

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 513 568**

51 Int. Cl.:

C08G 63/08 (2006.01)
C08G 63/64 (2006.01)
C08G 63/82 (2006.01)
C08G 63/91 (2006.01)
C08G 64/02 (2006.01)
C08G 64/38 (2006.01)
C08G 64/42 (2006.01)
C08G 71/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2011 E 11727684 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.07.2014 EP 2552993**

54 Título: **Procedimiento de preparación sin isocianato de poli(carbonato-uretano) o poli(éster-uretano)**

30 Prioridad:

15.07.2010 EP 10290398

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

27.10.2014

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(50.0%)
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (CNRS) (50.0%)**

72 Inventor/es:

**GUILLAUME, SOPHIE;
HELOU, MARION;
CARPENTIER, JEAN-FRANÇOIS y
SLAWINSKI, MARTINE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 513 568 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

Procedimiento de preparación sin isocianato de poli(carbonato-uretano) o poli (éster-uretano)

Campo de la invención

- 5 La presente invención describe un procedimiento de preparación sin isocianato de poli(carbonato-uretano) o poli(éster-uretano).

Descripción del estado de la técnica

Los poliuretanos (PU) son ampliamente utilizados como pinturas, recubrimientos, espumas, adhesivos, embalajes en numerosos campos tales como las industrias automovilística, de consumo o de bienes domésticos y en la ingeniería de la construcción o la medicina, tal y como se divulga, por ejemplo, por Krol (P. Krol, Prog. Mater. Sci., 2007, 52, 915-1015), o por Szycher (M. Szycher, *Szycher Handbook of polyurethanes*; CRC press: Boca Raton, FL, 1999) o por Matsumura y col. (S. Matsumura, Y. Soeda, K. Toshima Appl. Microbiol. Biotechnol. 2006, 70, 12-20) o por Jayakumar y col. (R. Jayakumar, S. Nanjundan, M. Prabakaran, React. Funct. Polym. 2006, 66, 299-314). De hecho, el rendimiento y las propiedades químicas, térmicas o mecánicas de los PU cubren un amplio rango que se adaptan mediante la naturaleza de los reactivos usados y mediante los procedimientos de preparación, incluyendo procedimientos tanto de procesado como de síntesis. Los PU son sustitutos potenciales y fiables de los polímeros derivados de productos petroquímicos. Teniendo en cuenta sus elevados volúmenes de producción, ya que se encuentran entre los cinco primeros materiales poliméricos, la valorización de los recursos renovables en cuanto a su síntesis es actualmente una gran preocupación.

Los PU se preparan generalmente mediante poliadición de diisocianatos y polioles bi- o multifuncionales o grupos hidroxilo terminales. Los PU son, por tanto, copolímeros multibloque del tipo (A-B)_n, incluyendo secuencias alternantes duras y blandas. Los segmentos blandos flexibles se derivan más comúnmente de dioles de poliéter, poliéster o policarbonato. Los segmentos duros rígidos consisten más frecuentemente en diisocianatos de cadena corta que confieren un entrecruzamiento físico mediante enlaces de hidrógeno llevando así a temperaturas de fusión T_m más elevadas que las de los policarbonatos o los poliésteres alifáticos. Los macrodioles son biocompatibles y biodegradables y actualmente fácilmente obtenibles a partir de la biomasa. Los isocianatos, obtenidos a partir del fosgeno, por el contrario, plantean graves problemas de toxicidad. Por tanto, se han dedicado muchos esfuerzos a minimizar la cantidad de diisocianatos implicados en la preparación de los PU o, aún mejor, a desarrollar planteamientos sobre los PU sin fosgeno y sin isocianato a fin de mejorar su biodegradación y reciclado químico. Estos diversos enfoques y preocupaciones se han divulgado, por ejemplo, por Rokicki y Piotrowska (G. Rokicki, A. Piotrowska Polymer 2002, 43, 2927-2935) o por Petrovic (Z. S. Petrovic, Polymer Reviews, 2008, 48, 109-155) o por Rokicki y Wojciechowski (G. Rokicki, C. Wojciechowski J. Appl. Polym. Sci. 1990, 41, 647-659) o por Hojabri y Kong (L. Hojabri, X. Kong, S. S. Narine Macromolecules, 2009, 42, 884-891) o por Gomez y Varela (R. V. Gomez, O. Varela, Macromolecules, 2009, 42, 8112-8117) o por Williams y col. (C.K. Williams y col. Polym. Rev. 2008, 48, 1-10) o por Tomita y col. (H. Tomita, F. Sanda, T. Endo, J. Polym. Sci A Polym. Chem. 2001, 39, 3678-3685; H. Tomita, F. Sanda, T. Endo J. Polym. Sci A Polym. Chem. 2001, 39, 860-867; H. Tomita, F. Sanda, T. Endo J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 2001, 39, 851-859; H. Tomita, F. Sanda, T. Endo, Macromolecules. 2001, 34, 7601-7607; H. Tomita, F. Sanda, T. Endo, J. Polym. Sci A Polym. Chem. 2001, 39, 4091-4100; H. Tomita, F. Sanda, T. Endo, J. Polym. Sci A Polym. Chem. 2001, 39, 162-168), o por Ochiai y col. (B. Ochiai, Y. Satoh, T. Endo, J. Polym. Sci A Polym. Chem. 2007, 45, 3408-3414; B. Ochiai, J. Nakayama, M. Mashiko, T. Nagasawa, Y. Kanedo, T. Endo, J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 2005, 43, 5899-5905 ; B. Ochiai, Y. Satoh, T. Endo, Green Chem. 2005, 7, 765-767; B. Ochiai, S. Inoue, T. Endo, J. Polym. Sci A Polym. Chem. 2005, 43, 6282-6286) o en Kihara y col. (N. Kihara, Endo J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 1993, 31, 2765-2773; N. Kihara, Endo J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 1993, 31, 2765-2773; N. Kihara, Y. Kushida, Endo J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 1996, 34, 2173-2179) o por Steblyanko y col. (A. Steblyanko, W. Choi, F. Sanda, T. Endo, J. Polym. Sci A Polym. Chem. 2000, 38, 2375-2380).

No obstante, se han hecho algunos intentos por usar otra ruta. Los (di)carbonatos con cinco, seis o siete miembros son conocidos por experimentar una reacción de poliadición con nucleófilos tales como diaminas (aminolisis) que lleva a la formación de diversos polihidroxiuretanos (PHU) sin liberar ningún subproducto volátil, tal y como se divulga, por ejemplo, por Nederberg y col. (F. Nederberg, E. Appel, J. P. K. Tan, S. H. Kim, K. Fukushima, J. Sly, R. Miller, R. M. Waymouth, Y. Y. Yang, J. L. Hedrick Biomacromolecules, 2009, 10, 1460-1468), o por Goodwin y col. (A. P. Goodwin, S. S. Lam, J. M. J. Frechet, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 6994-6995), o en Ekin y Webster (A. Ekin, D. C. Webster, Macromolecules, 2006, 39, 8659-8668; L. Ubaghs, N. Fricke, H. Keul, H. Hocker Macromol. Rapid Commun. 2004, 25, 517-521) o por Clements (J. H. Clements, Ind. Eng. Chem. Res. 2003, 42, 663-674). Estos PHU se caracterizan por tener grupos hidroxilo pendientes que favorecen una alta absorción de agua y proporcionan sitios de entrecruzamiento así como oportunidades de injerto para otros segmentos funcionalizados útiles. Los carbonatos con cinco miembros, debido a su estable estructura de anillo, se polimerizan mediante apertura con menos facilidad que los congéneres con seis y siete miembros tal y como se divulga por Rokicki (G. Rokicki, Prog. Polym. Sci. 2000, 25, 259-342). Similarmente muestran una reactividad más lenta hacia las aminas que los carbonatos cíclicos con seis y siete miembros. Los PHU obtenidos mediante este procedimiento tienen un bajo peso

molecular promedio en número Mn de menos de 30 kDa, por consiguiente, mucho más bajo que el de los PU comerciales.

Los poli(carbonato-uretano) (PCU) sin grupos hidroxilo pendientes recientemente han recibido cierta atención, si bien mucho menos que los poli(éster-uretano) y poli(éter-uretano). Tales PCU se derivan generalmente de segmentos de carbonato blandos de muy baja masa molar que se han hecho reaccionar con diisocianatos.

Soeda y col. (Y. Soeda, K. Toshima, S. Matsumura Macromol. Biosci., 2004, 4, 721-728) han comunicado una síntesis de PCU sin tal reactante NCO. Esto suponía en primer lugar la formación de un diuretanodiol con una masa molar de 320 g/mol mediante la apertura del anillo del TMC con hexametildiamina, seguida de la reacción de policondensación del mismo con carbonato de dietilo usando una lipasa junto con anisol y tamices moleculares. En ese procedimiento, tanto los segmentos blandos como las unidades duras quedaban muy cortas, y más cortas que la longitud obtenida cuando se usaba la ruta del diisocianato que es típicamente de 1.000 g/mol hasta menos de 12.000 g/mol. Además, las condiciones de reacción requerían calentamiento a lo largo de tres días a una temperatura de 110 °C. El procedimiento proporcionó una mezcla de PTMCU con un peso molecular promedio en número Mn de menos de 20.000 g/mol y con tres tipos de extremos de cadena, tal y como se identificó mediante MALDI-ToF-MS. El rendimiento fue del 90 % tras la purificación.

No obstante, sigue siendo necesario optimizar el control de la longitud del bloque blando.

Por consiguiente, es altamente deseable desarrollar rutas alternativas de síntesis para los PCU eficaces que combinen un planteamiento respetuoso con el medio ambiente, especialmente libre de isocianatos, con la posibilidad de llegar a PCU con masas molares elevadas con segmentos de macrocarbonato de longitud ajustable y con una estructura bien definida.

Resumen de la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar una ruta de síntesis para el poliuretano que no use isocianatos.

Asimismo, un objeto de la presente invención es elaborar un procedimiento que permita controlar la longitud de los bloques blandos.

Otro objeto de la presente invención es valorizar recursos renovables.

Además, otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de los PCU o los poliéster uretanos (los PEU) que sea respetuoso con el medio ambiente.

De acuerdo con la presente invención, los objetos precedentes se alcanzan tal y como se describe en las reivindicaciones independientes. Las realizaciones preferidas se describen en las reivindicaciones dependientes.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 representa espectros de RMN ¹H típicos para PTMC-(OH)₂, PTMC-(COOH)₂, y PTMC-(CH₂DMC)₂ (300 MHz, CDCl₃, 20 °C)

La Figura 2 representa un espectro de Infrarrojo con Transformada de Fourier (ATR-FTIR, aparato Shimadzu) típico de un PTMCHU expresado como % de Transmitancia *versus* cm⁻¹.

La Figura 3 representa un espectro de RMN ¹H típico de un PTMCHU.

La Figura 4 representa un análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido típico de un PTMCHU (aparato Setaram, velocidad de calentamiento de 10 °C/min). Representa el flujo de calor expresado en mW como una función de la temperatura expresada en °C.

Descripción detallada

Por consiguiente, la presente invención describe un procedimiento para la preparación de poli(carbonato-uretano) (PCU) o poli(éster-uretano) (PEU) que comprende las etapas de:

a) polimerización in situ con apertura de anillo de un éster cíclico o un primer carbonato cíclico con 5, 6 ó 7 miembros, que lleva o no grupos funcionales, en presencia de un primer sistema catalítico y uno o más dioles o polioles que actúan como coiniciadores y agentes de transferencia de cadena;

b) modificación química de los grupos hidroxilo terminales a grupos carboxilo en presencia de un segundo sistema catalítico;

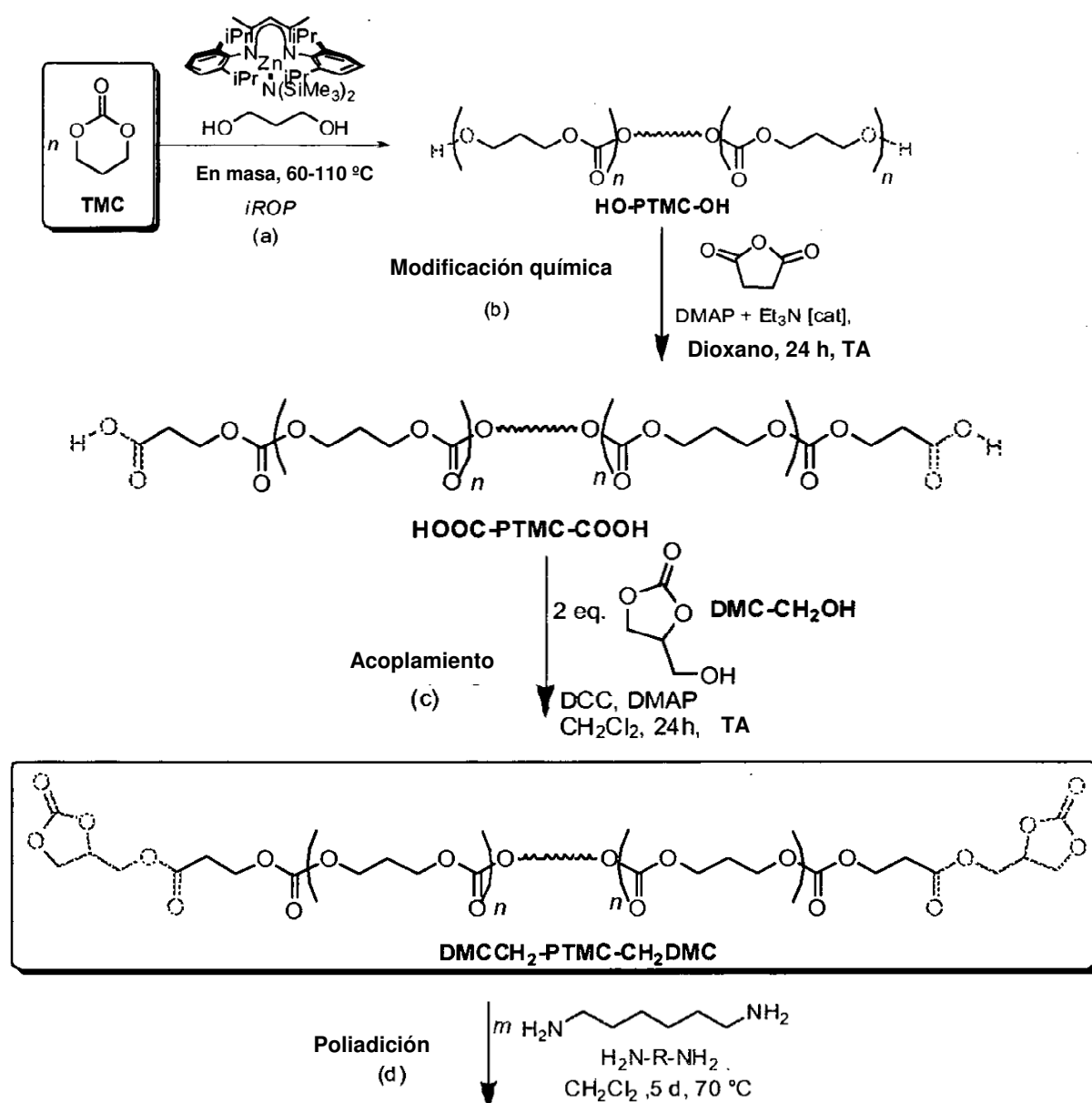
c) reacción de acoplamiento con al menos 2 equivalentes de un segundo carbonato cíclico con 5, 6 ó 7 miembros, que lleva al menos un grupo funcional que permite el acoplamiento con el resto carboxílico, en presencia de un tercer sistema catalítico;

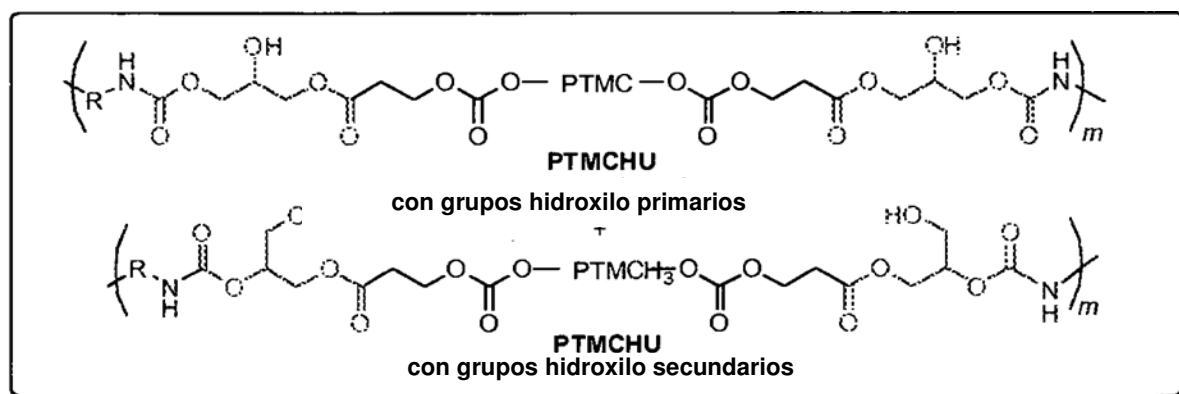
d) poliadición de una diamina o una poliamina mediante la apertura del anillo del segundo carbonato cíclico terminal con 5, 6 ó 7 miembros de la etapa c);

e) obtención del poli(carbonato-uretano) o el poli(éster-uretano)

5 Este procedimiento se ilustra esquemáticamente en el esquema 1 para carbonatos cíclicos que usan carbonato de trimetileno (TMC) para la construcción de los bloques blandos de policarbonato y carbonato de glicerol (DMC-CH₂OH) como reactivo de unión.

Esquema 1





La polimerización inmortal con apertura de anillo del éster cíclico o del carbonato cíclico de la etapa a) ha sido descrita extensamente por los mismos inventores en las solicitudes de patente en tramitación con la presente EP-A-2096132, EP-A-2151465, EP-09290655.1 y PCT/EP2010/055797 y en diversas publicaciones (M. Helou, O. Miserque, J.-M. Brusson, J.-F. Carpentier, S. M. Guillaume, Chem. Eur. J. 2008, 14, 8772-8775; M. Helou, O. Miserque, J.-M. Brusson, J.-F. Carpentier, S. M. Guillaume, Adv. Synth. Cat. 2009, 351, 1312-1324; M. Helou, O. Miserque, J.-M. Brusson, J.-F. Carpentier, S. M. Guillaume, Macromol. Rapid Commun. 2009, 30, 2128-2135; M. Helou, O. Miserque, J.-M. Brusson, J.-F. Carpentier, S. M. Guillaume, Chem. Cat. Chem. 2010, 2, 306-313; J.-F. Carpentier, C. Guillaume, S. Guillaume, M. Helou, V. Poirier, Y. Sarazin, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2010, in press; M. Helou, O. Miserque, J.-M. Brusson, J.-F. Carpentier, S. M. Guillaume, Chem. Cat. Chem. 2010, 2, 306-313; V. Poirier, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, Dalton Trans. 2009, 9820-9827; C. Guillaume, J.-F. Carpentier, S. M. Guillaume, Polymer 2009, 50, 5909-5917).

La polimerización "inmortal" con apertura de anillo (iROP) es particularmente atractiva comparada con la ROP "clásica" ya que la fuente de protones que se usa en gran exceso como agente de transferencia de cadena permite el crecimiento de un gran número de cadenas de polímero por centro catalítico. Siempre que las reacciones de transferencia sean rápidas y reversibles, la cantidad de especies catalíticas necesaria en la iROP es realmente catalítica frente a las de monómero y polímero. Puede ser tan sólo 10 ppm de catalizador orgánico o metálico. Cualquier problema de toxicidad relativo a la cantidad del sistema catalítico, usado en cantidades realmente bajas, por consiguiente, es muy poco relevante, ya que los polímeros están virtualmente libres de residuos de catalizador. Tales procedimientos permitieron la polimerización inmortal con apertura de anillo del carbonato de trimetileno (TMC), la β -butirolactona o la lactida, en la que permanecieron totalmente controlados. Proporcionaron polímeros bien definidos, en términos de características macromoleculares (masa molar, distribución de masas molares, fidelidad del grupo terminal). Además, los polímeros tenían masas molares elevadas. Estas polimerizaciones con apertura de anillo se llevaron a cabo en presencia de sistemas catalíticos orgánicos, organometálicos o de sales metálicas con muy altas actividades y productividades.

Los candidatos adecuados para el primer sistema catalítico se pueden encontrar, por ejemplo, en el documento EP-A-2.096.132. Pueden seleccionarse de entre los complejos metálicos de fórmula MR_n en la que M es un metal del Grupo 1, 2, 3 (incluyendo la serie de los lantánidos, denominada en adelante Ln), 8, 12 ó 13 de la Tabla Periódica, en la que cada R se selecciona de modo independiente de entre hidrógeno, un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alcóxido OR^* en el que R^* es un hidrocarbilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo amido NR^{**}_2 en el que R^{**} tiene la fórmula general $YR\#_3$ en la que Y es Si o C y cada $R\#$ se selecciona de modo independiente de entre hidrógeno o un hidrocarbilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo borohidruro o un haluro, y en la que n es la valencia de M.

Preferiblemente, M es Mg(II), Ca(II), Y(III), Fe(II), Fe(III), Zn(II), Al(III), o Bi(III)

Preferiblemente cada R se selecciona de modo independiente de entre un grupo amido tal como $N(SiMe_3)_2$, $N(SiHMe_2)_2$, un grupo alcóxido OR' tal como OiPr, OMe, OCH_2Ph , ..., o un grupo borohidruro (BH_4).

Más preferiblemente, es un compuesto β -diiminato amido-zinc (BDI) $ZnN(SiMe_3)_2$, o un compuesto (LO) ZnR en el que LO es un ligando fenolato multidentado tal y como se describe por ejemplo en el documento WO/EP2010/055797 y R es Et o $N(SiMe_3)_2$, o una sal metálica de un ácido de Lewis tal como un compuesto de triflato $M(OSO_2CF_3)$ con M = Al o Bi, tal y como se describe en el documento EP-A-2.151.465.

Se puede seleccionar de entre un catalizador orgánico tal y como se describe en la solicitud de patente en tramitación con la presente EP-09290655.1. Los precursores de catalizadores orgánicos preferidos se seleccionan preferiblemente de entre 4-dimetilaminopiridina (DMAP) o 1,5,7-triazobiciclo-[4,4,0]dec-5-eno (TBD) o terc-butilimino-1,3-dimetilperhidro-1,3,2-diazafosfina (BEMP). Más preferiblemente, es BEMP.

El diol o el poliol se usa en exceso y actúa como iniciador y agente de transferencia. Puede ser seleccionado de entre cualquier poliol de fórmula general $R(OH)_n$ en la que n es igual a 2 o más y R es un hidrocarbilo alifático o aromático, lineal o ramificado, que tiene hasta 20 átomos de carbono, o cualquier combinación de los mismos. Aún más preferiblemente, es 1,3- y/o 1,2-propanodiol y/o glicerol y/o pentaeritritol. Estos polioles pueden provenir de recursos biológicos.

La relación de monómero carbonato o éster con respecto al diol/poliole puede variar en el intervalo de 10.000:1 a 10:1; preferiblemente, está en el intervalo de 1.000:1 a 100:1. La relación de monómero con respecto al catalizador puede variar en el intervalo de 1.000.000:1 a 100:1; preferiblemente, es de 500.000:1 a 10.000:1.

La modificación química de los grupos hidroxilo terminales a grupos carboxilo terminales de la etapa b) se lleva a cabo en presencia de un segundo sistema catalítico. Se describe, por ejemplo, en Yu y Zhuo (F. Yu, R. Zhuo, Polymer J. 2003, 8, 671-676) o en Lee y col. (S.-H. Lee, S. H. Kim, Y.-K. Han, Y. H. Kim J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 2001, 39, 973-985) o en Jeon y col. (O. Jeon, S.-H. Lee, S. H. Kim, Y. M. Lee, Y. H. Kim Macromolecules, 2003, 36, 5585-5592). Se puede llevar a cabo haciendo reaccionar el policarbonato o poliéster obtenido en la etapa a) con cualquier anhídrido adecuado, opcionalmente en un disolvente inerte seleccionado, por ejemplo, de entre 2-metiltetrahidrofurano, furano, 1,4-dioxano, o cualquier hidrocarburo alifático o aromático. El segundo sistema catalítico se puede seleccionar de entre cualquier catalizador adecuado usado tradicionalmente para la apertura de un anhídrido con un alcohol. Por ejemplo, puede ser piridina o una mezcla de trietilamina y 4-dimetilaminopiridina (DMAP), cargada en cantidades del 0,1 al 5 % con respecto al polímero formado en la etapa a) La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 0 a 80 °C, preferiblemente de 15 a 50 °C y más preferiblemente a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo de 1 hora a 2 días, preferiblemente de 2 a 24 horas.

La reacción de acoplamiento de la etapa c) se lleva a cabo en presencia de un tercer sistema catalítico. Se lleva a cabo haciendo reaccionar al menos 2 equivalentes de un segundo carbonato cíclico con 5, 6 ó 7 miembros, que lleva al menos un grupo funcional que permite el acoplamiento con el resto carboxílico, opcionalmente en presencia de un agente de acoplamiento tal como diciclohexilcarbodiimida (DCC) y un catalizador adecuado tal como, por ejemplo, piridina o DMAP o N-hidroxibenzotriazol (HOBt) cargado en cantidades del 0,1 al 5 % con respecto al carbonato cíclico funcional, opcionalmente en un disolvente inerte seleccionado, por ejemplo, de entre 2-metiltetrahidrofurano, furano, diclorometano o cualquier hidrocarburo alifático o aromático. La reacción se puede llevar a cabo a temperatura ambiente durante un periodo de tiempo de 24 horas.

La reacción de poliadición d) se lleva a cabo mediante la adición al compuesto obtenido en la etapa c) de una diamina o una poliamina de fórmula general $R(NH_2)_n$ en la que n es igual a 2 o más y R es un hidrocarbilo alifático o aromático, lineal o ramificado, que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, o cualquier combinación derivada de los mismos. Preferiblemente, puede ser 1,6-hexametilendiamina. Opcionalmente, la amina puede contener un grupo funcional que proporcionará funciones pendientes en la cadena principal. Este grupo funcional se puede usar para distintos propósitos. Como ejemplos no limitantes se pueden citar: a) funciones vinilo que pueden promover una copolimerización posterior con otros monómeros; b) funciones nitróxido que pueden promover una polimerización por radicales controlada, c) colas fluoradas. La relación NH_2 /carbonato cíclico puede variar de 0,5 a 5; más preferiblemente es de 0,8 a 1,5. Esta relación influye en el peso molecular de los PCU o los PEU recuperados al final. Para la preparación de PCU o PEU de alto peso molecular, la relación NH_2 /carbonato cíclico es preferiblemente próxima a 1. La reacción de poliadición d) se puede llevar a cabo opcionalmente en un disolvente inerte seleccionado, por ejemplo, de entre 2-metiltetrahidrofurano, furano, 1,4-dioxano, o cualquier hidrocarburo alifático o aromático. La reacción se lleva a cabo a una temperatura que varía de 20 °C a 250 °C. Temperaturas mayores favorecen la formación de productos con mayor peso molecular.

La presente invención cubre también los poli(carbonato-uretano) o los poli(éster-uretano) obtenidos mediante el procedimiento descrito anteriormente en el presente documento. Se caracterizan porque los segmentos blandos de policarbonato son largos y porque la longitud de los segmentos se puede controlar por las condiciones de la polimerización con apertura de anillo. Los segmentos blandos y largos de policarbonato tienen típicamente pesos moleculares M_n que varían entre 10.000 y 250.000 g/mol, preferiblemente entre 50.000 y 100.000 g/mol.

Ejemplos

La iROP en masa del TMC (1,10 g, 10,8 mmol) se llevó a cabo a una temperatura de 60 °C usando un sistema catalítico basado en el β -diiminato amido zinc, $((BDIPr)Zn(N(SiMe_3)_2)$ (7 mg, 0,0108 mmol) y 1,3-propanodiol (15,8 μ l, 0,218 mmol) como coiniciador y como agente de transferencia de cadena. Proporcionó 1,05 g de PTMC α,ω -dihidroxi teléquicos, PTMC-(OH)₂, como se observa en el esquema 1 con un rendimiento del 100 %. Tenía un peso molecular promedio en número M_n de 5.060 g.mol⁻¹ y un índice de polidispersidad PI definido como la relación M_w/M_n del peso molecular promedio en peso M_w respecto al peso molecular promedio en número M_n de 1,21.

La modificación química de los grupos hidroxilo terminales a grupos carboxilo se realizó a continuación tal y como se ha indicado previamente para los policarbonatos así como para los poliésteres por Yu y Zhuo (F. Yu, R. Zhuo, Polymer J. 2003, 8, 671-676) o por Lee y col. (S.-H. Lee, S. H. Kim, Y.-K. Han, Y. H. Kim J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 2001, 39, 973-985) o por Jeon y col. (O. Jeon, S.-H. Lee, S. H. Kim, Y. M. Lee, Y. H. Kim Macromolecules, 2003, 36, 5585-5592). La reacción de los anteriores PTMC-(OH)₂ (1,05 g, 0,207 mmol) con anhídrido succínico (41,5

mg, 0,415 mmol) se llevó a cabo en 1,4-dioxano (5 ml) usando trietilamina (58 μ l, 0,415 mmol) y 4-dimetilaminopiridina (DMAP) (51 mg, 0,415 mmol) como catalizador durante 24 h a temperatura ambiente. Proporcionó 1,05 g de PTMC-(COOH)₂ con un rendimiento del 100 % y las características moleculares del polímero fueron $M_n = 6.120 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $M_w/M_n = 1,43$.

La Figura 1 muestra los espectros de RMN 1H del precursor dihidroxi PTMC-(OH)₂ y del precursor α,ω -dicarboxilato teléquico PTMC-(COOH)₂. La señal correspondiente al protón terminal del metileno en el PTMC-OH₂ a $\delta = 3,75 \text{ ppm}$ desaparecía por completo mientras que el del nuevo grupo metileno en posición α de la función carboxílica que provenía de la apertura del anillo del anhídrido aparecía entonces a $\delta = 2,64 \text{ ppm}$ junto con el correspondiente grupo OH a $\delta = 5,62 \text{ ppm}$. Tales datos evidenciaban la funcionalización cuantitativa del PTMC mediante unidades carboxílicas.

El acoplamiento de PTMC-(COOH)₂ (1,00 g, 0,163 mmol) con el carbonato de glicerol de cinco miembros (4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona; DMC-CH₂OH) (39 mg, 0,327 mmol) se realizó a continuación a temperatura ambiente en presencia de N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC) (77 mg, 0,327 mmol) y DMAP (10 mg, 0,327 mmol) como catalizador en CH₂Cl₂ (5 ml) durante un periodo de tiempo de 24 h tal y como se divulga, por ejemplo, por Nederberg y col. (F. Nederberg, V. Trang, R. C. Pratt, A. F. Mason, C. W. Frank, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick *Biomacromolecules*, 2007, 8, 3294-3297) o por Mespouille y col. (L. Mespouille, O. Coulembier, D. Paneva, P. Degee, I. Rashkov, P. Dubois, J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 2008, 46, 4997-5013) o por Takizawa y col. (K. Takizawa, C. Tang, C. J. Hawker, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 1718-1726) o por Li y col. (H. Li, R. Jérôme, P. Lecomte *Macromolecules*, 2008, 41, 650-654). Proporcionó 1,0 g de PTMC-(CH₂DMC)₂ con un rendimiento del 100 %. Esta esterificación de grupos hidroxilo terminales fue cuantitativa como se demostró por el análisis de RMN 1H representado en la Figura 1. Las señales características del grupo hidroxilo de las unidades C(O)OH terminales a $\delta = 5,62 \text{ ppm}$ desaparecían por completo en favor de las señales correspondientes al nuevo carbonato cíclico (CH₂C(O)OCH₂CHCH₂), a $\delta = 4,36, 4,58, 4,92 \text{ ppm}$, respectivamente. La resonancia del grupo metileno (CH₂C(O)OCH₂DMC a $\delta = 2,69 \text{ ppm}$ se mantuvo. La masa molar de los PTMC tal como se determinó a partir de estos espectros fueron, respectivamente, de $M_{nRMN} = 2410 \text{ g/mol}$ para el PTMC-(OH)₂, 3810 g/mol para el PTMC-(COOH)₂, y 5100 g/mol para el PTMC-(CH₂DMC)₂. Estos valores eran muy acordes con aquellos determinados por cromatografía de exclusión molecular (SEC) en THF, que fueron, respectivamente, de $M_{nSEC} = 2500 \text{ g/mol}$ para el PTMC-(OH)₂, 4000 g/mol para el PTMC-(COOH)₂, y 5050 g/mol para el PTMC-(CH₂DMC)₂. Los valores del índice de polidispersidad de los PTMC fueron, respectivamente, de 1,32 para el PTMC-(OH)₂, 1,24 para el PTMC-(COOH)₂, y 1,31 para el PTMC-(CH₂DMC)₂. Estas polidispersidades permanecieron estrechas a lo largo de las diversas manipulaciones demostrando, por consiguiente, la eficacia de los procedimientos en cuanto a reaccionar selectivamente con las funciones terminales sin deteriorar la cadena principal del carbonato.

La reacción de poliadición del PTMC-(CH₂DMC)₂ (1,00 g, 0,172 mmol) con 1,6-hexametilendiamina (10 mg, 0,862 mmol) se llevó a cabo en CH₂Cl₂ (4 ml) a una temperatura de 70 °C durante un periodo de tiempo de 5 días (esquema 1). Proporcionó 0,9 g de producto, con un rendimiento del 82 %. La determinación de la masa molar del PTMCU mediante SEC en DMF mostró un pico unimodal simétrico ($M_{nSEC} = 68.100 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 1,2$), desplazado claramente hacia masas molares mayores que el reactante PTMC-(CH₂DMC)₂. Tal y como se evidenció por espectroscopía de RMN 1H, la poliadición dio como resultado PTMCHU que mostraban grupos hidroxilo primarios o secundarios, correspondientes al sitio de apertura del oxígeno o del acilo del DMC. La estructura química de los PTMCHU también se examinó por FTIR, tal y como se representa en la Figura 2. El espectro mostró las vibraciones características de los grupos uretano y de los grupos carbonato. Las bandas más significativas correspondían a las vibraciones de tensión del grupo carbonilo en el carbonato y el uretano a $\nu_{C=O} = 1750 \text{ cm}^{-1}$, y de la amida en el uretano a $\nu_{C-N} = 1550 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{N-H} = 400 \text{ cm}^{-1}$. También ilustrativos de los segmentos de carbonato fueron los picos a $\nu = 2933$ y 2861 cm^{-1} asignados a la tensión del C-H junto con las bandas a 789 cm^{-1} correspondientes a la flexión del éster O=C-O. Además, un pico ancho a $\nu = 3466 \text{ cm}^{-1}$ que se superponía a la tensión de N-H correspondía a la tensión de O-H. Todas estas observaciones apoyaban la formación de los PTMCHU a partir de los PTMC-(CH₂DMC)₂. La Figura 3 representa un espectro de RMN 1H típico de un PTMCHU y la Figura 4 representa un análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido típico de un PTMCHU (aparato Setaram, velocidad de calentamiento de 10 °C/min).

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de un compuesto poli(carbonato-uretano) o poli(éster-uretano) que comprende las etapas de:

- 5 a) polimerización inmortal con apertura de anillo de un éster o diéster cíclico o un primer carbonato cíclico con 5, 6 ó 7 miembros, que lleva o no grupos funcionales, en presencia de un primer sistema catalítico y en presencia de uno o más dioles o polioles que actúan como coinceptores y como agentes de transferencia de cadena;
- 10 b) modificación química de los grupos hidroxilo terminales a grupos carboxilo en presencia de un segundo sistema catalítico;
- c) reacción de acoplamiento con al menos 2 equivalentes de un segundo carbonato cíclico con 5, 6 ó 7 miembros, que lleva al menos un grupo funcional que permite el acoplamiento con el resto carboxílico, en presencia de un tercer sistema catalítico;
- 15 d) poliadición de una diamina o una poliamina mediante la apertura del anillo del segundo carbonato cíclico terminal con 5, 6 ó 7 miembros de la etapa c);
- e) obtención del poli(carbonato-uretano) o poli(éster-uretano)

2. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que la polimerización inmortal con apertura de anillo de la etapa a) se lleva a cabo en presencia de un primer sistema catalítico seleccionado de entre un compuesto organometálico, o un compuesto (LO)ZnR en la que LO es un ligando fenolato multidentado y R es Et o N(SiMe₃)₂, o una sal metálica de un ácido de Lewis, o un catalizador orgánico en el que los precursores organocatalíticos se seleccionan de entre 4-dimetilaminopiridina (DMAP) o 1,5,7-triazobis[4,4,0]dec-5-eno (TBD) o terc-butilimino-1,3-dimetilperhidro-1,3,2-diazafosfina (BEMP).

3. El procedimiento de la reivindicación 2 en el que el primer sistema catalítico se selecciona de entre el β-diiminato amido zinc (BDI)ZnN(SiMe₃)₂, o un compuesto de triflato M(OSO₂CF₃)_n con M = Al o Bi.

25 4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que el diol o el poliol tiene la fórmula general R(OH)_n en la que n es igual a 2 o más y R es un hidrocarbilo alifático o aromático, lineal o ramificado, que tiene hasta 20 átomos de carbono, o cualquier combinación de los mismos.

5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la relación monómero/catalizador varía entre 1.000.000:1 y 100:1.

30 6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la relación monómero/diol o poliol varía entre 10.000:1 y 10:1.

7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la modificación química de la etapa b) se lleva a cabo haciendo reaccionar el policarbonato o poliéster obtenido en la etapa a) con un anhídrido, opcionalmente en presencia de un disolvente inerte.

35 8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el segundo sistema catalítico es un catalizador adecuado para la apertura de un anhídrido con un alcohol, seleccionado de entre piridina o una mezcla de trietilamina y 4-dimetilaminopiridina (DMAP).

9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la reacción de acoplamiento de la etapa c) se lleva a cabo en presencia de un tercer catalizador seleccionado de entre piridina o DMAP, opcionalmente en presencia de un agente de acoplamiento, tal como diciclohexilcarbodiimida (DCC).

40 10. El procedimiento de la reivindicación 9 en el que el tercer catalizador se carga en una cantidad del 0,1 al 5 % con respecto al carbonato cíclico funcional.

11. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la poliadición de la etapa d) se lleva a cabo con una diamina o una poliamina de fórmula general R(NH₂)_n en la que n es igual a 2 o más y R es un hidrocarbilo alifático o aromático, lineal o ramificado, que tiene hasta 12 átomos de carbono, o una combinación de los mismos.

45 12. El procedimiento de la reivindicación 11 en el que la relación NH₂/carbonato cíclico varía entre 0,5 y 5.

13. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la longitud de la cadena polimérica se determina por la relación NH₂/carbonato cíclico.

14. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la longitud de la cadena polimérica aumenta con el aumento de la temperatura de la reacción de poliadición.

5 15. Poli(carbonato-uretano) o poli(éster-uretano) obtenido mediante el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores y **caracterizado porque** los segmentos blandos de policarbonato tienen pesos moleculares M_n que varían entre 10.000 y 250.000 g/mol y porque la longitud de los segmentos se puede controlar por las condiciones de la polimerización con apertura de anillo.

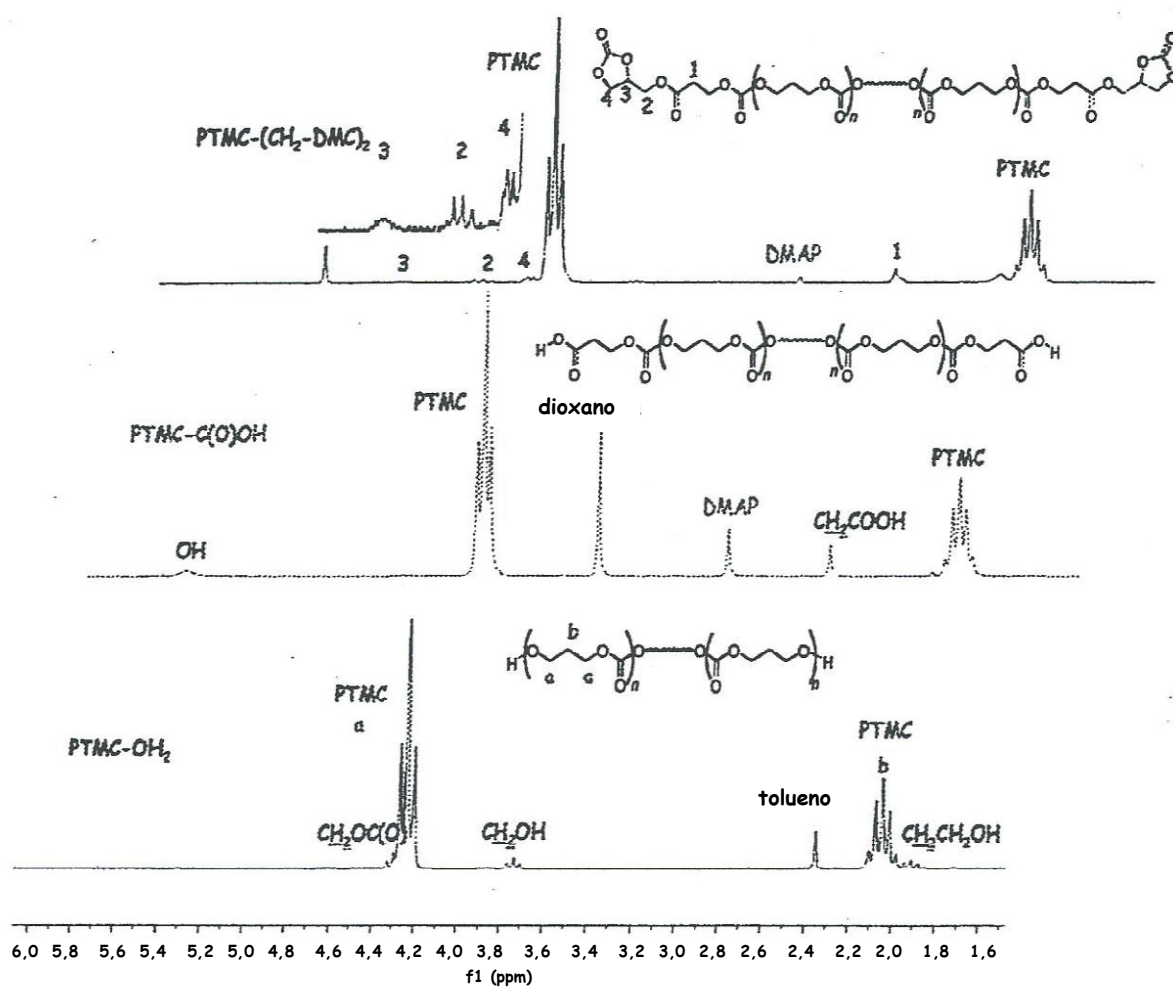


Fig. 1

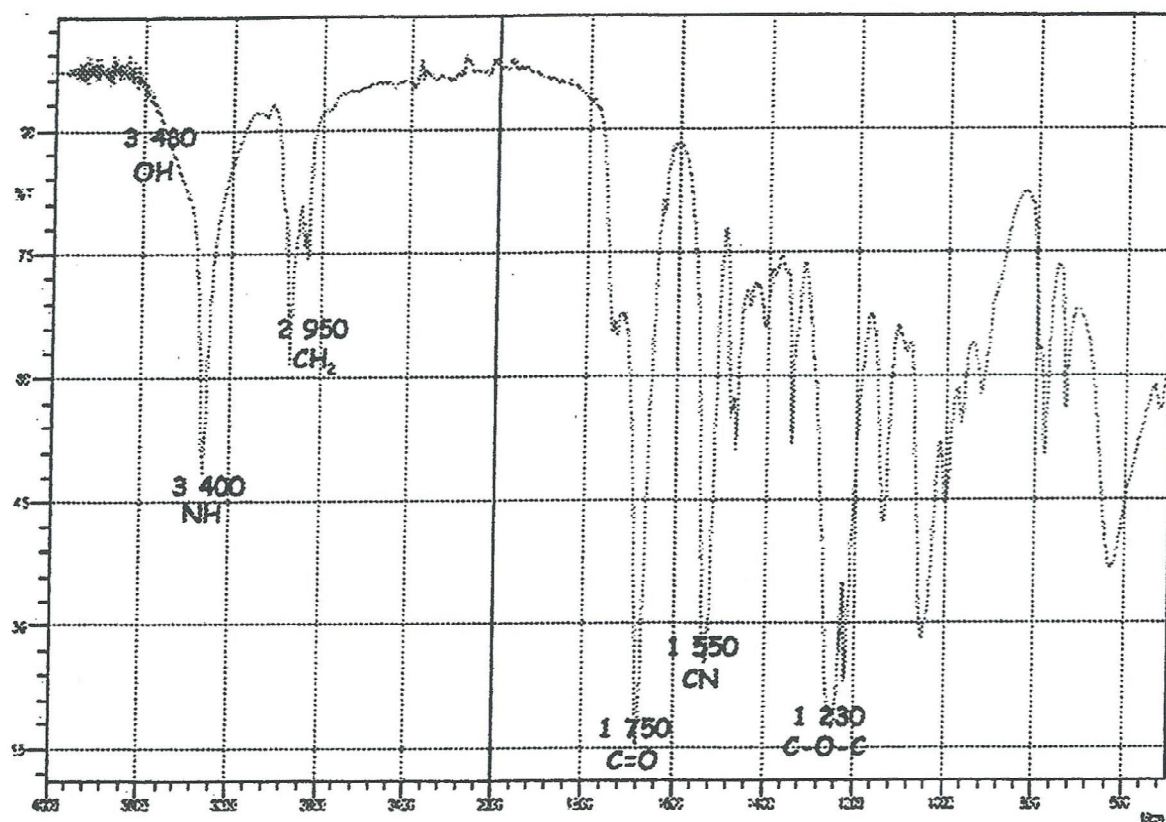


Fig. 2

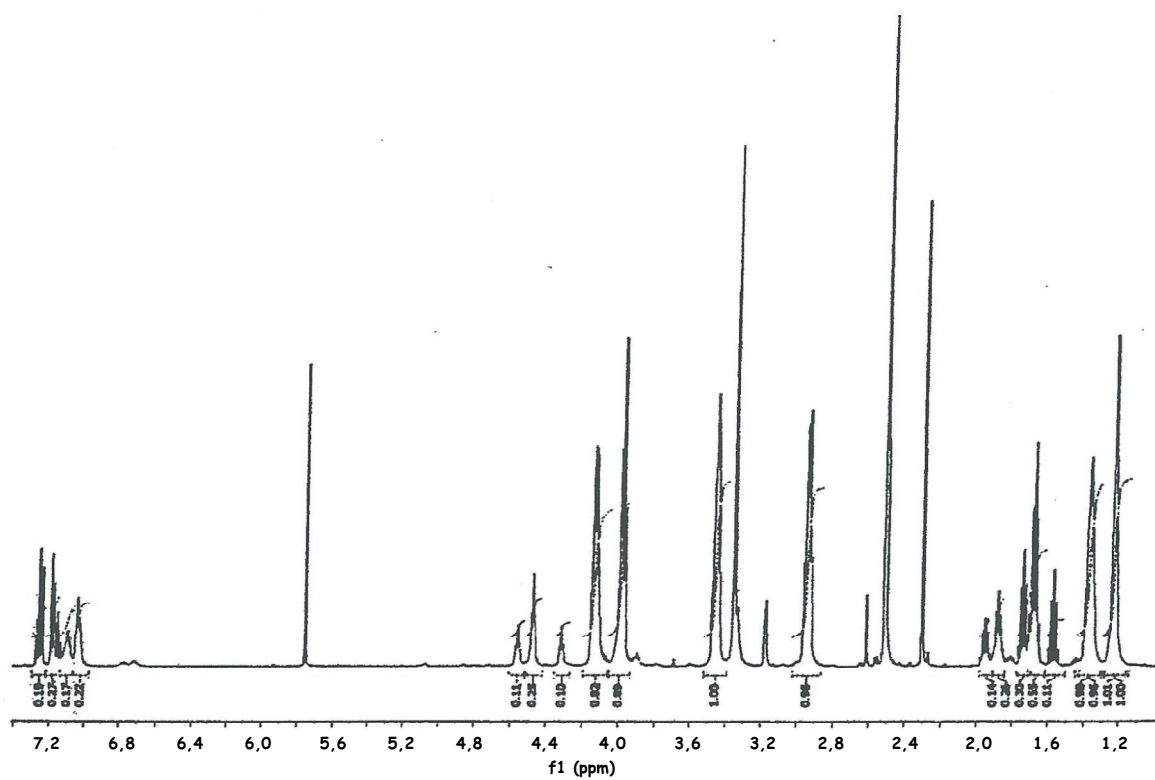


Fig. 3

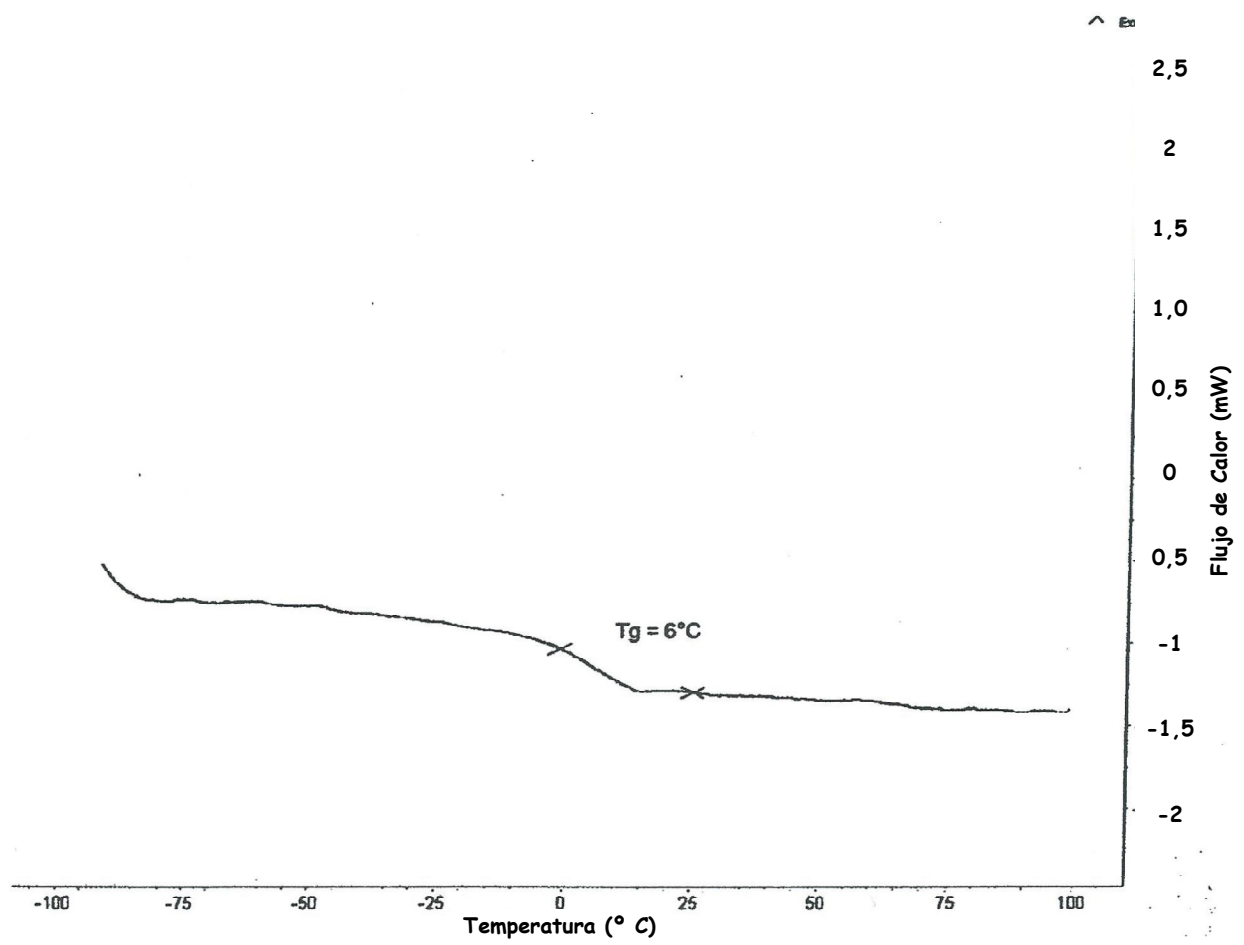


Fig 4