

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 224**

51 Int. Cl.:

C09D 4/00 (2006.01)

C09J 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2012 E 12731435 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2015 EP 2736980**

54 Título: **Productos de bajo peso molecular y su uso como reticulantes a baja temperatura reversibles o permanentes en reacciones de Diels-Alder**

30 Prioridad:

29.07.2011 DE 102011080131

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

09.07.2015

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**SCHMIDT, FRIEDRICH GEORG;
HILF, STEFAN;
SPYROU, EMMANOUIL;
ZHOU, JIAWEN;
GUIMARD, NATHALIE;
BARNER-KOWOLLIK, CHRISTOPHER;
ÖHLENSCHLÄGER, KIM KLAUS y
HENNIG, ANDRÉ**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 540 224 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

Productos de bajo peso molecular y su uso como reticulantes a baja temperatura reversibles o permanentes en reacciones de Diels-Alder

5 La invención se refiere a productos de bajo peso molecular, a su preparación y al empleo como reticulantes reversibles o permanentes en polímeros o bien redes poliméricas, provocándose el enlace o bien la reticulación de los polímeros resultantes a través de reacciones de Diels-Alder.

10 Métodos para la reticulación reversible de polímeros son de un gran interés para un amplio campo de aplicaciones. Por ejemplo, en aplicaciones de pegado, se describen diversas posibilidades para la industria del automóvil o la industria de los semiconductores. Pero también en la construcción de máquinas, aparatos de precisión mecánicos o en la industria de la construcción son interesantes este tipo de pegamentos.

Junto a aplicaciones de pegado pueden ser interesantes polímeros reticulables de forma reversible también en selladores, masas de revestimiento tales como lacas o pinturas o en la producción de cuerpos moldeados, p. ej., a través de procedimientos de prototipado rápido.

15 Como moléculas de reticulantes más conocidas para reticulaciones de Diels-Alder se han de mencionar en este caso los componentes de bismaleinimida adquiribles en el comercio ya desde hace tiempo (COMPIMIDE[®], de Evonik AG).

20 Bajo la expresión genérica "química click" se investigan desde hace algunos años, ante todo en el mundo académico, métodos para la síntesis de copolímeros de bloques. En este caso se combinan entre sí dos homopolímeros diferentes con grupos extremos enlazables y se unen entre sí, p. ej., mediante una reacción de Diels-Alder, una reacción análoga a Diels-Alder o bien otra cicloadición. El objetivo de esta reacción es construir cadenas poliméricas térmicamente estables, lineales y eventualmente de elevado peso molecular. En Inglis et al. (Macromolecules 2010, 43, págs. 33-36) se describen para este fin polímeros con grupos extremos de ciclopentadienilo que se pueden obtener a partir de polímeros preparados mediante ATRP. Estos grupos extremos de ciclopentadieno pueden reaccionar muy rápidamente en reacciones de hetero-Diels-Alder con polímeros que portan ditioésteres pobres en electrones como grupos extremos (Inglis et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, págs. 2411-2414).

30 El uso de polímeros RAFT monofuncionales para el enlace con polímeros monofuncionales que presentan un grupo dihidrotiopirano a través de una reacción de hetero-Diels-Alder se encuentran en Sinwell et al. (Chem. Comm. 2008, 2052-2054). Con este método se pueden realizar copolímeros dibloques AB. Variantes rápidas de este enlace de hetero-Diels-Alder para la síntesis de copolímeros de bloques AB con un grupo ditioéster presente según una polimerización RAFT y un grupo extremo dienilo se describen en Inglis et al. (Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, págs. 2411-14) y en Inglis et al. (Macromol. Rapid Commun. 2009, 30, págs. 1792-98). La preparación análoga de polímeros estrella multibrazos se encuentra en Sinwell et al. (J. Pol. Sci., Parte A: Pol. Chem. 2009, 47, págs. 2207-13).

35 En el documento US 6.933.361 se describe un sistema para la producción de cuerpos moldeados transparentes, fácilmente reparables. El sistema se compone de dos monómeros multifuncionales que, mediante una reacción de Diels-Alder, polimerizan para formar una red muy densa. Con ello, en el caso de una de las funcionalidades se trata de una imida de ácido maleico, y en el caso de la otra funcionalidad se trata de un furano. La conexión térmica de una red muy densa de este tipo sirve para la reparación de la misma. La reticulación tiene lugar a temperaturas por encima de 100°C. La retro-reacción parcial, tiene lugar a temperaturas todavía mayores.

40 En Syrett et al. (Polym. Chem. 2010, DOI: 10.1039/b9py00316a) se describen polímeros estrella para uso como mejoradores del flujo en aceites. Éstos presentan propiedades auto-curativas controlables mediante una reacción de Diels-Alder reversible. Para ello, se combinan brazos de polimetacrilato monofuncionales con polimetacrilatos que en el centro de la cadena, como fragmento del iniciador empleado, disponen de un grupo utilizable en una reacción reversible de Diels-Alder.

45 En la solicitud de patente DE 102010001987.9 se dan a conocer sistemas reticulables que presentan un mecanismo de reticulación termorreversible a base una reacción de Diels-Alder o de una reacción de hetero-Diels-Alder. En el documento DE 102010001992.5 se dan a conocer sistemas análogos que presentan una viscosidad controlable por medio del mismo mecanismo termorreversible.

5 El documento US 4.513.125 A da a conocer una composición para revestimientos de barniz por electro-inmersión catódica especiales en la que una epoxi-amina polidieno-funcionalizada reacciona entre sí con un oligómero de poliisocianato polidienófilo-funcionalizado a temperaturas elevadas. Los oligómeros de poliisocianato polidienófilo-funcionalizados tienen una funcionalidad de al menos 3. Se mencionan en concreto alcohol furfurílico o bien furfurilamina, 2-hidroximetil-1,3-butadieno, 2-aminometil-1,3-butadieno o mezclas de los mismos. No obstante, no se mencionan derivados de alcohol sorbínico.

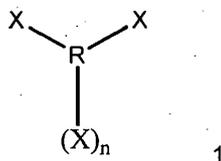
Misión

10 Misión de la presente invención era encontrar moléculas de reticulantes de bajo peso molecular fácilmente sintetizables y empleables de uso múltiple para reacciones de Diels-Alder a temperaturas preferiblemente bajas y con la posibilidad de una retroreacción de Diels-Alder para reticulaciones reversibles que, además, fueran particularmente ecológicas.

El problema se resolvió mediante los nuevos productos de reacción de la presente invención.

Objeto de la invención son productos de reacción a base de

15 A) al menos un isocianato y/o amina con al menos dos grupos funcionales por molécula de la fórmula general 1



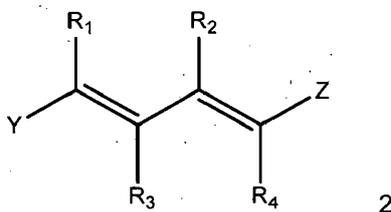
con el significado

20 n = 0, 1,
 X = NCO, NH₂, NHA,
 A = H, simultánea o independientemente uno de otro, radical alquilo con 1 a 16 átomos de carbono, radical hidrocarbonado cíclico, radical hidrocarbonado aromático, pudiendo contener este radical también heteroátomos y/o grupos funcionales y/o dobles enlaces,

R = radical hidrocarbonado alifático o cicloalifático que puede contener también heteroátomos y/o grupos funcionales y/o dobles enlaces,

25 y

B) al menos un dieno con un grupo funcional de la fórmula general 2



con el significado

Y = CH₂OH, COOH, COOA, CH₂NH₂, CH₂NHA,

30 A, Z y R¹ - R⁴ = simultánea o independientemente uno de otro, radical alquilo con 1 a 16 átomos de carbono, radical hidrocarbonado cíclico, radical hidrocarbonado aromático, pudiendo

contener estos radicales también heteroátomos y/o grupos funcionales y/o dobles enlaces,

en donde todos los grupos funcionales X de A) se hacen reaccionar con la cantidad equivalente de B).

5 Sorprendentemente, se encontró que los compuestos conforme a la invención se pueden reticular con dienófilos ya a la temperatura ambiente o a temperaturas sólo ligeramente elevadas, y la reticulación puede invertirse de nuevo en al menos un 50% a una temperatura elevada.

10 Se encontró que estos sistemas reticulan muy rápidamente ya a la temperatura ambiente, eventualmente bajo la adición de un catalizador de reticulación. Asimismo, se encontró que estas redes pueden ser transformadas de manera sencilla y casi por completo en un material termoplástico ya a muy bajas temperaturas, p. ej., algo por encima de 80°C. Además de ello, se encontró de manera muy sorprendente que después de ello puede tener lugar de nuevo una reticulación renovada sin una adición ulterior de reticulante y/o catalizador, p. ej., mediante un puro enfriamiento. Además de ello, un efecto particular es el hecho de que estos ciclos a base de reticulación y retro-transformación en un material termoplástico se pueden llevar a cabo al menos tres veces, preferiblemente al menos cinco veces, sin una gran pérdida de las propiedades de la red.

15 Como isocianatos de componente A) se adecúan diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aralifáticos, es decir, diisocianatos alifáticos aril-sustituídos tal como se describen, por ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo 14/2, páginas 61-70 y en el Artículo de W. Siefken, Justus Liebigs Annalen der Chemie 562, 75 - 136, tales como 1,2-etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), 2,2,4-trimetil-1,6-hexametilendiisocianato (TMDI), 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilendiisocianato (TMDI), así como sus
20 mezclas, 1,9-diisocianato-5-metilnonano, 1,8-diisocianato-2,4-dimetiloctano, 1,12-dodecanodiisocianato, ω,ω' -diisocianatodipropiléter, ciclobuten-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,4-diisocianato, 3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexilisocianato (diisocianato de isoforona, IPDI), 1,4-diisocianatometil-2,3,5,6-tetrametil-ciclohexano, decahidro-8-metil-(1,4-metanol-naftalen-2,5-ilendimetilendiisocianato, decahidro-8-metil-(1,4-metanol-naftalen-3,5-ilendimetilendiisocianato, hexahidro-4,7-metano-indan-1,5-ilendimetilendiisocianato, hexahidro-4,7-metano-indan-2,5-ilendimetilendiisocianato, hexahidro-4,7-metano-indan-1,6-ilendimetilendiisocianato, hexahidro-4,7-metano-indan-2,5-ilendimetilendiisocianato, hexahidro-4,7-metanoindan-1,5-ilendiisocianato, hexahidro-4,7-metanoindan-2,5-ilendiisocianato, hexahidro-4,7-metanoindan-1,6-ilendiisocianato, hexahidro-4,7-metanoindan-2,6-ilendiisocianato, 2,4-hexahidrotolulendiisocianato, 2,6-hexahidrotolulendiisocianato, 4,4'-metilendiciclohexildiisocianato (4,4'-H₁₂MDI), 2,2'-metilendiciclohexildiisocianato (2,2'-H₁₂MDI), 2,4-metilendiciclohexildiisocianato (2,4-H₁₂MDI) o mezclas arbitrarias de estos isómeros, 4,4'-diisocianato-3,3',5,5'-tetrametildiciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-2,2',3,3',5,5',6,6'-octametildiciclohexilmetano, ω,ω' -diisocianato-1,4-dietilbenceno, 1,4-diisocianatometil-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2-metil-1,5-diisocianatopentano (MPDI), 2-etil-1,4-diisocianatobutano, 1,10-diisocianatodecano, 1,5-diisocianatohexano, 1,3-diisocianatometilciclohexano, 1,4-diisocianatometilciclohexano, así como mezclas arbitrarias de estos compuestos. Otros isocianatos adecuados se describen en el artículo mencionado en los Annalen en la página 122 y siguientes. También 2,5-bis(isocianatometil)biciclo[2.2.1]heptano (NBDI) y/o (2,6)-bis(isocianatometil)biciclo[2.2.1]heptano (NBDI) es adecuado como sustancia pura o como componente mixto. La preparación de estos diisocianatos se lleva a cabo hoy en día, por norma general, a través de la vía del fosgeno o a través del procedimiento de la urea. Los productos de los dos métodos son igualmente adecuados para el uso en el procedimiento de acuerdo con la invención.

40 De manera particularmente preferida, se emplean diisocianatos alifáticos y cicloalifáticos. De manera muy particularmente preferida se emplean IPDI, TMDI, HDI y/o H₁₂MDI solos o en mezclas.

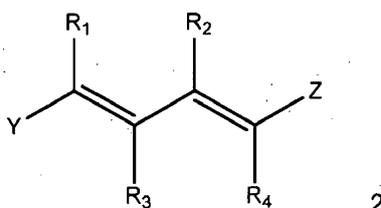
Otra clase preferida de poliisocianatos como componente A) son los compuestos preparados mediante dimerización, trimerización, alofanatización, biuretización y/o uretanización de los diisocianatos sencillos con más de dos grupos isocianato por molécula, por ejemplo los productos de reacción de estos diisocianatos sencillos tales como, p. ej.,
45 IPDI, TMDI, HDI y/o H₁₂MDI con alcoholes polivalentes (p. ej. glicerol, trimetilolpropano, pentaeritrita) o bien poliaminas polivalentes.

De manera particularmente preferida se emplean también los isocianuratos que se pueden obtener mediante trimerización de los diisocianatos sencillos. De manera muy particularmente preferida se emplean los trímeros de IPDI, HDI y/o H₁₂MDI solos o en mezclas.

50 Como componente A) se adecúan también aminas alifáticas, cicloalifáticas y aralifáticas, es decir, alifáticas arilo-sustituídas con al menos dos grupos amino en la molécula.

- 5 Particularmente preferidas son diaminas elegidas de 1,3- y 1,4-diaminometilciclohexano, hexandiamina-1,6 (HDA), 2,2,4- o bien 2,4,4-trimetilhexanamina-1,6, así como sus mezclas, 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (isoforondiamina, IPDA), 4,4'-metilendiciclohexildiamina, 2,4-metilendiciclohexildiamina, 2,2'-metildiciclohexildiamina, así como mezclas arbitrarias de estos isómeros (H₁₂MDA), poliéterdiaminas. También pueden emplearse mezclas de las aminas.
Particularmente preferidas son IPDA, HDA y/o H₁₂MDA.

Como dienos B) se emplean dienos con sólo un grupo funcional, de la fórmula general 2



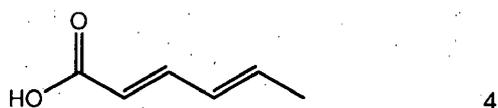
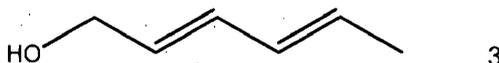
con el significado

- 10 Y = CH₂OH, COOH, COOA, CH₂NH₂, CH₂NHA,
con
A, Z y R¹ - R⁴ = simultánea o independientemente uno de otro, radical alquilo con 1 a 16 átomos de carbono, radical hidrocarbonado cíclico, radical hidrocarbonado aromático, pudiendo contener estos radicales también heteroátomos y/o grupos funcionales y/o dobles enlaces,

- 15 En el caso del radical Z se trata en este caso de un radical inerte que no reacciona con el componente A).

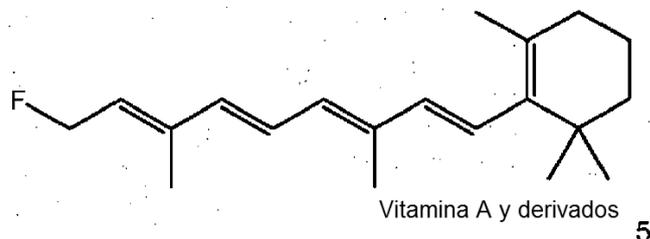
El radical Y reacciona con los grupos X funcionales del componente A) para dar el producto de reacción.

De manera particularmente preferida se emplea alcohol sorbínico 3 y/o ácido sorbínico 4.



20

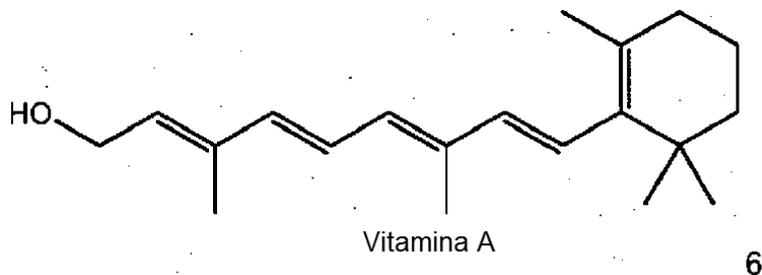
Otra clase preferida de dienos B) son los denominados retinoides de la siguiente fórmula 5:



F = OH, COOH, COOK, CHO,

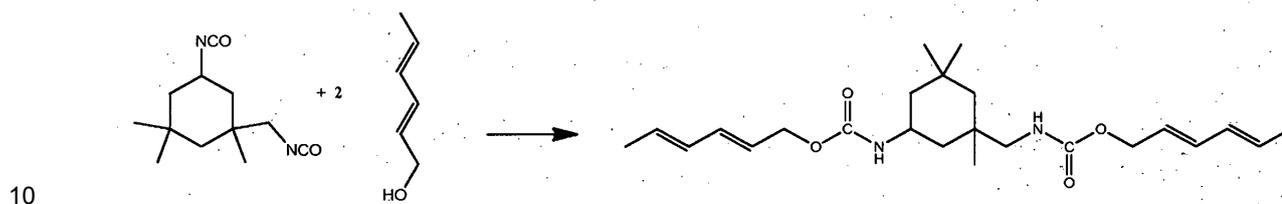
con K igual a radical alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, radical hidrocarbonado cíclico, radical hidrocarbonado aromático, en donde este radical puede contener también heteroátomos y/o grupos funcionales y/o dobles enlaces

preferiblemente de la fórmula 6:

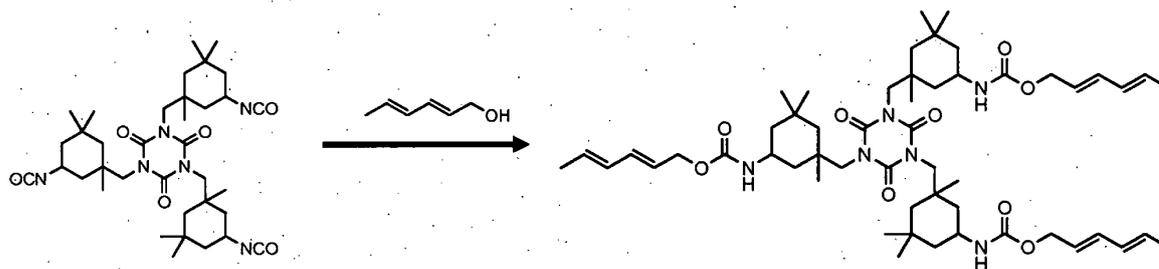


- 5 Para el experto en la materia es comprensible que los grupos funcionales de los compuestos A) y B) se deban elegir de manera que éstos reaccionen entre sí.

Como ejemplo de un producto de reacción de acuerdo con la invención se ha de mencionar en este caso la reacción de alcohol sorbínico con diisocianato de isoforona para formar un componente dieno difuncional capacitado para la reacción de Diels-Alder:



Como ejemplo de un producto de reacción de acuerdo con la invención con isocianuratos trimeros se ha de reseñar aquí la reacción de alcohol sorbínico con isocianurato de isoforona para formar un componente dieno trifuncional capacitado para la reacción de Diels-Alder:



- 15 Los dienos pueden prepararse a partir de la materia prima renovable sorbitol. En este caso, se trata de derivados de sorbina que son particularmente ecológicos. Lo mismo se cumple para los retinoides.

Otro objeto de la presente invención es el uso de los compuestos de acuerdo con la invención para la reticulación reversible o permanente con compuestos con al menos un doble enlace reactivo, denominados en lo que sigue también dienófilos.

- 20 Como dienófilos se definen aquellos compuestos que disponen de un doble enlace reactivo, en donde el doble enlace puede reaccionar por medio de una reacción de Diels-Alder con los dos dobles enlaces de los productos de reacción de acuerdo con la invención. Esta reacción discurre también en sentido inverso, formándose de nuevo los componentes individuales: por lo tanto, la reacción es reversible y se denomina retro-reacción de Diels-Alder. En

este caso, se reticula una formulación a base de al menos dos componentes diferentes, por medio de una reacción de Diels-Alder o bien de una hetero-reacción de Diels-Alder a la temperatura ambiente. En una segunda etapa del procedimiento se disuelve, a una temperatura elevada, al menos el 50%, preferiblemente al menos el 90% y de manera particularmente preferida al menos el 99% de los puntos de reticulación por medio de una retro-reacción de Diels-Alder o bien de una retro-hetero-reacción de Diels-Alder.

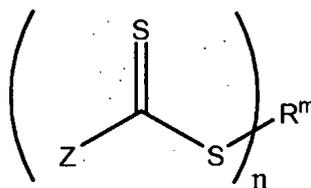
En una forma de realización preferida, en el caso del componente dienófilo se trata de un polímero bifuncional preparado mediante polimerización en los radicales por transferencia de átomos (ATRP). En este caso, la funcionalización tiene lugar con los grupos dieno mediante una sustitución análoga a polímeros o llevada a cabo durante la interrupción de átomos de halógeno en posición terminal. Esta sustitución puede tener lugar, por ejemplo, mediante la adición de mercaptanos funcionalizados con grupos dieno.

Preferiblemente, en el caso del dienófilo se trata de un compuesto con un doble enlace carbono-azufre y, con ello, en el caso de la reacción de reticulación preferida se trata de una hetero-reacción de Diels-Alder.

En la misma forma de realización preferida, como componente dienófilo se puede utilizar un compuesto orgánico de bajo peso molecular con 3 a 4 grupos ditioéster, de manera correspondiente a la realización anterior que presenta un grupo Z que reduce fuertemente la densidad de electrones del doble enlace C=S.

De manera particularmente preferida, en el caso del dienófilo se trata de un ditioéster.

De manera muy particularmente preferida, el dienófilo es un compuesto con la estructura



en donde en el caso de Z se trata de un grupo – de preferencia intensamente – sustractor de electrones, en el caso de R^m se trata de un grupo orgánico polivalente, preferiblemente basado en alcoholes alquílicos ramificados o lineales, aromáticos o una combinación de alcoholes multifuncionales alquílicos y aromáticos, compuestos halogenados multifuncionales, ácidos carboxílicos multifuncionales o aminas multifuncionales. Alternativamente, en el caso de R^m se puede tratar también de un polímero. El número de grupos ditioéster n es un número entre 2 y 20, preferiblemente entre 2 y 10, y de manera particularmente preferida entre 2 y 4.

En una forma de realización preferida, el grupo Z es un grupo 2-piridilo, un grupo fosforilo o un grupo sulfonilo. Además, entran en consideración grupos ciano o trifluorometilo, así como cualquier otro grupo Z que reduzca muy intensamente la densidad de electrones del doble enlace C=S y, por consiguiente, permita una rápida reacción de Diels-Alder.

Los polímeros reversibles o permanentemente reticulables, fácilmente accesibles mediante estas moléculas de reticulante de acuerdo con la invención son de gran interés para un amplio campo de aplicaciones. Por ejemplo, para aplicaciones de pegado desprendibles de nuevo son bien conocidas por el experto en la materia diversas posibilidades para la industria del automóvil o la industria de los semiconductores. Sin embargo, también en el caso de la construcción de máquinas, aparatos mecánicos de precisión o en la industria de la construcción son interesantes este tipo de pegamentos. Las formulaciones o bien procedimientos de acuerdo con la invención pueden pasar a emplearse en diferentes sectores de aplicación. La lista siguiente muestra algunos campos de aplicación preferidos a modo de ejemplo, sin limitar la invención a este respecto de forma alguna. Campos de aplicación preferidos de este tipo son, p. ej., pegamentos, masas de moldeo, tintas, selladores, masas de revestimiento tales como barnices o pinturas, materiales compuestos o el uso en la producción de cuerpos moldeados, p. ej., a través de procedimientos de prototipado rápido.

Un ejemplo de aplicación en el sector del prototipado rápido para los materiales reticulantes y des-reticulantes descritos en esta memoria se puede encontrar en el sector FDM (siglas inglesas de modelado por deposición fundida) o en la impresión 3D de procesos de chorro de tinta con masas fundidas poco viscosas.

Mediante los siguientes Ejemplos se describe con mayor detalle la invención así como la capacidad de realización.

Ejemplos

Descripciones de preparación de los aductos de alcohol sorbínico-IPDI o bien aductos de alcohol sorbínico-T1890

Ejemplo 1

5 **Aducto de IPDI-alcohol sorbínico (IPDI = diisocianato de isoforona) 2**

	1 mol de IPDI	222,2 g
	2 moles de alcohol sorbínico	196,3 g
	DBTL al 0,01%	0,042 g
	Jonol CP al 0,2%	0,839 g
10	acetona	100,0 g

En matraces de tres bocas de 500 ml se fundió alcohol sorbínico (60°C) y se dispuso con DBTL (dilaurato de dibutilestaño), Jonol CP y acetona. Después, se calentó hasta 40°C. A continuación, IPDI se añadió gota a gota a 40°C en el espacio de 3 h. La mezcla de reacción estaba exenta de NCO al cabo de 6 h a 40°C = 0,67% en peso, se continuó agitando durante otras 6 h a 40°C, contenido en NCO = 0,12% en peso. Después, la acetona se separó en un armario de secado en vacío a 40°C, y el sólido obtenido se molió. P. f.: 80-85°C.

15

Ejemplo 2

Aducto de VESTANAT T1890 (trimero del IPDI)-alcohol sorbínico

	1 mol de T1890/100	736,8 g
	3 moles de alcohol sorbínico	294,4 g
20	DBTL al 0,01%	0,103 g
	Jonol CP al 0,2%	2,06 g
	acetona al 50%	

Alcohol sorbínico, DBTL y Jonol CP se disolvieron en acetona (al 50%). Después, se disolvió IPDI-T1890 al 50% en acetona y se añadió gota a gota, a 40°C y en el espacio de 2 h, a la disolución de alcohol sorbínico y se continuó agitando durante 16 h, contenido en NCO = 0,1% en peso. La acetona se separó en el armario de secado en vacío a 40°C. El sólido obtenido se molió.

25

Reacción de Diels-Alder

Materiales Isoforona-bis(carbamato de sorbina) (IPDI-SA) (Evonik Industries AG),
1,4-bis(bromometil)benceno (al 97%, Aldrich),
30 hidruro de sodio (dispersión al 60% en aceite mineral, Aldrich),
tetrahidrofurano (THF, anhidro, ≥ 99,9%, ABCR),
fosfato de dietilo (> 99,0%, Fluka),
sulfuro de carbono (anhidro, ≥ 99,9%, Aldrich),
2-etilhexanoato de zinc (al 97%, Aldrich) y acetonitrilo (anhidro, 99,8%, Fluka) se utilizaron en el estado
35 suministrado.

Cloruro de zinc (Aldrich) se secó en vacío y se almacenó bajo atmósfera de gas protector.

Todos los otros disolventes se utilizaron sin purificación adicional.

Caracterizaciones. La espectroscopía por resonancia de spin nuclear ^1H (RMN) se llevó a cabo con un espectrómetro Bruker AM 250 que se hizo funcionar a 500 MHz, para núcleos de hidrógeno. Todas las muestras se
40 disolvieron en CDCl_3 o $\text{DMSO}-d_6$. La escala δ se calibró en el patrón interno trimetilsilano (TMS, $\delta = 0,00$ ppm).

Mediciones por cromatografía de permeación en gel (GPC) se llevaron a cabo en un sistema PL – GPC 50 Plus de Polymer Laboratories (Varian) que contenía un auto-muestreador, una antecolumna de PL-Gel, tamaño de esfera 5 μm (50 x 7,5 mm), una columna E mixta de PL-Gel, 5 μm (300 x 7,5 mm), tres columnas de PL-Gel mixtas, 5 μm

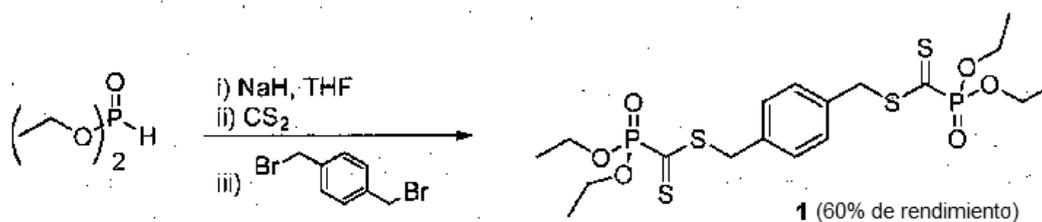
(600 x 7,5 mm) y un detector del índice difracción diferencial, con THF como eluyente a 35°C y a un caudal de 1 mL min⁻¹. El sistema SEC se calibró con patrones de poli(estireno) lineales que se extendían de 160 - 6 x 10⁶ g mol⁻¹, y patrones de poli(metacrilato de metilo) lineales que se extendían de 700 - 2 x 10⁶ g mol⁻¹. Los pesos moleculares con relación a PS se indican en el presente trabajo.

5 La *espectrometría de masas* se llevó a cabo en un espectrómetro de masas IXQ (ThermoFisher Scientific) que estaba equipado con una fuente de ionización bajo la presión atmosférica que trabajaba en un modo de electroproyección sustentado por pulverizador que se utilizó en el modo de iones positivo. El instrumento se calibró en el intervalo *m/z* de 195 - 1822 con ayuda de un patrón que contenía cafeína, acetato de Met-Arg-Phe-Ala (MRFA) y una mezcla a base de fosfazenos fluorados (Ultramark 1621) (Aldrich). Muestras (*c* = 0,1 - 0,2 mg mL⁻¹) se disolvieron en una mezcla 3:2 v/v a base de THF y metanol, dotada de acetato de sodio (0,014 mg mL⁻¹). Todos los espectros se obtuvieron dentro del intervalo *m/z* de 150 - 2000 con una tensión de pulverización de 5 kV y una temperatura capilar de 275°C. Como gas protector se utilizó nitrógeno (flujo: máximo 45%) y helio se utilizó como gas auxiliar (flujo: máximo 5%). Los cálculos másicos teóricos se llevaron a cabo con el software Isotope Viewer versión 1.0.

15 Síntesis de 1,4-fenilenbis(metilen)bis(ditioformato de (dietoxifosforil)metano)) (P-Di-enlazador) (1).

P-Di-enlazador 1 se sintetizó según el siguiente proceso. Una disolución a base de fosfito de dietilo (5,3 mL, 41,2 mmol) en THF anhidro (20 mL) se añadió gota a gota, bajo nitrógeno, a una suspensión a base de NaH (1,64 g, 41,2 mmol) en THF (40 mL) en un matraz de dos bocas que estaba provisto de un condensador de reflujo y de un agitador magnético. Tan pronto como terminó el desprendimiento de hidrógeno, la mezcla se calentó a reflujo durante 10 minutos. Después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente, la mezcla se continuó enfriando en un baño de nitrógeno líquido. Después, se añadió gota a gota CS₂ (12,26 mL, 203,6 mmol), y la mezcla se dejó calentar hasta la temperatura ambiente. Se continuó agitando durante otros 30 min, tras lo cual se añadió gota a gota a la mezcla de reacción 1,4-bis(bromometilbenceno) (5,44 g), disuelto en THF anhidro (40 mL). Se continuó con la agitación durante 3 h a la temperatura ambiente y luego se añadieron 200 mL de hexano, y la mezcla de reacción se filtró. El filtrado violeta se recogió y el disolvente se separó a presión reducida. El producto bruto se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice, primero con hexano como eluyente para separar las impurezas y luego con acetato de etilo como eluyente para la recogida del producto 1. Después de la separación del disolvente a presión reducida, se obtuvo el P-Di-enlazador 1 en forma de un sólido de color fucsia oscura (rendimiento del 60%).
 30 ¹H-RMN (250 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C): δ (ppm) = 7,36 (s, 4H, ArH), 4,57 (s, 4H, -CH₂S-), 4,21-4,08 (m, 8H, -OCH₂CH₃), 1,30-1,21 (t, *J* = 7 Hz, 12 H, -CH₂CH₃). ESI-MS+Na (*m/z*) calculado 553,01; encontrado 553,12.

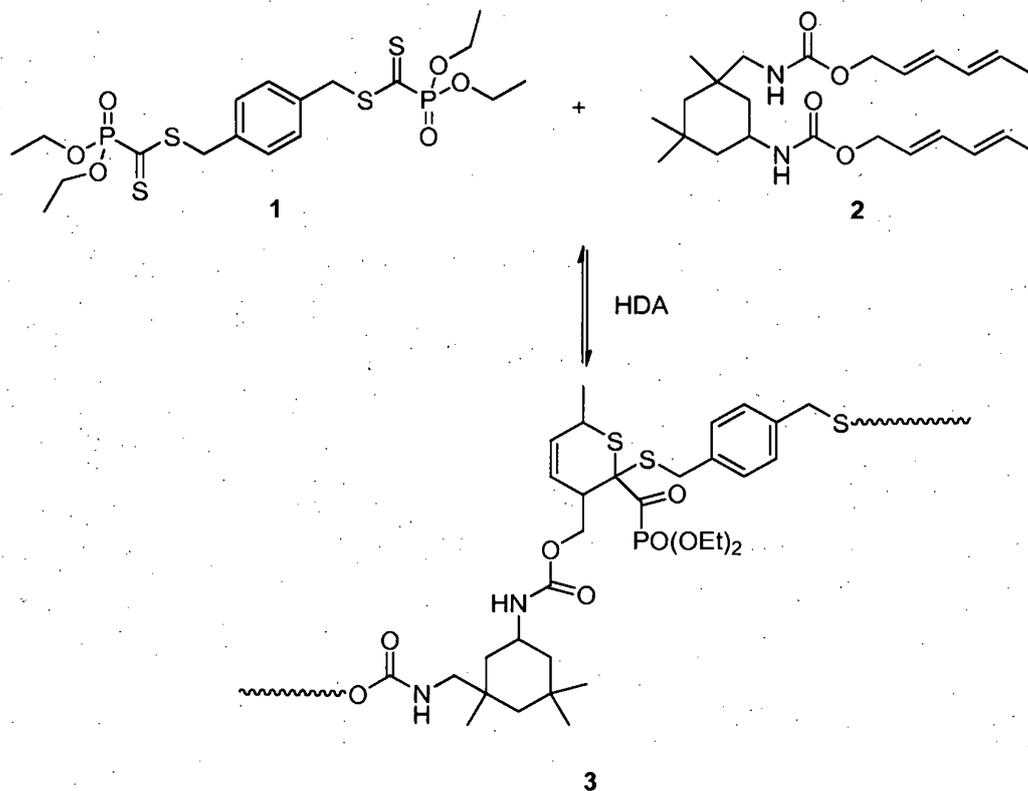
Esquema 1. Síntesis de fosfato ditioéster Di-enlazador 1.



35 Reacción de Diels-Alder: Polimerización escalonada de P-Di-enlazador 1 e IPDI-SA 2 que conduce al producto 3.

Un proceso de polimerización típico era como sigue: tanto IPDI-SA como P-Di-enlazador se disolvieron por separado en acetonitrilo y se mezclaron en una relación de 1 : 1 con relación a grupos funcionales de modo que la concentración de la disolución obtenida era 1,8 M. A la mezcla de reacción se añadieron 1,1 equivalentes de cloruro de zinc (ZnCl₂). Esta mezcla se calentó durante 4 h a 50°C. La mezcla viscosa se diluyó en 1 mL de cloroformo, se extrajo con agua para la separación de ZnCl₂ y se secó (rendimiento de 85 - 96%). Esta reacción de polimerización escalonada se llevó a cabo en presencia de acetonitrilo, con el fin de obtener el producto 3. El producto se analizó mediante SEC. *M_n* = 8100 g mol⁻¹ después de 2 horas.

Esquema 2. El producto de cicloadición **3** (representada una estructura simplificada de un posible regio/estéreo-isómero) que se forma a partir de la reacción con HDA de **1** y **2**.

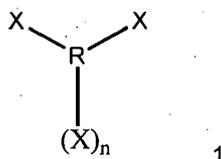


- 5 **Retro-reacción de Diels-Alder (rDA) de 3.** Un proceso de reacción típico era como sigue: 100 mg del polímero **3** se disolvieron en 5 mL de acetonitrilo. Bajo agitación, la disolución se calentó en un tubo a presión durante 40 min hasta 140°C. La temperatura se varió de 120 - 160°C y el tiempo de reacción se varió de 10 a 160 min. Después se enfrió bruscamente con nitrógeno líquido. Una muestra (0,1 mL) del producto de la rDA se diluyó en THF (0,4 mL) y se analizó mediante GPC y espectroscopía de masas. Los resultados se representan en la Figura 1.

REIVINDICACIONES

1. Producto de reacción a base de

A) al menos un isocianato y/o amina con al menos dos grupos funcionales por molécula de la fórmula general 1



5

con el significado

n = 0, 1,

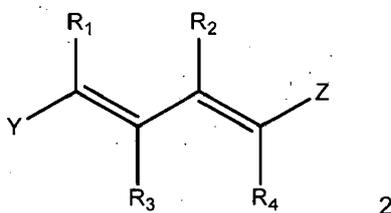
X = NCO, NH₂, NHA,

10 A = H, simultánea o independientemente uno de otro, radical alquilo con 1 a 16 átomos de carbono, radical hidrocarbonado cíclico, radical hidrocarbonado aromático, pudiendo contener este radical también heteroátomos y/o grupos funcionales y/o dobles enlaces,

R = radical hidrocarbonado alifático o cicloalifático que puede contener también heteroátomos y/o grupos funcionales y/o dobles enlaces,

y

15 B) al menos un dieno con un grupo funcional de la fórmula general 2



con el significado

Y = CH₂OH, COOH, COOA, CH₂NH₂, CH₂NHA,

20 A, Z y R¹ - R⁴ = simultánea o independientemente uno de otro, radical alquilo con 1 a 16 átomos de carbono, radical hidrocarbonado cíclico, radical hidrocarbonado aromático, pudiendo contener estos radicales también heteroátomos y/o grupos funcionales y/o dobles enlaces,

en donde todos los grupos funcionales X de A) se hacen reaccionar con la cantidad equivalente de B).

25 2. Producto de reacción según la reivindicación 1, en donde como componente A) se emplean diisocianatos o isocianuratos alifáticos y cicloalifáticos.

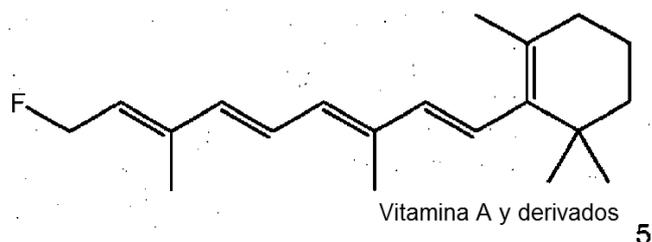
3. Producto de reacción según la reivindicación 2, en donde se emplean IPDI, TMDI, HDI y/o H₁₂MDI solos o en mezclas y/o los trómeros de IPDI, HDI y/o H₁₂MDI solos o en mezclas.

30 4. Producto de reacción según la reivindicación 1, en donde como componente A) se emplean diaminas elegidas de 1,3- y 1,4-diaminometilciclohexano, hexandiamina-1,6 (HDA), 2,2,4- o bien 2,4,4-trimetilhexanamina-1,6, así como sus mezclas, 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (isoforondiamina, IPDA), 4,4'-metilendiciclohexildiamina, 2,4-

metilenciclohexildiamina, 2,2'-metildiciclohexildiamina, así como mezclas arbitrarias de estos isómeros (H₁₂MDA), poliéterdiaminas, también pueden emplearse mezclas de las aminas, preferiblemente IPDA, HDA y/o H₁₂MDA.

5. Producto de reacción según al menos una de las reivindicaciones precedentes, en donde como componente B) se emplea alcohol sorbínico y/o ácido sorbínico.

5 6. Producto de reacción según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4 precedentes, en donde como componente B) se emplean retinoides de la siguiente fórmula 5:

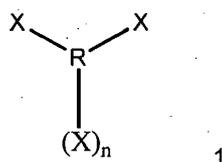


F = OH, COOH, COOK, CHO,

10 con K igual a radical alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, radical hidrocarbonado cíclico, radical hidrocarbonado aromático, en donde este radical puede contener también heteroátomos y/o grupos funcionales y/o dobles enlaces.

7. Uso de productos de reacción a base de

A) al menos un isocianato y/o amina con al menos dos grupos funcionales por molécula de la fórmula general 1



15 con el significado

n = 0, 1,

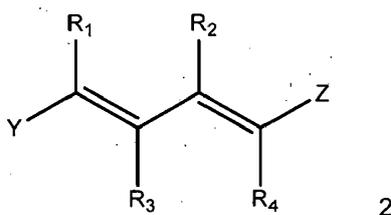
X = NCO, NH₂, NHA,

20 A = H, simultánea o independientemente uno de otro, radical alquilo con 1 a 16 átomos de carbono, radical hidrocarbonado cíclico, radical hidrocarbonado aromático, pudiendo contener este radical también heteroátomos y/o grupos funcionales y/o dobles enlaces,

R = radical hidrocarbonado alifático o cicloalifático que puede contener también heteroátomos y/o grupos funcionales y/o dobles enlaces,

y

B) al menos un dieno con un grupo funcional de la fórmula general 2



25

con el significado

Y = CH₂OH, COOH, COOA, CH₂NH₂, CH₂NHA,

A, Z y R¹ - R⁴ = simultánea o independientemente uno de otro, radical alquilo con 1 a 16 átomos de carbono, radical hidrocarbonado cíclico, radical hidrocarbonado aromático, pudiendo contener estos radicales también heteroátomos y/o grupos funcionales y/o dobles enlaces,

en donde todos los grupos funcionales X de A) se hacen reaccionar con la cantidad equivalente de B),

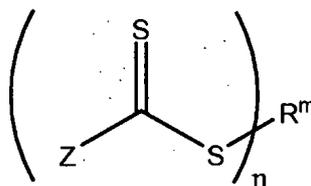
para la reticulación reversible o permanente con compuestos con al menos un doble enlace reactivo (dienófilos).

10 8. Uso de productos de reacción según la reivindicación 7, en donde como componente dienófilo se emplea un polímero bifuncional preparado mediante polimerización en los radicales por transferencia de átomos (ATRP).

9. Uso de productos de reacción según la reivindicación 7, en donde como componente dienófilo se emplea un compuesto con un doble enlace carbono-azufre.

15 10. Uso de productos de reacción según la reivindicación 7, en donde como componente dienófilo se emplea un ditióéster.

11. Uso de productos de reacción según la reivindicación 7, en donde como componente dienófilo se emplea un compuesto con la estructura



20 en donde en el caso de Z se trata de un grupo sustractor de electrones, en el caso de R^m se trata de un grupo orgánico polivalente, n es un número entre 2 y 20.

12. Uso de productos de reacción según la reivindicación 11, en donde R^m significa un grupo orgánico polivalente basado en alcoholes alquílicos ramificados o lineales, aromáticos o una combinación de alcoholes multifuncionales alquílicos y aromáticos, compuestos halogenados multifuncionales, ácidos carboxílicos multifuncionales o aminas multifuncionales, o un polímero.

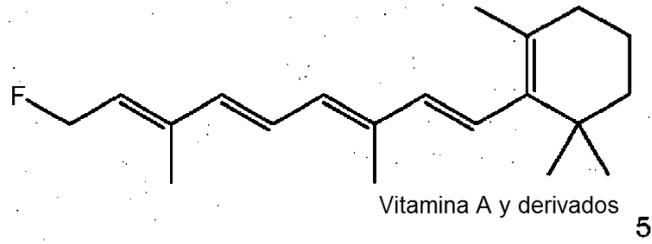
25 13. Uso de productos de reacción según las reivindicaciones 11 a 12, en donde Z representa un grupo 2-piridilo, un grupo fosforilo, un grupo sulfonilo, un grupo ciano o trifluorometilo.

14. Uso de productos de reacción según las reivindicaciones 7 a 13, para pegamentos, masas de moldeo, tintas, selladores, masas de revestimiento, barnices, pinturas, materiales compuestos.

30 15. Uso de productos de reacción según las reivindicaciones 7 a 13, en la producción de cuerpos moldeados, p. ej., a través de procedimientos de prototipado rápido.

16. Uso de productos de reacción según las reivindicaciones 7 a 15, en donde como componente B) se emplea alcohol sorbínico y/o ácido sorbínico.

17. Uso de productos de reacción según las reivindicaciones 7 a 15, en donde como componente B) se emplean retinoides de la siguiente fórmula 5:



F = OH, COOH, COOK, CHO,

con K igual a radical alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, radical hidrocarbonado cíclico, radical hidrocarbonado aromático, en donde este radical puede contener también heteroátomos y/o grupos funcionales y/o dobles enlaces.

Anejo

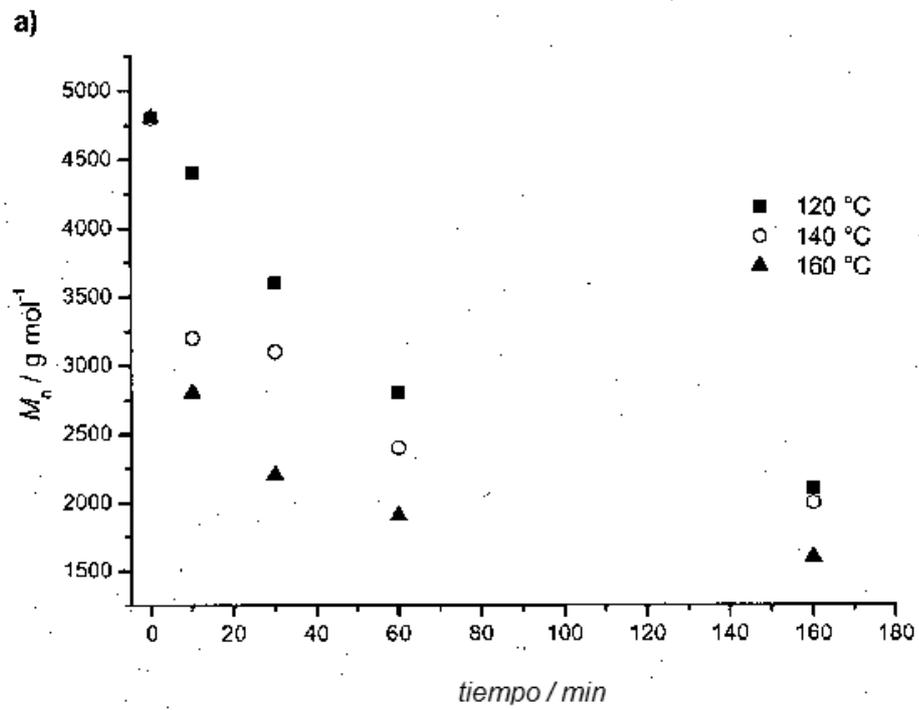


Figura 1. Disminución de M_n con tiempo de reacción creciente (a) de la reacción de rDA de **3** en acetonitrilo ($c^{\circ}_7 = 20 \text{ mg mL}^{-1}$ a 120, 140 y 160°C.