

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 881**

21 Número de solicitud: 201631436

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 71/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

11.11.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

11.06.2018

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2017/070751

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)**

**C/ Serrano, 117
28006 Madrid ES**

72 Inventor/es:

**REINECKE, Helmut;
GALLARDO RUIZ, Alberto;
NAVARRO CRESPO, Rodrigo;
GARCÍA SÁNCHEZ, Carolina;
MÁRQUES MATE SANZ, Tamara y
ELVIRA PUJALTE, Carlos**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE POLÍMEROS CON GRUPOS ISOCIANATO**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de polímeros con grupos isocianato.

Procedimiento para obtener polímeros portadores de grupos isocianatos a partir de polímeros aminados, tanto aminas alifáticas como aromáticas, y de manera simple y en condiciones suaves. Estos polímeros portadores de grupos isocianatos pueden ser usados como intermedios reaccionando con compuestos que comprenden grupos amina, alcohol, tioles o ácidos carboxílicos, para obtener polímeros con modificaciones posteriores.

ES 2 671 881 A1

Procedimiento de obtención de polímeros con grupos isocianato**DESCRIPCIÓN**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para obtener polímeros portadores de grupos isocianatos a partir de polímeros aminados, tanto con aminas alifáticas como aromáticas, y de manera simple y en condiciones suaves. Estos polímeros portadores de grupos isocianatos pueden ser usados como intermedios reaccionando con compuestos que comprenden grupos amina, alcohol, tioles o ácidos
10 carboxílicos, para obtener polímeros con modificaciones posteriores. Por tanto, la presente invención pertenece al sector de nuevos materiales polímeros funcionalizados.

ESTADO DE LA TÉCNICA

15

La preparación de polímeros portadores de grupos isocianato (NCO) en la cadena lateral son de gran interés debido a la alta reactividad de este grupo funcional frente a alcoholes, amina, tioles y otros grupos con hidrógenos activos. A través de los grupos isocianatos estos polímeros pueden ser fácilmente modificados, entrecruzados o
20 usados para conectar otras cadenas como injertos.

Existen algunos monómeros vinílicos portadores de grupos isocianato como el vinilisocianato o el isopropenilisocianato que han sido empleados para formar y estudiar los homopolímeros y copolímeros correspondientes (Werner Mormann y
25 Kerstin Schmalz, *Macromolecules*, 27, 7115-7120 (1994)). Otros copolímeros portadores de grupos NCO han sido descritos con co-monomero portador del grupo isocianato, como por ejemplo el β -aliloxietil isocianato y el 9-decenil isocianato (G. B. Butler y S. B. Monroe, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A5(6), 1057 (1971)), el O-isocianatoetil metacrilato (R. K. Graham, *J. Polym. Sci.*, 24, 367 (1957)) y el N-(6-
30 isocianato)-hexilacrilamida (B. Vollmert, *Angew. Makromol. Chem.*, 3-1, 1 (1968)).

También ha sido descrito el uso de β -estireno isocianato como co-monomero en la copolimerización de estireno y acrilonitrilo (A. Liebersohn, D. H. Kohn, *Journal of Applied Polymer Science*, 23, 3445-3448 (1979)).

35

En la mayoría de los casos descritos los polímeros obtenidos tienen bajos pesos moleculares y bajos contenidos de grupos isocianato. Por esta razón, estos materiales han tenido poca utilidad y baja repercusión.

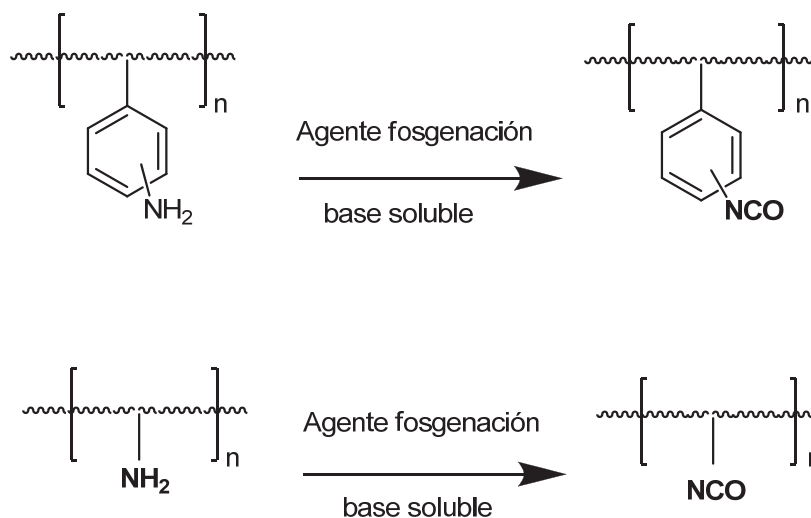
5 Por otro lado, en el caso de mono- y diaminas, los isocianatos correspondientes se obtienen en general con rendimientos excelentes (US6265739B1), muy por encima del 90% y los productos secundarios formados, principalmente ureas que se forman entre los isocianatos formados y grupos amina todavía presentes en la mezcla, se eliminan fácilmente por destilación o recristalización. En compuestos multi-aminados
10 como un polímero aminado, sin embargo, los enlaces urea se forman entre cadenas poliméricas diferentes, se obtienen productos entrecruzados y por lo tanto inutilizables.

Por tanto, existe la necesidad de encontrar procesos alternativos de obtener polímeros
15 portadores de grupos isocianato de manera simple y en condiciones suaves.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento general para sintetizar, a partir de
20 polímeros aminados en las cadenas laterales, tanto con aminas primarias alifáticas como aromáticas, y de manera simple y en condiciones de reacción suaves, polímeros con grupos isocianato.

El procedimiento de la invención proporciona la transformación de los grupos amina
25 primaria (-NH₂) correspondientes y contenidos en las cadenas laterales del polímero en isocianatos utilizando preferiblemente cantidades equimolares de difosgeno o trifosgeno, como agentes de fosgenación, y una amina terciaria soluble como el aceptor de ácido (esquema 1). La transformación de todos los grupos de amina se lleva a cabo simultáneamente y de forma instantánea, como se muestra por la
30 invariabilidad del peso molecular del polímero y la ausencia de productos reticulados. Por tanto, el grado de isocianatación de los polímeros formados se corresponde con el grado de aminación de los polímeros de partida.



Esquema 1. Esquema del procedimiento de la invención.

Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un polímero, preferiblemente lineal, portador de grupos isocianato en sus cadenas laterales, donde dicho procedimiento comprende las siguientes etapas:

- a. preparar una disolución polimérica que comprende:
 - i. un polímero con grupos amino en sus cadenas laterales, que pueden ser tanto aminas primarias alifáticas como aromáticas,
 - ii. una base soluble en el medio de reacción, y
 - iii. un disolvente inerte y seco,

donde los moles de la base (ii) con respecto a un mol de los grupos amino del polímero (i) es mayor a 2;

- b. añadir la disolución polimérica de la etapa (a) a una disolución de fosgenación que comprende un agente de fosgenación seleccionado entre trifosgeno o difosgeno y un disolvente inerte y seco; y
- c. lavar con agua fría (agua a una temperatura de entre 0°C y 14°C, más preferiblemente entre 0°C y 7°C) y secar la fase orgánica obtenida en la etapa (b) y añadir hexano para precipitar el polímero con grupos isocianato obtenido.

Los agentes de fosgenación, triclorometilcloroformiato (difosgeno), un líquido a temperatura ambiente y bis(triclorometilcarbonato (trifosgeno), una sustancia cristalina, se utilizan en presencia de una base para capturar el clorhídrico formado durante el proceso.

En una realización preferida del procedimiento de la invención, la base (ii) de la etapa (a) es una amina terciaria. Preferiblemente la base aminada se selecciona de entre trietilamina, diisopropiletilamina o DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano).

5 Más preferiblemente los moles de la base (ii) con respecto a un mol de los grupos amino del polímero (i) es de entre 2,0 y 3,5, aún más preferiblemente es de entre 2,0 y 2,1.

10 El disolvente (iii) de la etapa (a) o disolvente de la disolución de fosgenación de la etapa (a) son cualquier disolvente inerte y seco que no contenga protones ácidos conocidos por cualquier experto en la materia y que, por ejemplo, se puede seleccionar de entre tetrahidrofurano (THF), CHCl_3 , CH_2Cl_2 (DCM), tolueno, dioxano, benceno o cualquiera de sus combinaciones.

15 En una realización preferida, el disolvente (iii) de la etapa (a) es THF/DCM, más preferiblemente THF/DCM 1:4.

En otra realización preferida, el disolvente de la disolución de fosgenación de la etapa (a) es DCM.

20 En una realización preferida, la cantidad de fosgeno formada por el agente de fosgenación se encuentra en una cantidad equimolar con respecto a los grupos amino del polímero, por tanto, los moles del agente de fosgenación con respecto a un mol de los grupos amino del polímero (i) dependerá del agente de fosgenación utilizado. Si el agente de fosgenación es el trifosgeno, la cantidad de agentes de fosgenación utilizado será de 0,333 mol de trifosgeno por mol de los grupos amino del polímero. En el caso de que el agente de fosgenación sea bifosgeno se necesitarán 0,5 mol de bifosgeno por mol de los grupos amino del polímero.

30 En otra realización preferida, la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura de entre -30°C y 80°C , más preferiblemente 0°C - 20°C .

35 El polímero aminado (i) de la etapa (a) se puede seleccionar de la lista que comprende, poliepiclorohidrina aminado, polietilenglicol aminado, polivinilpirrolidona aminado, policloruro de vinilo aminado, poliacrilato aminado, polialquilacrilato aminado, poliestireno aminado, aminoalquilado o aminoclorado, y cualquiera de sus combinaciones en forma de copolímeros.

Los polímeros portadores de grupos isocianatos en la cadena lateral obtenidos por el procedimiento descrito en la presente invención pueden ser usados como intermedios para obtener polímeros con modificaciones posteriores, debido a la alta reactividad de este grupo funcional frente a compuestos que contienen grupos con hidrógenos activos, como por ejemplo pero sin limitarse a compuestos con al menos un grupo amina, primaria o secundaria ($-\text{NH}_2$ o $-\text{NR}'\text{H}$, donde R' puede ser un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ o un grupo arilo), alcohol ($-\text{OH}$), tiol ($-\text{SH}$) o ácido carboxílico ($-\text{COOH}$).

Por tanto, un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de polímeros lineales funcionalizados que comprende la reacción entre un polímero con grupos isocianato en sus cadenas laterales obtenido mediante el procedimiento descrito en la presente invención y un reactivo que contiene grupos con hidrógenos activos seleccionado de entre grupos amina, alcoholes, tioles o ácido carboxílico.

Una realización particular del anterior aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un polímero lineal con grupos urea en sus cadenas laterales, donde dicho procedimiento comprende:

- a. obtener un polímero con grupos isocianato en sus cadenas laterales mediante el procedimiento del primer aspecto de la presente invención descrito anteriormente;
- b. disolver el polímero obtenido en (a) en un disolvente neutro y añadir una amina, preferiblemente una mono-, dialquil- o aril amina, más preferiblemente dietilamina a una temperatura de entre 0°C y 120°C , preferiblemente 60°C , durante un tiempo de entre 10 minutos y 2 horas;
- c. precipitar el polímero obtenido en (b), y
- d. purificar el polímero obtenido en (c) mediante tres ciclos de disolución-precipitación en los disolventes apropiados.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIG. 1.- Espectros FTIR-ATR de PVC, PVC aminado y PVC portador de grupos de NCO.

5

FIG. 2.- H-RMN de PVC-NH₂-8% convertido a través de PVC-NCO-8% en PVC-N(CH₂CH₃)₂

EJEMPLOS

10

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

Ejemplo 1.- Preparación de PVC-NH₂-10%: Se disolvió 1 gramo (0,016 mol) de PVC (policloruro de vinilo) en 20 ml de THF y añade 80 ml de acetona. A esto se añadió una disolución de 200 mg (0,0016 mol) de amino tiofenol y 64 mg (0,0016 mol) de NaOH (en polvo) en 10 ml de etanol y se calentó la mezcla, bajo un flujo de nitrógeno, durante 15 horas a 80°C. Después se precipitó la mezcla en metanol y purificó el polímero precipitado empleando tres ciclos de solución/precipitación en THF/MeOH. Después del secado se obtuvo 1,1 g de un PVC en el que aproximadamente un 10 mol% de los cloros fue sido sustituido por grupos aminas primarias alifáticas.

15

20

Ejemplo 2.- Preparación de PVC-NCO-10%: Se disolvió 1 gramo (14 mmol) de PVC-NH₂-10% obtenido en el ejemplo 1 en 20 ml de THF seco y 80 ml de diclorometano y se añadió 0,4 ml (2,8 mmol) de trietilamina. Esta disolución se añadió a temperatura ambiente bajo agitación a una disolución de 140 mg (0,5 mmol) de trifosgeno en 10 ml de diclorometano. Después de un minuto se lavó la mezcla de reacción dos veces con agua/hielo para eliminar las sales cuaternarias formadas, se secó la fase orgánica con MgSO₄ y precipitó la disolución en hexano. Se aisló el polímero modificado por centrifugación o filtrado y se obtuvo después del secado unos 800 mg de PVC-NCO-10% (FIG. 1).

25

30

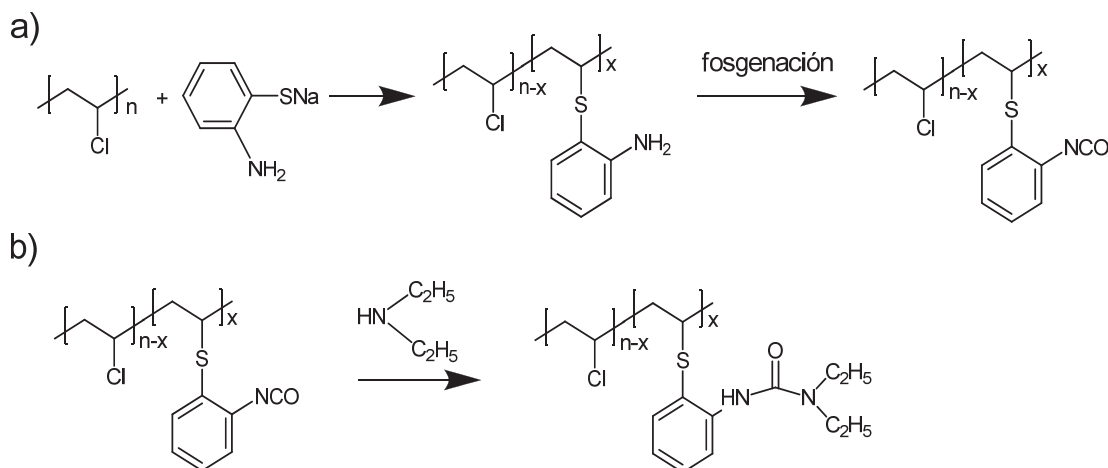
Ejemplo 3.- Preparación de PVC-NHCON(C₂H₅)₂-8%: Se transformó 1 gramo (14 mmol) de PVC-NH₂-8% en PVC-NCO-8% en las mismas condiciones que en el ejemplo 2 anterior y se disolvieron en 50 ml de THF absoluto. Se añadió 110 mg (1,4

35

mmol) de dietilamina y agitó a 60°C durante 3 horas. Después se precipitó en metanol y purificó el polímero obtenido con tres ciclos de disolución-precipitación en THF-metanol(MeOH). Se obtuvieron 1 g de un polímero PVC-NHCON(C₂H₅)₂-8% cuyo H-RMN se muestra en la FIG. 2.

5

Los ejemplos anteriores se muestran en el siguiente esquema de reacción:



Esquema 2: a) Preparación de PVC aminado y posterior fosgenación a PVC con grupo isocianato, b) transformación del polímero portador de grupos isocianato a PVC portadora de grupos urea.

10

En esta reacción (a) empleando PVC portador de grupos amina primaria aromática, se obtuvo por una reacción de sustitución nucleófila del 8 mol % de los átomos de cloro por aminotiofenol.

15

Para conseguir el objetivo de una transformación cuantitativa de todos los grupos amina y obtener un polímero lineal y soluble portador de grupos isocianatos se han realizado una serie de experimentos empleando diferentes condiciones experimentales. En particular se utilizó como agente fosgenante una disolución al 15 % en peso de fosgeno en tolueno, difosgeno y trifosgeno empleando diferentes estequiometrías con respecto al número de grupos amino en el polímero aminado. Además, se emplearon diferentes tipos y cantidades de base necesaria para capturar el clorhídrico formado durante la reacción. Las condiciones experimentales ensayadas están resumidas en la tabla 1 y corresponden al mismo protocolo de síntesis descrito en el ejemplo 2.

25

Tabla 1: Condiciones experimentales empleados para transformar PVC portador de 8 mol% de grupos amina primaria aromática en un polímero portador de grupos isocianato.

Muestra	Agente fosgenante	Mol fosgenante por mol amina	base	Mol base por mol amina	observación
1	Disolución de fosgeno (15%)	1,03 mol	NEt ₃	2,2 mol	reacción incompleta y entrecruzamiento
2	Disolución de fosgeno (15%)	2,0 mol	NEt ₃	2,2 mol	reacción incompleta y entrecruzamiento
3	Disolución de fosgeno (15%)	3,0 mol	NEt ₃	2,2 mol	reacción incompleta y entrecruzamiento
4	trifosgeno	0,35 mol	NEt ₃	Sin base	reacción incompleta y entrecruzamiento
5	trifosgeno	0,35 mol	NEt ₃	1,8 mol	reacción incompleta y entrecruzamiento
6	trifosgeno	0,35 mol	NEt ₃	1,9 mol	reacción incompleta y entrecruzamiento
7	trifosgeno	0,35 mol	NEt ₃	2,0 mol	Conversión total, polímero soluble
8	trifosgeno	0,35 mol	NEt ₃	2,1 mol	Conversión total, polímero soluble
9	trifosgeno	0,35 mol	DIPEA	2,1 mol	Conversión total, polímero soluble
10	trifosgeno	0,5 mol	DABCO	2,1 mol	Conversión total, polímero soluble
11	trifosgeno	0,35 mol	Na ₂ CO ₃	2,1 mol	reacción

					incompleta y entrecruzamiento
12	difosgeno	0,5 mol	NEt ₃	2,1 mol	Conversión total, polímero soluble

donde: DIPEA: *N,N*-Diisopropiletilamina; NEt₃: Trietilamina y DABCO: 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano.

5 Las fosgenaciones se llevaron a cabo en mezclas secas 1:4 de THF/CH₂Cl₂. Es imprescindible añadir la disolución polímero/base a la disolución que contiene el agente fosgenante y no al revés. Después de la adición se diluyó con CH₂Cl₂ y extrajo dos veces con agua fría para eliminar las sales cuaternarias formadas durante la reacción entre la base y el ácido clorhídrico. Después se secó la fase orgánica y precipitó el polímero modificado en hexano. Se concluye que no es posible conseguir

10 polímeros solubles usando fosgeno en disolución, ni siquiera empleando un gran exceso con respecto al número de grupos amina. Por otro lado, el uso de 0,5 mol/mol amina de difosgeno como precursor de dos equivalentes de fosgeno o 0,35 mol/amina de trifosgeno como precursor de tres equivalentes de fosgeno permite la transformación cuantitativa de todos los grupos amina del polímero en grupos

15 isocianato cuando hay un mínimo de dos equivalentes de una base soluble en el medio de reacción. Empleando un ligero defecto de base o el uso de una base no soluble en el medio, como Na₂CO₃, no se consigue los productos deseados.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de un polímero lineal con grupos isocianato en sus cadenas laterales, donde dicho procedimiento comprende las siguientes etapas:
- 5 a. preparar una disolución polimérica que comprende:
- i. un polímero con grupos amino en sus cadenas laterales,
 - ii. una base, soluble en el medio de reacción, y
 - iii. un disolvente inerte y seco,
- 10 donde los moles de la base (ii) con respecto a un mol de los grupos amino del polímero (i) es mayor a 2;
- b. añadir la disolución polimérica de la etapa (a) a una disolución de fosgenación que comprende un agente de fosgenación seleccionado entre trifosgeno o difosgeno y un disolvente inerte y seco; y
- 15 c. lavar con agua a una temperatura de entre 0°C y 14°C, secar la fase orgánica obtenida en la etapa (b) y añadir hexano para la precipitación del polímero con grupos isocianato obtenido.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la base (ii) de la etapa (a) es una amina terciaria.
- 20 3. Procedimiento según la reivindicación 2, donde la base se selecciona de entre trietilamina, diisopropiletilamina o DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano).
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde los moles de la base (ii) con respecto a un mol de los grupos amino del polímero (i) es de entre 2,0 y 3,5.
- 25 5. Procedimiento según la reivindicación 4, donde los moles de la base (ii) con respecto a un mol de los grupos amino del polímero (i) es de entre 2,0 y 2,1.
- 30 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el disolvente (iii) de la etapa (a) o el disolvente de la disolución de fosgenación de la etapa (a) se selecciona de entre THF, CHCl₃, CH₂Cl₂, tolueno, dioxano, benceno o cualquiera de sus combinaciones.

35

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el disolvente (iii) de la etapa (a) es THF/DCM y/o el disolvente de la disolución de fosgenación de la etapa (a) es DCM.
- 5 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde los moles de fosgeno proveniente del agente de fosgenación se encuentra en una cantidad equimolar con respecto a los grupos amino del polímero (i)..
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura de entre -30°C y 80°C, más preferiblemente entre 0°C y 30°C.
- 10 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el polímero aminado de la etapa (a) se selecciona de la lista que comprende poliepiclorohidrina aminado, polietilenglicol aminado, polivinilpirrolidona aminado, policloruro de vinilo aminado, poliacrilato aminado, polialquilacrilato aminado, poliestireno aminado, aminoalquilado o aminoclorado y cualquiera de sus copolímeros.
- 15 11. Procedimiento de obtención de polímeros lineales funcionalizados que comprende la reacción entre un polímero con grupos isocianato en sus cadenas laterales obtenido mediante el procedimiento descrito según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 y un reactivo que contiene un grupo con hidrógenos activos seleccionado de entre grupos amina, alcoholes, tioles o ácido carboxílico.
- 20 12. Procedimiento de obtención de un polímero lineal con grupos urea en sus cadenas laterales, donde dicho procedimiento comprende:
- 25 a. obtener un polímero con grupos isocianato en sus cadenas laterales mediante el procedimiento descrito según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10;
- 30 b. disolver el polímero obtenido en (a) en un disolvente neutro y añadir una amina a una temperatura de entre 0°C y 120°C durante un tiempo de entre 10 mn y 2 h;
- c. precipitar el polímero obtenido en (b); y
- 35 d. purificar el polímero obtenido en (c) mediante tres ciclos de disolución-precipitación.

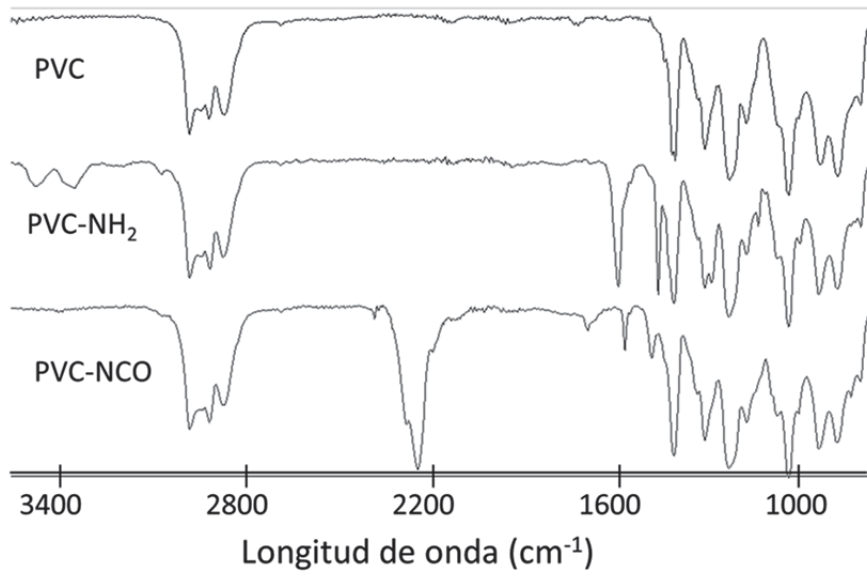


FIG. 1

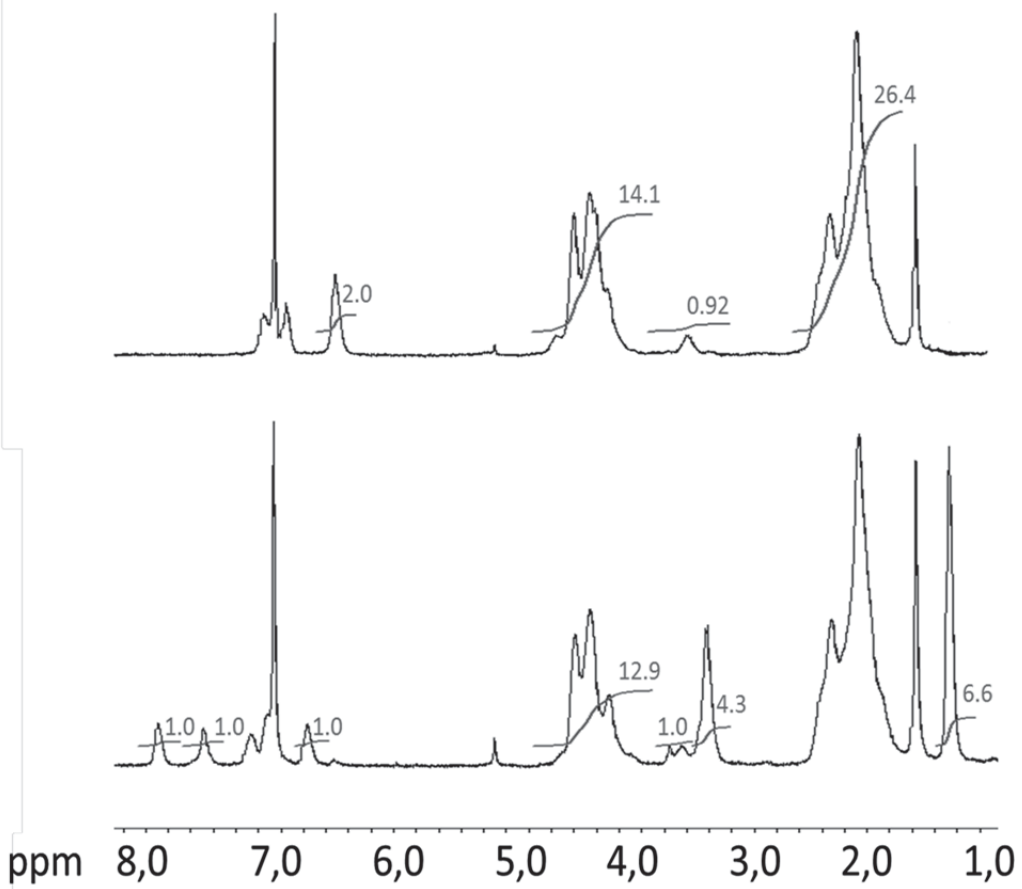


FIG. 2