40 Se prepararon todas las espumas PU sintetizadas con un tamaño de 10 x 10 x 10 cm y se calculó la formulación sobre la base de una densidad de aproximadamente 45,4 kg/m³.

- 45 En una fórmula, se mezclaron dos polioles diferentes (Lupranol VP9349 y Lupranol 2084) con el dialquín diol sólido (DPPD). Se garantizó la disolución completa por medio de calentamiento de la mezcla en un horno a 80 °C hasta que se obtuvo una mezcla líquida homogénea. Posteriormente, se añadieron los otros componentes tales como tensioactivo Niox L620, agua y Dabco 33LV. Tras la premezcla, se añade catalizador de estaño SO a la mezcla, se mezcla durante un período corto y finalmente, se introduce inmediatamente TDI para la reacción de formación de espuma. Una vez que el fenómeno de formación de espuma hubo concluido, se curó la espuma PU en el horno durante 15 minutos. En la Tabla 3 se presentan las diferentes formulaciones usadas en el procesado de la espuma.

Tabla 3. Composiciones de cada formulación de espumas de PU.

Ref.	Lupranol VP9349 (g)	Lupranol 2084 (g)	Niax L620 (g)	Diol usado/cantidad (g)	Carga ^{a)} (mmol/g)
1	28,0	12,0	0,48	Blanco / 0	0
2	28,0	12,0	0,48	DPPD / 2,0	0,45
3	28,0	12,0	0,48	PBM / 2,0	0,176
4	28,0	12,0	0,48	PBM / 4,0	0,326
5	28,0	12,0	0,96	DPPD / 2,0	0,444
6	20,0	20,0	0,48	DPPD / 2,0	0,447
7	20,0	20,0	0,48	DPPD / 4,0	0,811

Se añadieron 0,16 g de Dabco 33 LV y 0,05 g de SO en cada formulación.

^{a)} Cargas teóricas de alquino en los materiales

- 5 Con cada una de las formulaciones indicadas en la Tabla 3 se pudieron conseguir las mismas propiedades de espuma y apenas se apreció el efecto de los alquino dioles sobre la aptitud de procesado, la reactividad y las propiedades físicas. También se pudieron mantener la permeabilidad al aire y la estructura de espuma por medio de un control apropiado del proceso de espuma.

Reacción de incorporación inmediata sobre espumas de poliuretano basadas en alquino

- 10 En los Ejemplos 16 a 22, se siguió la desaparición de los compuestos de azida por medio de Cromatografía de Gases (GC).

Ejemplo 16.

- 15 Se introdujeron la espuma de poliuretano funcionalizada con alquino (Referencia 7, Tabla 3, 1 equivalente de funciones de alquino) con bencil azida (2 equivalentes), acetona y catalizador de cobre basado en CuBr y PMDETA (0,1 equivalentes cada uno de acuerdo con el contenido de alquino) en un matraz de fondo redondo. Se dejó la reacción en agitación bajo atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente durante 24 horas. Se lavó el material resultante modificado con agua y acetona y se secó a vacío durante la noche antes de las caracterizaciones posteriores. Se siguió la conversión de la reacción por medio de Cromatografía de Gases (GC).

Ejemplo 17.

- 20 Igual que en el Ejemplo 16, exceptuando que se usó una mezcla de acetona y agua (proporción en volumen 1/1) en lugar de acetona pura y también sulfato de cobre (II) pentahidratado y sal de sodio de ácido L(+)-ascórbico (también denominada ascorbato de sodio) como catalizador de cobre en lugar de CuBr/PMDETA.

Ejemplo 18.

Igual que en los Ejemplos 16 y 17, exceptuando que se usó N-2(azidoetil)ftalimida en lugar de bencil azida.

- 25 Ejemplo 19.

Igual que en los Ejemplos 16 y 17, exceptuando que se usó 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-tridecafluoro-8-acidoacetona en lugar de bencil azida.

Ejemplo 20.

- 30 Igual que en los Ejemplos 16 y 17, exceptuando que se usó Zonil-FSO-100® funcionalizado terminalmente con azido que tiene la fórmula $F_3C(CF_2)_x(CH_2CH_2)_yCH_2CH_2N_3$ en lugar de bencil azida.

Ejemplo 21.

Igual que en los Ejemplos 16 y 17, exceptuando que se usó el compuesto fluorescente llamado tetrametilrodamina-5-carbonil azida en lugar de bencil azida. Usando microscopia confocal, se pudo registrar la fluorescencia emitida mostrando el éxito de las reacciones con las espumas resultantes.

Ejemplo 22.

Igual que en los Ejemplo 16 y 17, exceptuando que se usó el compuesto fluorogénico llamado 4-azido-N-etil-1,8-naftalimida en lugar de bencil azida. Usando microscopia confocal, se pudo registrar la fluorescencia emitida mostrando el éxito de las reacciones con las espumas resultantes.

5

Síntesis de películas de poliuretano

Ejemplo 23 (Tabla 4, ref. 1):

Se prepararon todas las películas de PU sintetizadas usando un proceso de dos etapas.

10 En primer lugar, en una fórmula se sintetizó un NCO-pre-polímero por medio de mezcla de diisocianato de tolueno (TDI) y el dialquin diol sólido 2,2-di(prop-2-inil)propan-1,3-diol (DPPD). Se fijó la temperatura en 100 °C. En una segunda etapa, se mezclaron DPPD y poli(etilenglicol) (peso molecular de 600, PEG600) a 80 °C y se enfrió seguido de la adición de NCO-pre-polímero sintetizado previamente y neodecanoato de bismuto (catalizador de metal) para comenzar la reacción. Se vertió de forma rápida la mezcla de reacción en otro recipiente de vidrio y se curó más la película de PU a 80 °C para completar la reacción.

15 Ejemplo 24 (Tabla 4, ref. 2):

Igual que en el Ejemplo 23, exceptuando que se usaron poli(propilenglicol) (peso molecular de 2000, PPG2000), trimetilolpropano (TMP) y butanodiol (BDO) en lugar de PEG600.

Ejemplo 25 (Tabla 4, ref. 3):

Igual que en el Ejemplo 23, exceptuando que se usó PPG2000 y butanodiol en lugar de PEG600.

20 Ejemplo 26 (Tabla 4, ref. 4, 5):

Igual que en el Ejemplo 23, exceptuando que se usó 41WB01 en lugar de PEG600.

Ejemplo 27 (Tabla 4, ref. 6):

Se prepararon todas las películas de PU sintetizadas usando un proceso de dos etapas.

25 En primer lugar, se sintetizó un NCO-pre-polímero por medio de mezcla de TDI y el dialquil diol sólido (PBM). Se fijó la temperatura en 100 °C. En una segunda etapa, se mezclaron PBM, PPG2000, TMP y BDO a 80 °C y se enfriaron seguido de la adición de NCO-pre-polímero sintetizado previamente y neodecanoato de bismuto (catalizador de metal) para comenzar la reacción. Se vertió de forma rápida la mezcla de reacción en otro recipiente de vidrio y se curó más la película de PU a 80 °C para completar la reacción.

Ejemplo 28 (Tabla 4, ejemplo 7):

30 Igual que en el Ejemplo 27, exceptuando que no se usó TMP en la presente formulación.

Tabla 4. Composiciones de cada formulación de las películas de PU

Ej.	DPPD (g)	PBM (g)	PEG 600 (g)	PPG 2000 (g)	Desmophen 41WB01 (g)	TMP (g)	BDO (g)	TDI (g)
1	31,0	-	25,9	-	-	-	-	43,1
2	15,9	-	-	47,7	-	1,6	3,1	31,8
3	18,2	-	-	36,5	-	-	7,1	38,1
4	17,6	-	-	-	57,1	-	-	25,3
5	24,9	-	-	-	43,3	-	-	31,7
6	-	22,8	-	40,7	-	1,6	2,4	32,5
7	-	30,1	-	21,5	-	-	6,5	41,9

PEG 600: polietilenglicol (funcionalidad OH de 2, peso molecular de 600 g/mol), PPG 2000: polipropilenglicol

(funcionalidad de OH de 2, peso molecular de 2000 g/mol), TMP: trimetilolpropano, BDO: butano-1,4-diol, TDI: diisocianato de tolueno.

Reacción de incorporación inmediata sobre películas de poliuretano basadas en alquino

5 Ejemplo 29.

10 En un matraz de fondo redondo, se introdujeron la película de poliuretano funcionalizada con alquino (Ejemplos 2, 4, 5, 6, Tabla 4, 1 equivalente de funciones de alquino) con 4-azido-N-etil-1,8-naftalimida (1 equivalente), disolventes (acetona/agua en proporción 3/1) y el catalizador de cobre basado en sulfato de cobre pentahidratado y sal de sodio de ácido L(+)-ascórbico (también denominada ascorbato de sodio). Se dejó la reacción en agitación bajo atmósfera de aire a temperatura ambiente durante 24 horas. Se lavó el material modificado resultante con agua y acetona y se secó a vacío durante la noche antes de las caracterizaciones posteriores tales como mediciones de ángulo de contacto o microscopia confocal.

Ejemplo 30.

15 Igual que en el Ejemplo 29, exceptuando que se usó Zonyl-FSO-100® con funcionalidad terminal azido en lugar de 4-azido-N-etil-1,8-naftalimida.

Ejemplo 31.

Igual que en el Ejemplo 29, exceptuando que se usó 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-tridecafluoro-8-azidooctano en lugar de 4-azido-N-etil-1,8-naftalimida.

Ejemplo 32.

20 Igual que en el Ejemplo 31, exceptuando que se usaron diferentes equivalentes de 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-tridecafluoro-8-azidooctano de 0,1 a 0,9 en lugar de 1.

Ejemplo 33.

Igual que en el Ejemplo 29, exceptuando que se usó 3-azidopropanol en lugar de 4-azido-N-etil-1,8-naftalimida.

Ejemplo 34.

25 Igual que en el Ejemplo 29, exceptuando que se usó polietilenglicol con funcionalidad terminal azido en lugar de 4-azido-N-etil-1,8-naftalimida y únicamente se usó agua como disolvente. Usando microscopia confocal, se pudo registrar la fluorescencia emitida mostrando el éxito de las reacciones con las películas resultantes.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un material polimérico basado en isocianato funcionalizado, en particular un poliuretano, una poliurea o un material de poliuretano modificado con poliurea, en el que el material polimérico basado en isocianato se produce por medio de polimerización de una mezcla de reacción que comprende diferentes componentes de reacción, incluyendo al menos un componente de poliisocianato que tiene al menos dos grupos NCO reactivos y al menos un componente reactivo de isocianato que tiene al menos dos grupos que son reactivos frente a dicho componente de poliisocianato, comprendiendo dicho componente de poliisocianato y/o dicho componente reactivo de isocianato al menos un componente de anclaje que presenta al menos un grupo de anclaje que permite unir covalentemente un componente funcional al material polimérico y que presenta al menos dos grupos NCO reactivos o al menos dos átomos de hidrógeno reactivo de isocianato, y en el que dicho material polimérico basado en isocianato está funcionalizado permitiendo que al menos un componente funcional, que comprende un grupo reactivo, se una covalentemente al presente material, caracterizado por que dicho grupo de anclaje es un alquino terminal que es capaz de participar en una reacción de ciclo-adición 1,3-dipolar de Huisgen con una azida, y por que el grupo reactivo de dicho componente funcional es una azida y se permite que el componente funcional se una covalentemente a dicho material por medio de una reacción de ciclo-adición 1,3-dipolar de Huisgen entre el grupo de anclaje de alquino terminal y el grupo azida del componente funcional.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que dicho componente de anclaje comprende al menos dos átomos de hidrógeno reactivo de isocianato que se permite que reaccionen con dicho componente de poliisocianato durante el proceso de polimerización, siendo preferentemente los átomos de hidrógeno reactivo de isocianato parte de un grupo hidroxilo, un grupo amina o un grupo tiol.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que dicha mezcla de reacción comprende, además de dicho componente de anclaje, al menos otro componente que es reactivo frente a dicho componente de poliisocianato y que comprende al menos dos átomos de hidrógeno reactivo de isocianato.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que dicho componente de anclaje comprende al menos dos grupos isocianato que se permite que reaccionen con dicho componente reactivo de isocianato durante el proceso de polimerización.
5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que dichos componentes de reacción comprenden al menos dos componentes de anclaje que presentan cada uno, de manera independiente uno del otro, al menos dos grupos NCO reactivos, y que incluyen dicho componente de anclaje como primer componente de anclaje y segundo componente de anclaje, que presenta un grupo dieno o dienófilo escogido de forma que pueda participar en una reacción de ciclo-adición de Diels-Alder.
6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que dicho componente de anclaje presenta al menos dos grupos de anclaje que permiten, cada uno de ellos, unir covalentemente un componente funcional al material polimerizado y que incluyen un primer grupo de anclaje, que es dicho grupo alquino que participa en una reacción de ciclo-adición 1,3-dipolar de Huisgen, y un segundo grupo de anclaje, que es un dieno o un dienófilo y que puede participar en una reacción de ciclo-adición de Diels-Alder.
7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que dicho material polimérico basado en isocianato es un pre-polímero que contiene isocianato libre o grupos reactivos de isocianato que permiten curar más el material polimérico.
8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que dicho material polimérico basado en isocianato es un material completamente curado.
9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que dicho material polimérico basado en isocianato se encuentra en forma de líquido o de gel.
10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que dicho material polimérico basado en isocianato se encuentra en forma sólida.
11. El método de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por que dicho material polimérico basado en isocianato es una espuma que tiene una densidad menor que 400 kg/m^3 .
12. El método de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado por que dicha espuma presenta un contenido de célula abierta $> 90\%$.
13. El método de acuerdo con la reivindicación 11 ó 12, caracterizado por que dicha espuma es una espuma hidrófila.
14. El método de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por que dicho material polimérico basado en isocianato presenta una densidad mayor que 400 kg/m^3 , y es en particular un material micro-celular o no celular.

15. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, caracterizado por que dicho material polimérico basado en isocianato está funcionalizado por medio de la puesta en contacto con dicho componente funcional que se encuentra en forma fluida, en particular en forma líquida.

5 16. Un material polimérico basado en isocianato funcionalizado obtenido por medio del método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.