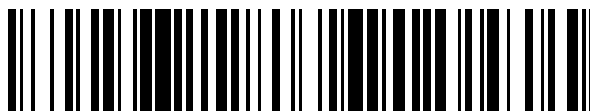


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 738 681**

51 Int. Cl.:

C07D 317/38 (2006.01)

C08G 61/08 (2006.01)

C08G 61/12 (2006.01)

C08G 71/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.04.2016 PCT/FR2016/050774**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.10.2016 WO16162627**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.04.2016 E 16722280 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 3280706**

54 Título: **Polímeros hidrocarbonados que comprenden dos grupos terminales ciclocarbonato de exo-vinileno**

30 Prioridad:

10.04.2015 FR 1553103

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

24.01.2020

73 Titular/es:

**BOSTIK SA (100.0%)
420 rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**MICHAUD, GUILLAUME;
SIMON, FRÉDÉRIC y
FOUQUAY, STÉPHANE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 738 681 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

Polímeros hidrocarbonados que comprenden dos grupos terminales ciclocarbonato de exo-vinileno

5 La presente invención tiene por objetivo polímeros hidrocarbonados que comprenden dos grupos terminales ciclocarbonato de exo-vinileno (también denominados en la presente solicitud polímeros hidrocarbonados con terminaciones de ciclocarbonato de exo-vinileno).

La invención se refiere también a la utilización de estos polímeros hidrocarbonados para la preparación de poliuretanos, sin isocianato, por reacción con al menos un compuesto que comprende al menos un grupo amino. Estos poliuretanos, una vez formulados, se destinan a utilizarse en composiciones de revestimientos, de selladores o de adhesivos.

10 La síntesis de poliuretanos se hace tradicionalmente por reacción entre un diol y un diisocianato. Los diisocianatos son compuestos tóxicos como tales, y se obtienen generalmente a partir de fosgeno, que es muy tóxico por inhalación o por contacto. El procedimiento de fabricación usado en la industria utiliza generalmente la reacción de una amina con un exceso de fosgeno para formar un isocianato.

15 La investigación de alternativas a la síntesis de poliuretanos sin utilizar isocianato (o NIPU para "Non Isocyanate PolyUrethane" en inglés, es decir, "poliuretano sin isocianato"), representa por tanto un reto importante.

Esta investigación tiene por objetivo numerosos estudios. Las ideas más estudiadas se refieren a la utilización de polímeros susceptibles de reaccionar con aminas u oligómeros de aminas para formar poliuretanos.

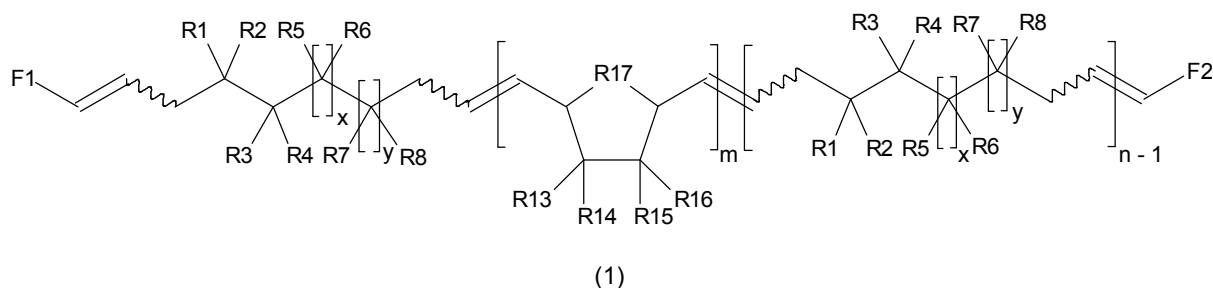
20 La solicitud de patente WO 2014/091173 a nombre de Bostik y del CNRS, describe polímeros hidrocarbonados que comprenden dos grupos terminales con terminación (2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo) susceptibles de obtenerse mediante polimerización por metátesis con apertura de ciclo a partir de al menos una cicloolefina cíclica, al menos un agente de transferencia de cadena insaturada no cíclica que comprende un grupo terminal (2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo), y al menos un catalizador de metátesis.

25 Estos polímeros pueden reaccionar después con una (poli)amina para formar poliuretanos sin isocianato que se pueden utilizar convenientemente para formular composiciones de revestimientos, de selladores o de adhesivos. Sin embargo, esta reacción es relativamente larga y necesita mejorar.

30 El ejemplo 4 de la solicitud de patente WO 2014/091173 divulga en particular la reacción de una poliolefina insaturada que comprende dos grupos terminales (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil-oxicarbonilo con una diamina primaria de tipo poliéter-diamina, utilizados en proporciones estequiométricas, para formar un poliuretano que se puede formular en forma de una composición adhesiva de dos componentes. La duración de esta reacción es de 12 h a 80°C.

Con el fin de solucionar los inconvenientes divulgados en la solicitud de patente WO 2014/091173, se propone utilizar nuevos compuestos intermedios que permiten la síntesis de poliuretanos sin utilizar isocianato, destinados en particular a la fabricación de composiciones de revestimientos, de selladores o de adhesivos.

35 Por tanto, la presente invención se refiere a un polímero hidrocarbonado que comprende dos grupos terminales ciclocarbonato de exo-vinileno, siendo dicho polímero hidrocarbonado de la fórmula (1) siguiente:

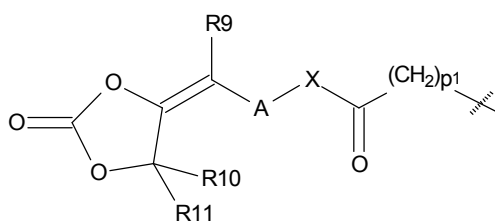


en la que:

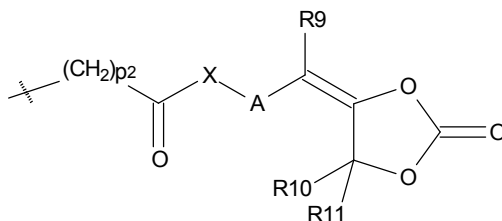
- cada enlace representado por es un enlace sencillo carbono-carbono orientado geoméricamente a un lado u otro respecto al doble enlace (cis o trans) al que está unido;
 - los grupos R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 y R8, idénticos o diferentes, se seleccionan de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo, un grupo heteroalquilo, un grupo alcóxicarbonilo o un grupo
- 40

heteroalcoxycarbonilo,

- pudiendo al menos uno, y preferiblemente uno, de los grupos R1 a R8 formar parte de un mismo ciclo hidrocarbonado o heterociclo, saturado o insaturado, con al menos otro, y preferiblemente con otro, de los grupos R1 a R8, según las reglas de valencia de la química orgánica;
- 5
- pudiendo al menos uno de los pares (R1,R2), (R3,R4), (R5,R6) y (R7,R8) ser un grupo oxo;
 - x e y, idénticos o diferentes, son números enteros comprendidos en un intervalo de 0 a 5, preferiblemente de 0 a 2, de manera aún más preferida x es igual a 1 e y es igual a 1, estando la suma x+y comprendida preferiblemente en un intervalo de 0 a 4 y, de manera aún más preferida, de 0 a 2;
- 10
- los grupos R13, R14, R15 y R16, idénticos o diferentes, se seleccionan de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo, un grupo heteroalquilo, un grupo alcoxycarbonilo o un grupo heteroalcoxycarbonilo,
 - pudiendo al menos uno de los grupos R13 a R16 formar parte de un mismo ciclo hidrocarbonado o heterociclo, saturado o insaturado, con al menos otro de los grupos R13 a R16, según las reglas de valencia de la química orgánica;
- 15
- el grupo R17 es CH₂, O, S, C(=O) o NR₀, siendo R₀ un grupo alquilo, preferiblemente lineal, que comprende 1 a 22, preferiblemente 1 a 14, átomos de carbono; y
- 20
- n es un número entero superior o igual a 2 y m es un número entero superior o igual a 0, estando la relación molar m/n comprendida en un intervalo de 0/100 a 90/10, preferiblemente de 25/100 a 75/50, y más preferiblemente siendo igual a 50/50; además, n y m son tales que el peso molecular medio numérico Mn del polímero hidrocarbonado de fórmula (1) está comprendido en un intervalo de 400 a 50000 g/mol, preferiblemente de 600 a 20000 g/mol, y la polimolecularidad (PDI) del polímero hidrocarbonado de fórmula (1) está comprendida en un intervalo de 1,0 a 3,0, preferiblemente de 1,0 a 2,0, de manera aún más preferida de 1,45 a 1,85;
 - F1 está representado por la fórmula siguiente:



- 25
- y F2 está representado por la fórmula siguiente:



en las que:

- p1 y p2, idénticos o diferentes, representan cada uno un número entero igual a 0, 1, 2 ó 3, preferiblemente con p1 = 0 ó p2 = 0, y más preferiblemente p1 = p2 = 0;
- 30
- X es un átomo de oxígeno o un grupo nitrogenado NR₁₂ en donde R₁₂ es un grupo alquilo(C1-C6);
 - A es un grupo alquilen(C1-C6);
 - R9 es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo(C1-C6), un grupo alquilo(C1-C6) oxialquilenado por uno o varios grupos oxialquilen(C1-C6), un grupo cicloalquilo(C5-C6), un grupo fenilo o un grupo alquilfenilo con una cadena alquílica de C1-C4.
- 35
- R10 y R11, idénticos o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo(C1-C6), un

grupo alquilo(C1-C6) oxialquileno por uno o varios grupos oxialquilenos(C1-C6), un grupo cicloalquilo(C5-C6), un grupo fenilo o un grupo alquilfenilo con una cadena alquílica de C1-C4.

5 Preferiblemente, el grupo alquilo(C1-C6) oxialquileno por uno o varios grupos oxialquilenos(C1-C6) como se ha considerado en la definición de R9, R10 y R11 anteriormente, es un grupo alquilo(C1-C4) oxialquileno por uno o varios grupos oxialquilenos(C1-C4) (como oximetileno, oxietileno, oxipropileno, u oxibutileno).

Por supuesto todas las fórmulas se dan en la presente memoria de acuerdo con las reglas de valencia de la química orgánica.

10 La cadena principal del polímero de fórmula (1) comprende, por tanto, uno o dos tipos de unidades de repetición, un primer tipo de unidad de repetición repetida n veces y un segundo tipo de unidad de repetición, opcional, repetida m veces.

Como se muestra anteriormente, los grupos terminales F1 y F2 son generalmente simétricos con respecto a la cadena principal, es decir, que se corresponden notablemente, con excepción de los índices p_1 y p_2 .

En la presente solicitud, en ausencia de indicación contraria:

15 - Por "grupo terminal", se entiende un grupo situado al final de la cadena (o extremo de la cadena principal) del polímero. El polímero según la invención comprende una cadena principal, es decir, una cadena más larga, cuyos dos extremos son los grupos terminales del polímero según la invención.

- Por "grupo ciclocarbonato de exo-vinileno", se entiende un grupo F1 o F2 como se ha descrito anteriormente.

20 - Por "grupo alquilo", se entiende un compuesto hidrocarbonado lineal o ramificado, cíclico (incluido policíclico) o acíclico, y que comprende, salvo indicación contraria, generalmente de 1 a 22 átomos de carbono. Dicho grupo alquilo comprende, la mayoría de las veces, de 1 a 14, preferiblemente 1 a 8, átomos de carbono.

- Por grupo "heteroalquilo" se entiende según la invención un grupo alquilo en el que al menos uno de los átomos de carbono está sustituido con un heteroátomo seleccionado del grupo formado por O y S.

25 - Por "grupo alcóxicarbonilo", se entiende un grupo (monovalente) alquilo, lineal o ramificado, saturado o parcialmente insaturado, que comprende de 1 a 22, preferiblemente 1 a 14, átomos de carbono, así como un grupo divalente – COO–.

- Por "grupo heteroalcóxicarbonilo", se entiende según la invención un grupo alcóxicarbonilo en el que al menos uno de los átomos de carbono está sustituido con un heteroátomo seleccionado del grupo formado por O y S.

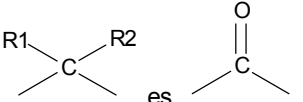
- Por "átomo de halógeno", se entiende un grupo yodo, cloro, bromo o fluro, preferiblemente cloro.

30 - Por "ciclo hidrocarbonado", se entiende un compuesto hidrocarbonado cíclico (incluido policíclico), saturado o insaturado, que puede comprender de 3 a 22 átomos de carbono y eventualmente al menos un grupo C=O.

- Por "heterociclo", se entiende un ciclo hidrocarbonado que puede comprender un átomo distinto de carbono en la cadena del ciclo, como por ejemplo oxígeno, azufre o el grupo NR₀ como se ha definido anteriormente, a saber, un grupo alquilo, preferiblemente lineal, que comprende de 1 a 22, preferiblemente 1 a 14, átomos de carbono.

35 - Por "al menos uno de los grupos R1 a R8 puede formar parte de un mismo ciclo hidrocarbonado o heterociclo, saturado o insaturado, con al menos otro de los grupos R1 a R8, según las reglas de valencia de la química orgánica", se entiende según la invención que estos grupos, estén situados o no en el mismo carbono, están unidos conjuntamente por una cadena hidrocarbonada (que puede incluir los átomos de carbono de la cadena principal del polímero de fórmula (1)) que comprende eventualmente al menos un grupo C=O y/o al menos un heteroátomo tal como S u O, para formar un ciclo hidrocarbonado o un heterociclo, como se han definido anteriormente. En ciertos casos, estos grupos pueden representar enlaces químicos. Por ejemplo, cuando uno de los grupos R3 o R4 con uno de los grupos R5 o R6 forman, conjuntamente con los átomos de carbono de la cadena principal del polímero de fórmula (1) que los soporta, un ciclo epóxido, éstos indican un enlace que une el átomo de carbono que los soporta al átomo de oxígeno del grupo epóxido. Estas definiciones se pueden aplicar también a los grupos R13 a R16.

40 - Por "par (R1,R2) que puede ser un grupo oxo", se entiende según la invención que el par (R1,R2) es tal que

45  , en donde C es el átomo de carbono que soporta los dos grupos que forman el par (R1,R2). Esto se puede aplicar también a los pares (R3,R4), (R5,R6) y (R7,R8).

La polimolecularidad PDI (o dispersidad D_M) se define como la relación M_w/M_n , es decir, la relación del peso molecular medio ponderado del polímero al peso molecular medio numérico de dicho polímero.

Los dos pesos moleculares medios M_n y M_w se miden según la invención por cromatografía de exclusión por tamaño (o SEC, acrónimo de "Size Exclusion Chromatography" en inglés), normalmente con calibrado de PEG (poli(etilenglicol)) o PS (poli(estireno)), preferiblemente PS.

Preferiblemente, los grupos R5 a R8 son cada uno un átomo de hidrógeno.

- 5 Si $p_1 = 0$ ó $p_2 = 0$, entonces no hay grupo divalente $(CH_2)_{p_1}$ o $(CH_2)_{p_2}$ en la fórmula F1 o F2 y $-(CH_2)_{p_1}-$ se convierte en un enlace sencillo — o $-(CH_2)_{p_2}-$ se convierte en un enlace sencillo — .

Cuando el índice m, n o n-1, x o y, que se aplica a un conjunto de dos corchetes es igual a cero, eso significa que no

hay grupo entre los corchetes a los que se aplica este índice. Por tanto,  significa — , y

 significa = .

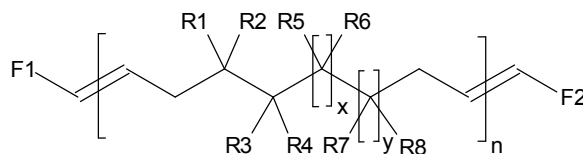
- 10 Cada uno de los dobles enlaces del polímero de fórmula (1) está orientado geoméricamente en cis o trans, y es preferiblemente de orientación cis. Los isómeros geométricos del polímero de fórmula (1) están generalmente presentes en proporciones variables, lo más frecuente con una mayor parte de cis (Z) y preferiblemente todos los dobles enlaces están orientados en cis (Z). También es posible según la invención obtener uno solo de los isómeros geométricos, según las condiciones de reacción y en particular según la naturaleza del catalizador utilizado.

- 15 Los polímeros de fórmula (1) según la invención pueden ser polímeros sólidos o polímeros líquidos, a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C).

Preferiblemente, son polímeros líquidos a 23°C, es decir, que tienen una viscosidad que varía de 1 a 500000 mPa.s a 23°C.

- 20 Generalmente, la viscosidad se puede medir de manera bien conocida por el experto en la técnica. En particular, la viscosidad se puede medir con un viscosímetro Brookfield, seleccionando la aguja y la velocidad del módulo de manera apropiada, en función de la escala de viscosidad a medir.

Según una variante de la invención, cuando m es igual a 0, el polímero de fórmula (1) se puede representar por la fórmula (2) siguiente:



(2)

- 25 en la que: x, y, n, F1, F2, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 y R8 tienen los significados dados anteriormente.

La fórmula (2) ilustra el caso en el que la cadena principal del polímero de fórmula (1) comprende un solo tipo de unidad de repetición, repetida n veces.

De manera particularmente preferida, x es igual a 1 e y es igual a 1.

- 30 Cuando, según una variante preferida, m es igual a 0 y R1 a R8 representan átomos de hidrógeno, con al menos uno de los pares (R1,R2), (R3,R4), (R5,R6) y/o (R7,R8) que pueden representar un grupo oxo, el polímero de fórmula (2) es sólido a temperatura ambiente.

Según otra variante de la invención, preferiblemente:

- m es diferente de cero

- 35 y/o

- uno al menos de los grupos R1 a R8 y/o R13 a R16 comprende un grupo alquilo (y por tanto representa un grupo diferente de un átomo de hidrógeno y de un átomo de halógeno)

o

- al menos uno de los grupos R1 a R8 forma parte de un mismo ciclo hidrocarbonado o heterociclo, saturado o insaturado, con al menos otro de los grupos R1 a R8, según las reglas de valencia de la química orgánica,

con

- al menos uno de los pares (R1,R2), (R3,R4), (R5,R6) y/o (R7,R8) que pueden representar un grupo oxo

5 En este caso, el polímero de fórmula (1) es líquido a temperatura ambiente.

Según un modo de realización particular de la invención, F1 y F2 son idénticos.

Según un modo de realización preferida de la invención, F1 y F2 son diferentes.

Según un modo de realización particular, X es un átomo de oxígeno.

Según otro modo de realización particular, X es un grupo NR₁₂ en donde R₁₂ es como se ha definido anteriormente.

10 Preferiblemente:

- p1 o p2 = 0, y más preferiblemente p1 = p2 = 0,
- X es un átomo de oxígeno o un grupo NR₁₂ o R₁₂ es un grupo metilo,
- A es un grupo alquileo(C1-C6),
- R9 es un átomo de hidrógeno,

15 • R10 y R11 son grupos metilo.

Los polímeros hidrocarbonados con terminaciones de ciclocarbonato de exo-vinileno según la invención pueden formar, después de reaccionar a temperaturas inferiores a 100°C con aminas u oligómeros de aminas, una junta adhesiva que presenta valores de cohesión elevados, en particular superiores a 1,5 MPa (megapascal). Tales valores de cohesión permiten una utilización como adhesivo, por ejemplo en el ámbito de la construcción, del transporte o de la industria en general.

20 La capacidad que tienen los polímeros hidrocarbonados con terminaciones de ciclocarbonato de exo-vinileno para reaccionar más rápidamente en comparación con los de la técnica anterior con aminas u oligómeros de aminas a temperaturas inferiores a 100°C, incluso a temperatura ambiente (es decir, aproximadamente 23°C) para los polímeros líquidos de la invención, es por tanto particularmente conveniente.

25 Los polímeros hidrocarbonados con terminaciones de ciclocarbonato de exo-vinileno según la invención permiten, por tanto, obtener una junta adhesiva con propiedades mecánicas satisfactorias, más rápidamente en comparación con los polímeros hidrocarbonados de la técnica anterior mencionada anteriormente.

30 Las propiedades mecánicas de la junta adhesiva, y en particular sus valores de cohesión, se pueden medir según la norma ISO 527-1 o ASTM D 638-03, y en particular en las condiciones de operación descritas en el ejemplo 9 de la solicitud de patente FR No. 15/50500. En este ejemplo, se ha realizado la medida de la resistencia y del alargamiento de rotura por ensayo de tracción, para cada una de las composiciones adhesivas, según el protocolo descrito a continuación.

35 El principio de la medida de la resistencia y del alargamiento de rotura de las composiciones adhesivas mediante ensayo de tracción consiste en estirar en una máquina de tracción, cuya mordaza móvil se desplaza a una velocidad constante igual a 100 mm/min, una probeta estándar constituida por la composición adhesiva reticulada y en registrar, en el momento en que se produce la rotura de la probeta, la tensión de tracción aplicada (MPa) así como el alargamiento de la probeta (en %).

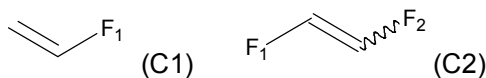
La probeta estándar tiene forma de haltera, como se ilustra en la norma internacional ISO 37. La parte estrecha de la haltera utilizada tiene una longitud de 20 mm, una anchura de 4 mm y un espesor de 500 µm.

40 Para preparar la altera, la composición adhesiva se ha calentado a 100°C, después se ha extrudido en una hoja A4 de papel de silicona en una cantidad suficiente para formar sobre ésta una película con un espesor de 300 µm. La película se deja durante 7 días a 23°C y 50% de humedad relativa para reticulación, después la haltera se obtiene mediante un simple corte en la película reticulada.

45 La invención se refiere también a un procedimiento para preparar al menos un polímero hidrocarbonado que comprende dos grupos terminales ciclocarbonato de exo-vinileno según la invención, comprendiendo dicho procedimiento al menos una etapa de polimerización por metátesis con apertura de ciclo (o "Ring-Opening Metathesis Polymerization" en inglés), en presencia de:

- al menos un catalizador de metátesis, preferiblemente un catalizador que comprende rutenio, incluso más preferiblemente un catalizador de Grubbs,

- al menos un agente de transferencia de cadena (CTA por "Chain Transfer Agent" en inglés) ciclocarbonato de mono- o di-exo-vinileno, respectivamente, de la fórmula (C1) o (C2) siguiente:

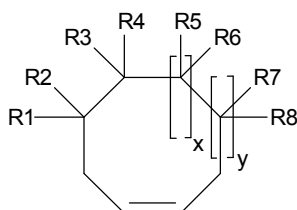


5 en las que:

- F1 y F2 son como se han definido anteriormente, y

- el enlace es un enlace sencillo carbono-carbono orientado geoméricamente a un lado u otro con respecto al doble enlace (cis o trans) en la fórmula (C2);

- al menos un compuesto de la fórmula (A) siguiente:



(A)

10 en la que:

- los grupos R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 y R8, idénticos o diferentes, se seleccionan de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo, un grupo heteroalquilo, un grupo alcóxicarbonilo o un grupo heteroalcóxicarbonilo,

15

- al menos uno de los grupos R1 a R8 pueden formar parte de un mismo ciclo hidrocarbonado o heterociclo, saturado o insaturado, con al menos otro de los grupos R1 a R8, según las reglas de valencia de la química orgánica, y

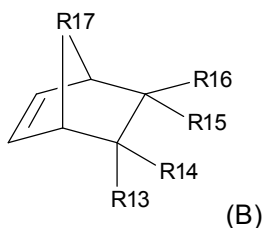
- al menos uno de los pares (R1,R2), (R3,R4), (R5,R6) y (R7,R8) pueden ser un grupo oxo;

20

- x e y son números enteros independientemente comprendidos en un intervalo de 0 a 5, preferiblemente de 0 a 2, aún más preferiblemente x es igual a 1 e y es igual a 1, estando la suma x+y comprendida preferiblemente en un intervalo de 0 a 4 e incluso más preferiblemente de 0 a 2;

y

- eventualmente al menos un compuesto de fórmula (B):



en la que:

25

- los grupos R13, R14, R15 y R16, idénticos o diferentes, se seleccionan de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo heteroalquilo, un grupo alcóxicarbonilo, y un grupo heteroalcóxicarbonilo,

- al menos uno, y preferiblemente uno, de los grupos R13 a R16 pueden formar parte de un mismo ciclo o heterociclo saturado o insaturado con al menos otro, y preferiblemente con otro, de los grupos R13 a R16, según

las reglas de valencia de la química orgánica; y

- el grupo R17 es CH₂, O, S, C(=O) o NR₀, siendo R₀ un grupo alquilo, preferiblemente lineal, que comprende de 1 a 22, preferiblemente de 1 a 14, átomos de carbono;

5 durante un tiempo de reacción que varía de 2 a 24 horas y a una temperatura comprendida en un intervalo de 20 a 60°C.

La duración y la temperatura para esta reacción de polimerización dependen generalmente de las condiciones de reacción y en particular de la tasa de carga catalítica. El experto en la técnica es capaz de adaptarlos en función de las circunstancias.

CTA es un compuesto que comprende una o dos funciones ciclocarbonato de exo-vinileno.

10 Se dice que el CTA de fórmula (C1) es monofuncional cuando comprende un grupo ciclocarbonato de exo-vinileno.

Se dice que el CTA de fórmula (C2) es difuncional cuando comprende dos grupos ciclocarbonato de exo-vinileno, que pueden ser idénticos o diferentes.

15 La relación molar de CTA de fórmula (C1) al compuesto de fórmula (A), o a la suma de los compuestos de fórmulas (A) y (B) si el compuesto de fórmula (B) está presente, está comprendida en un intervalo de 1×10^{-3} a 1,0 y preferiblemente de 1×10^{-2} a 0,250.

La relación molar de CTA de fórmula (C2) al compuesto de fórmula (A), o a la suma de los compuestos de fórmulas (A) y (B) si el compuesto de fórmula (B) está presente, está comprendida en un intervalo de $0,5 \times 10^{-3}$ a 0,5 y preferiblemente de $0,5 \times 10^{-2}$ a 0,125.

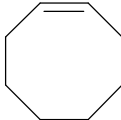
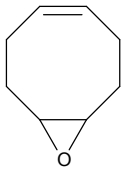
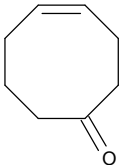
Los compuestos de fórmula (A) comprenden generalmente de 6 a 30, preferiblemente de 6 a 22, átomos de carbono.

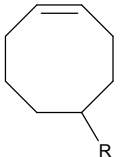
20 Los compuestos de fórmula (B) comprenden generalmente de 6 a 30, preferiblemente de 6 a 22, átomos de carbono.

En un modo de realización preferido de la invención, $x = y = 1$.

La polimerización por metátesis con apertura de ciclo (o ROMP por "Ring-Opening Metathesis Polymerization" en inglés) es una reacción bien conocida por el experto en la técnica. En la presente solicitud, esta reacción se utiliza en presencia de un CTA monofuncional de fórmula (C1) o de un CTA difuncional de fórmula (C2).

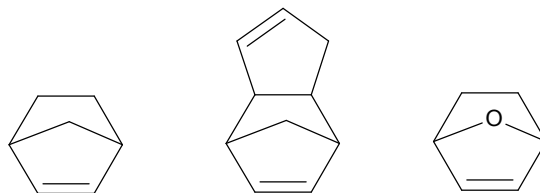
25 Los compuestos cíclicos de fórmula (A) se seleccionan preferiblemente, según la invención, del grupo formado por ciclohepteno, cicloocteno, ciclonoeno, ciclodeceno, cicloundeceno, ciclododeceno, 1,5-ciclooctadieno, ciclonoadieno, 1,5,9-ciclododecatrino, 5-epoxi-cicloocteno, 5-oxocicloocteno, los 5-alkil-ciclooctenos cuya parte alquímica es de C1-C22, y preferiblemente de C1-C14, y sus mezclas.

El cicloocteno (COE) , 5-epoxi-cicloocteno , 5-oxocicloocteno  y los 5-alkil-

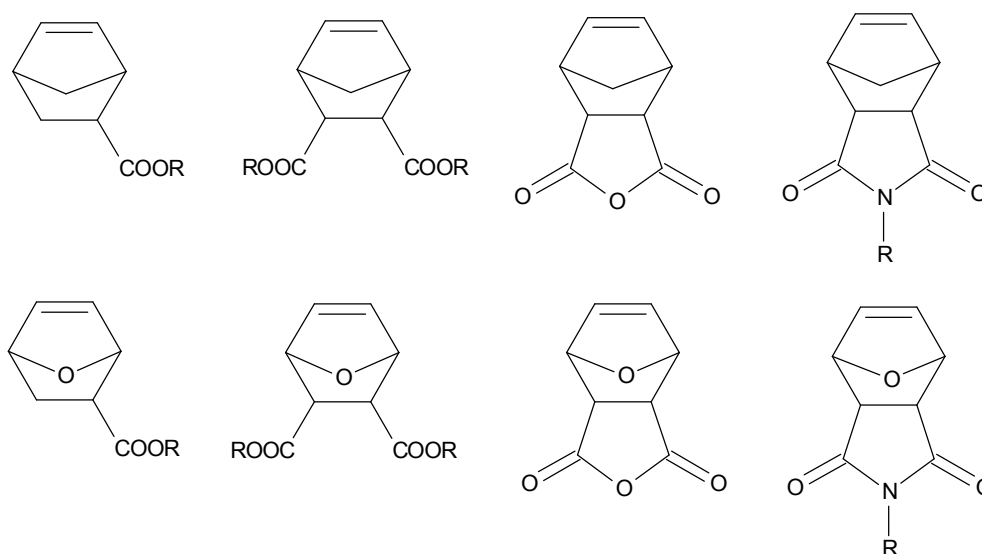
30  , en donde R es un grupo alquilo que comprende de 1 a 22, preferiblemente 1 a 14, átomos de carbono, son preferidos según la invención; siendo el cicloocteno muy particularmente preferido. Por ejemplo, R es un grupo *n*-hexilo.

Los compuestos cíclicos de fórmula (B) se seleccionan según la invención preferiblemente del grupo formado por los norbornenos (NBN), dicitlopentadieno y 7-oxanorborneno que son respectivamente de las fórmulas siguientes:

35



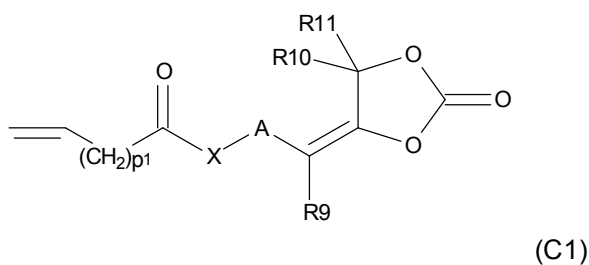
Los compuestos cíclicos de fórmula (B) se pueden seleccionar también del grupo formado por los compuestos de las fórmulas siguientes:



5 en las que: R es un grupo alquilo que comprende de 1 a 22, preferiblemente 1 a 14, átomos de carbono. Por ejemplo, R es un grupo *n*-hexilo.

10 Los compuestos cíclicos de fórmula (B) se pueden seleccionar también del grupo formado por los productos de adición (o adducts en inglés) provenientes de la reacción de Diels-Alder utilizando ciclopentadieno o furano como producto de partida, así como los compuestos derivados del norborneno como se describen en el documento WO 2001/04173 (tales como: carboxilato de isobornil norborneno, carboxilato de fenil norborneno, carboxilato de etilhexil norborneno, carboxilato de fenoxietil norborneno y alquil dicarboximido norborneno, comprendiendo el alquilo lo más frecuente 3 a 8 átomos de carbono) y los descritos en el documento 2011/038057 (anhídridos dicarboxílicos de norborneno y eventualmente anhídridos dicarboxílicos de 7-oxanorborneno).

15 Según un primer modo de realización del procedimiento de preparación según la invención (llamado “vía CTA monofuncional”), el CTA utilizado es de fórmula (C1) definida anteriormente y que también se puede representar como sigue, con p1, X, A, R9, R10 y R11 que tienen los significados dados anteriormente:

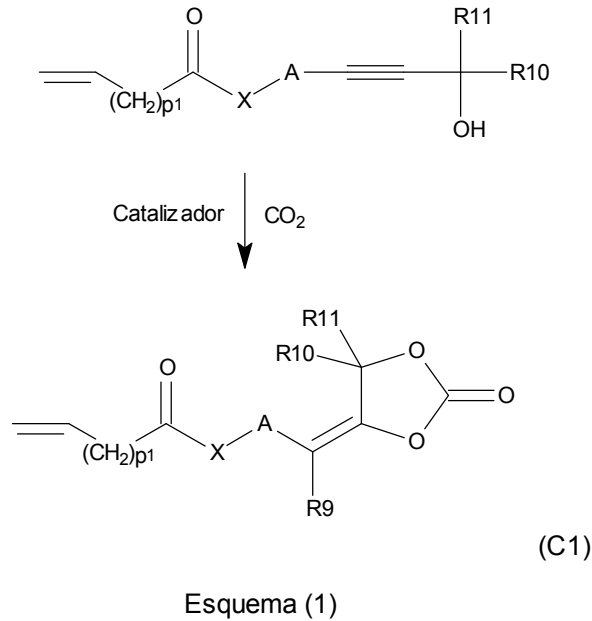


En este caso, preferiblemente,

- 20
- p1 = 0.
 - X es un átomo de oxígeno o un grupo NR12 en donde R12 es un grupo metilo,

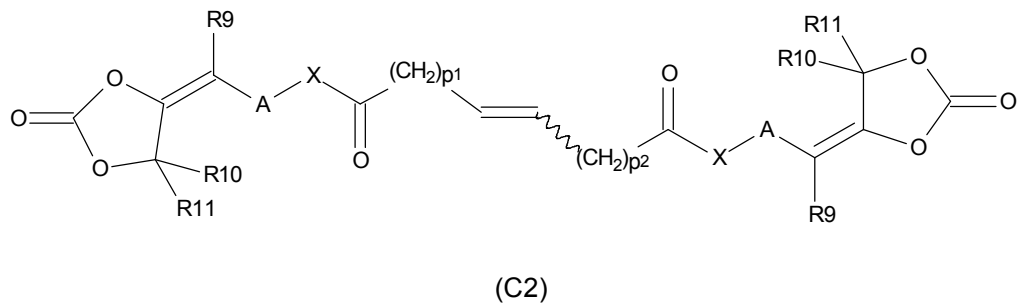
- A es un grupo alquileo(C1-C6),
- R9 es un átomo de hidrógeno,
- R10 y R11 son grupos metilo.

5 El compuesto de fórmula (C1) se puede obtener según el siguiente esquema (1), siguiendo los procedimientos descritos en las solicitudes de patente DE1098953 y DE3433403, teniendo p1, X, A, R9, R10 y R11 los significados dados anteriormente:



Según un segundo modo de realización del procedimiento de preparación según la invención (llamado "vía CTA difuncional"), el CTA2 es de fórmula (C2) definida anteriormente y que también se puede representar como sigue,

10 con p1, p2, Z, X, A, R9, R10, R11 y que tienen los significados dados anteriormente:

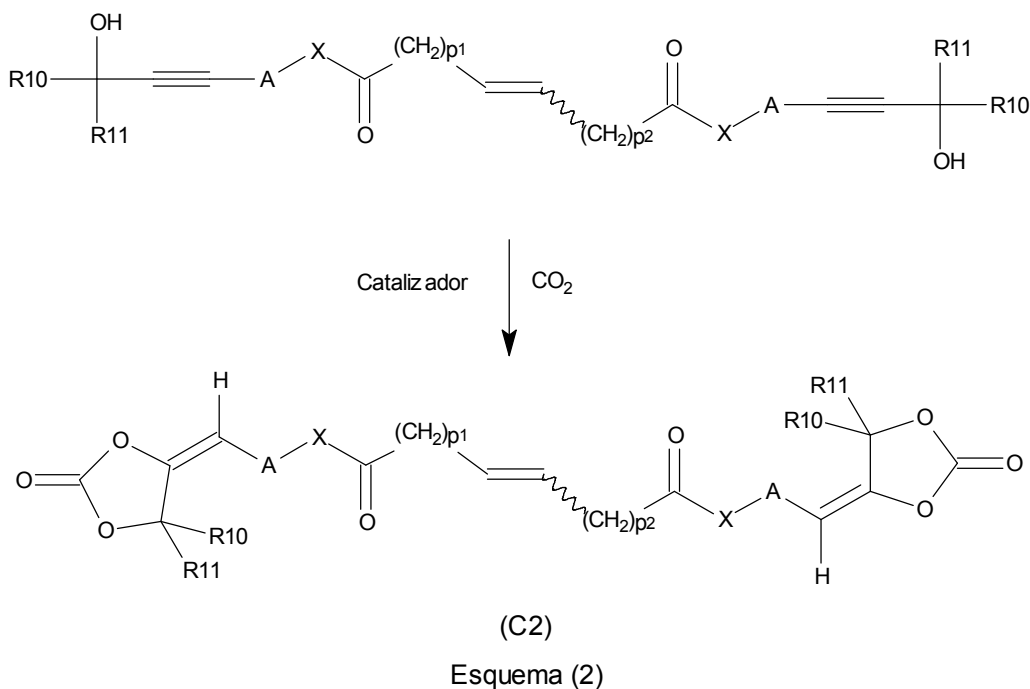


En este caso, preferiblemente,

- p1 o p2 = 0, y más preferiblemente p1=p2=0,
- X es un átomo de oxígeno o un grupo NR12 en donde R12 es un grupo metilo,
- A es un grupo alquileo(C1-C6),
- R9 es un átomo de hidrógeno,
- R10 y R11 son grupos metilo.

15

El compuesto de fórmula (C2) se puede obtener según el esquema (2) siguiente, correspondiente a una variante original del esquema (1), teniendo p1, p2, X, A, R9, R10 y R11 los significados dados anteriormente:



5 La etapa de polimerización por metátesis con apertura de ciclo se utiliza lo más frecuente en presencia de al menos un disolvente, generalmente seleccionado del grupo formado por los disolventes acuosos u orgánicos típicamente utilizados en las reacciones de polimerización y que son inertes en las condiciones de la polimerización descritas anteriormente.

A modo de ejemplo de disolvente que se puede utilizar, se pueden citar por ejemplo los hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos clorados, éteres, hidrocarburos alifáticos, alcoholes, agua o sus mezclas.

10 Preferiblemente, el disolvente se selecciona del grupo formado por benceno, tolueno, para-xileno, cloruro de metileno, dicloroetano, diclorobenceno, clorobenceno, tetrahidrofurano, éter dietílico, pentano, hexano, heptano, metanol, etanol, agua o sus mezclas.

Más preferiblemente, el disolvente se selecciona del grupo formado por benceno, tolueno, para-xileno, cloruro de metileno, dicloroetano, diclorobenceno, clorobenceno, tetrahidrofurano, éter dietílico, pentano, hexano, heptano, metanol, etanol, y sus mezclas.

Mejor aún, el disolvente es tolueno, heptano, o una mezcla de tolueno y cloruro de metileno. La solubilidad del polímero formado durante la reacción de polimerización depende en general y principalmente de la selección del disolvente y del peso molecular del polímero obtenido. También es posible que la reacción se utilice sin disolvente.

El catalizador de metátesis, como por ejemplo un catalizador de Grubbs, es generalmente un producto comercial.

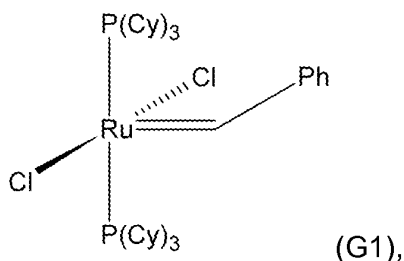
20 El catalizador de metátesis es lo más frecuente un catalizador que comprende al menos un metal de transición, tal como rutenio, lo más frecuente en forma de complejo.

Preferiblemente, el catalizador de metátesis se selecciona de los complejos de rutenio tal como un complejo rutenio-carbeno.

Más preferiblemente, el catalizador de metátesis se selecciona de los catalizadores de Grubbs.

25 Por "catalizador de Grubbs", se entiende generalmente según la invención un catalizador de Grubbs 1^a o 2^a generación, pero también cualquier otro catalizador de tipo Grubbs (de tipo rutenio-carbeno) accesible al experto en la técnica, tal como por ejemplo los catalizadores de Grubbs sustituidos descritos en la patente US 5.849.851.

Un catalizador de Grubbs 1^a generación es generalmente de fórmula (G1):

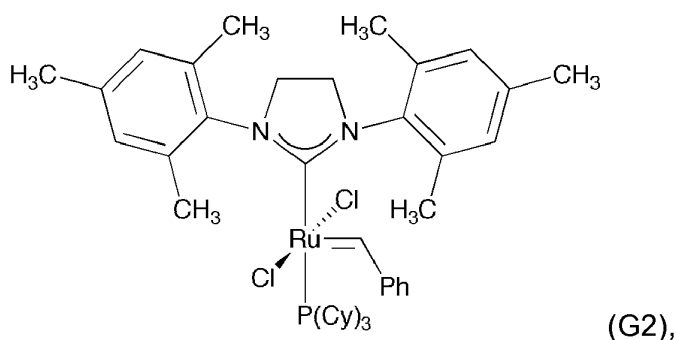


en la que:

- Ph es el grupo fenilo
- 5 - Cy es el grupo ciclohexilo, y
- P(Cy)₃ es un grupo triciclohexilfosfina.

La denominación IUPAC del catalizador (G1) es: benciliden-bis(triciclohexilfosfina) dicloro-rutenio (de número CAS 172222-30-9).

Un catalizador de Grubbs 2^a generación es en general de fórmula (G2):



10 en la que:

- Ph es el grupo fenilo,
- Cy es el grupo ciclohexilo, y
- P(Cy)₃ es un grupo triciclohexilfosfina,

15 La denominación IUPAC del catalizador (G2) es: benciliden-[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidiniliden]dicloro(triciclohexilfosfina) rutenio (de número CAS 246047-72-3).

Preferiblemente, el catalizador es un catalizador de Grubbs 2^a generación, como se define por ejemplo por la fórmula (G2).

20 La invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de poliuretano, que comprende la reacción de al menos un polímero hidrocarbonado con terminaciones de ciclocarbonato de exo-vinileno según la invención, susceptible en particular de obtenerse por el procedimiento de preparación según la invención, con al menos un compuesto que comprende al menos uno, preferiblemente al menos dos, grupos amino, seleccionados por ejemplo de monoaminas, diaminas, triaminas y otras poliaminas; así como los poliuretanos susceptibles de obtenerse por este procedimiento de preparación.

25 Los compuestos aminados descritos anteriormente son preferiblemente tales que al menos un grupo amino, preferiblemente todos los grupos amino, son grupos de aminas primarias. Estos compuestos aminados pueden ser oligómeros. Estos oligómeros tienen generalmente un peso molecular medio numérico inferior a 2000.

Preferiblemente, el(los) polímero(s) hidrocarbonado(s) con terminaciones de ciclocarbonato de exo-vinileno y compuesto(s) aminado(s) se utilizan en cantidades tales que el conjunto de los grupos ciclocarbonato de exo-vinileno del(de los) polímero(s) han reaccionado con un grupo amino de un compuesto aminado para formar un

grupo uretano.

Más preferiblemente, el(los) polímero(s) hidrocarbonado(s) con terminaciones de ciclocarbonato de exo-vinileno se hacen reaccionar con una o varias (poli)amina(s) primaria(s) en cantidades estequiométricas, es decir, que la relación molar del número de grupos ciclocarbonato al número de grupos aminas primarias es aproximadamente igual a 1.

5

Los poliuretanos así obtenidos, que son nuevos, se preparan convenientemente sin isocianato.

Estos poliuretanos, una vez formulados (es decir, puestos en formulación con otros aditivos eventuales), se destinan a utilizarse como tales como composiciones de revestimientos, de selladores o de adhesivos, por ejemplo como cargas y/o como resinas. También es posible formular independientemente el polímero con terminaciones de ciclocarbonato de exo-vinileno según la invención y el compuesto que comprende al menos un grupo amino, antes de su mezcla, en particular en forma de una composición de dos componentes.

10

La invención se comprenderá mejor a la vista de los ejemplos que siguen.

Ejemplos

Los ejemplos que siguen ilustran la invención aunque sin limitar su alcance.

15 I – Ejemplos 1 a 9: Síntesis de un polímero con terminaciones de ciclocarbonato de exo-vinileno según la invención

Los polímeros hidrocarbonados con terminaciones de ciclocarbonato de exo-vinileno de los ejemplos 1 a 9 se han obtenido mediante las etapas siguientes:

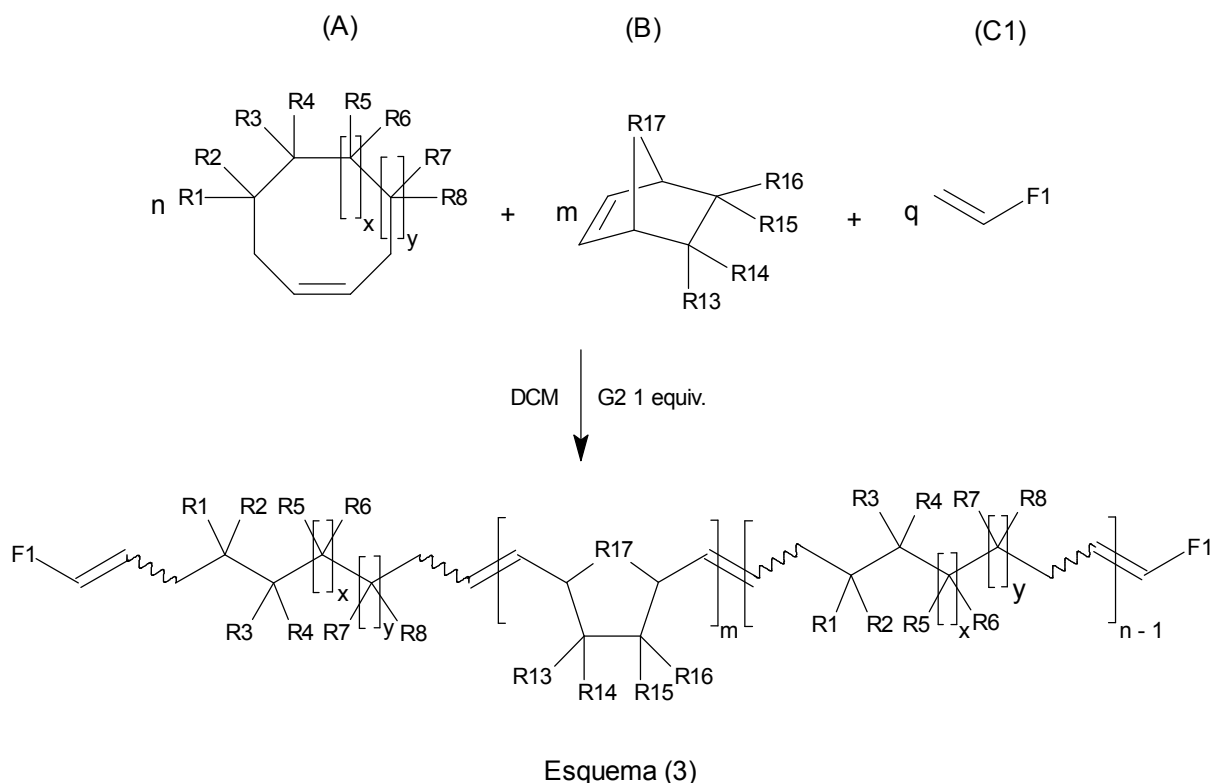
1- una etapa de síntesis de(de las) cicloolefina(s) de fórmulas (A) y/o (B),

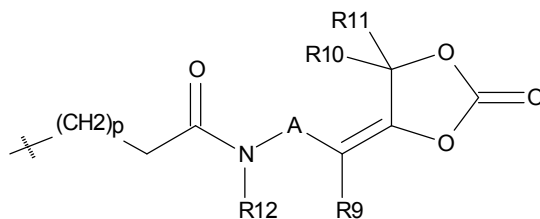
2- una etapa de síntesis del agente de transferencia (CTA) de fórmula (C1) o (C2),

20 3- una etapa de polimerización por metátesis con apertura de ciclo de cicloolefina de fórmula (A) y eventualmente de compuesto de fórmula (B) en presencia de un catalizador de Grubbs y del agente de transferencia, siendo la etapa 1 preferiblemente opcional cuando la(s) cicloolefina(s) de las fórmulas (A) y (B) está(n) disponible(s) en el comercio.

Las reacciones de polimerización por metátesis con apertura de ciclo utilizadas en los ejemplos 1 a 9 se representan en los esquemas generales (3) y (4), utilizando respectivamente un CTA monofuncional (C1) y un CTA difuncional (C2), y se explicarán caso por caso en los ejemplos.

25





5 en las que: $p = p1$ o $p2$, y A, R9, R10 y R11 son como se han definido anteriormente;

- n es el número de moles de cicloolefina(s) de fórmula (A);

- m es el número de moles de cicloolefina(s) de fórmula (B);

- q es el número de moles de CTA de fórmula (C1) o (C2).

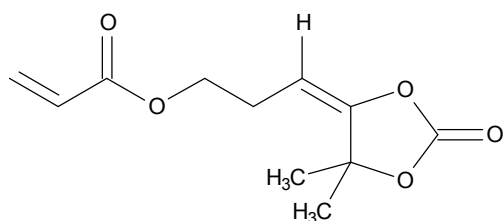
10 El número de unidades monoméricas en el polímero obtenido al final de la reacción de polimerización es igual a $n+m$.

En cada uno de los ejemplos 1 a 9 descritos a continuación, la reacción dura 24 horas (h) a una temperatura de 40°C.

Todas las polimerizaciones se han realizado de manera similar. Las únicas diferencias residen en la naturaleza y concentración inicial del (o de los) agente(s) de transferencia de cadena (CTA) de tipo (C1) o (C2) utilizado(s).

15 Los CTA utilizados en los ejemplos 1 a 9 son los siguientes:

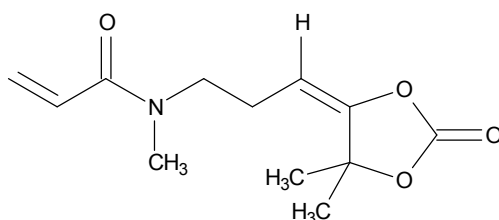
- acrilato de [5,5-dimetil-2-oxo-1,3-dioxolan-4-iliden)propilo] (representado por CTA¹)



(CTA¹)

(que corresponde a un CTA de fórmula (C1) en donde: $p1 = 0$, X es un átomo de oxígeno, A es un grupo etileno -CH₂-CH₂-, R9 es un átomo de hidrógeno, R10 y R11 son grupos metilo);

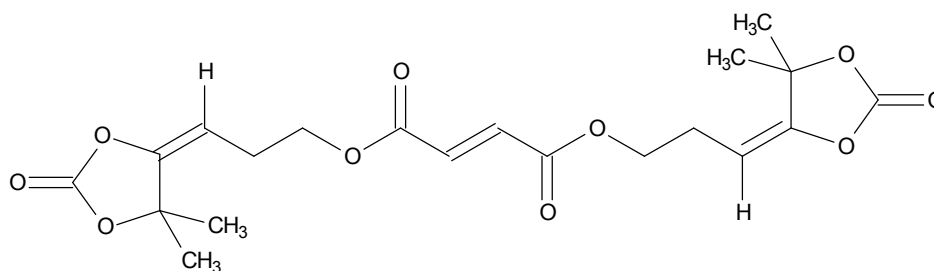
20 - [N-metil,(5,5-dimetil-2-oxo-1,3-dioxolan-4-iliden)propil] acrilamida (representada por CTA²)



(CTA²)

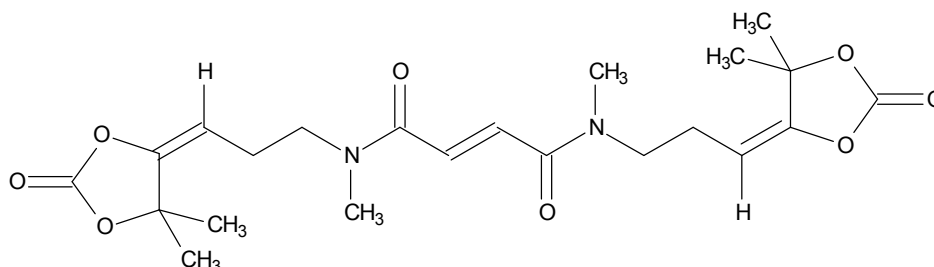
25 (que corresponde a un CTA de fórmula (C1) en donde $p1 = 0$, X es un grupo N-CH₃ con R12 que es el grupo metilo, A es un grupo etileno -CH₂-CH₂-, R9 es un átomo de hidrógeno, R10 es un grupo metilo, R11 y R12 son grupos metilo);

- fumarato de bis[5,5-dimetil-2-oxo-1,3-dioxolan-4-iliden)propilo] (representado por CTA³)



(CTA³)

- 5 (que corresponde a un CTA de fórmula (C2) en donde: $p_1 = p_2 = 0$, X es un átomo de oxígeno, A es un grupo etileno $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, R9 es un átomo de hidrógeno, R10 y R11 son grupos metilo); y
- bis[5,5,-dimetil-2-oxo-1,3-dioxolan-4-iliden]propil] fumaramida (representada por CTA⁴)



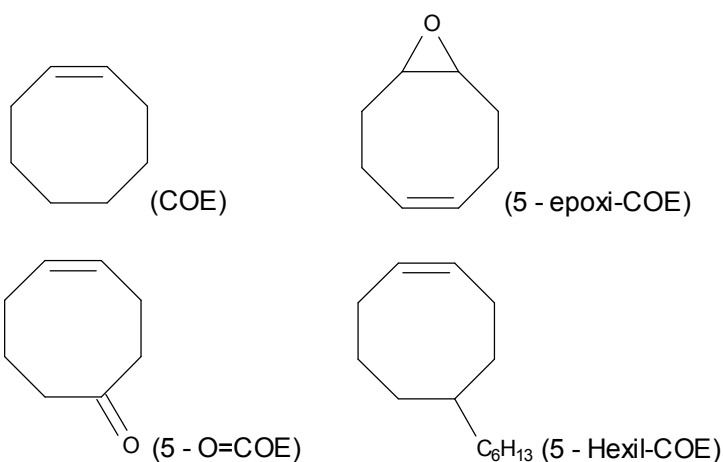
(CTA⁴)

- 10 (que corresponde a un CTA de fórmula (C2) en donde: $p_1 = p_2 = 0$, X es un grupo N-CH3 con R12 que es el grupo metilo, A es un grupo etileno $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, R9 es un átomo de hidrógeno, R10 y R11 son grupos metilo).

Dos posibilidades de reacción (i y ii) existen, según que se utilice la cicloolefina de fórmula (A) sola (ejemplos 1 a 7) o según que se utilicen las cicloolefinas de fórmulas (A) y (B) en mezcla (ejemplos 8 y 9).

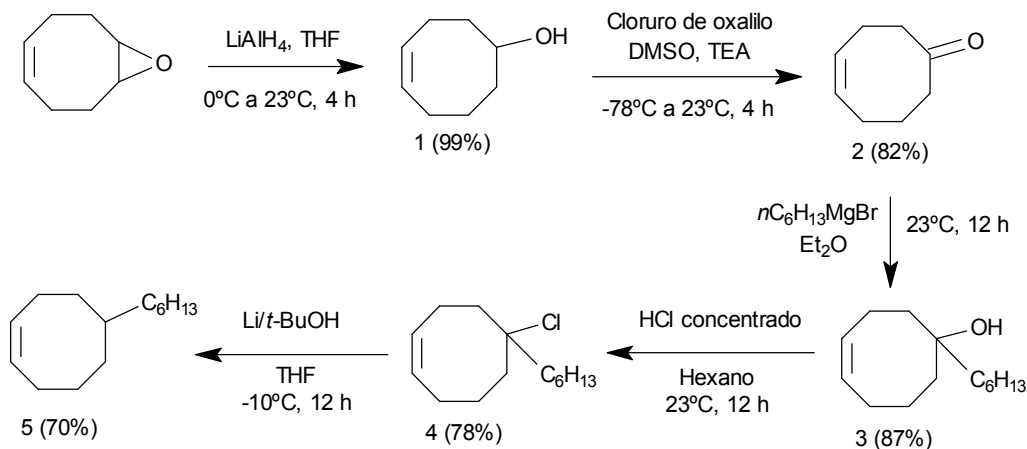
i) Ejemplos 1 a 7: Polimerización de las cicloolefinas de fórmula (A)

- 15 Las cicloolefinas de fórmula (A) utilizadas en los ejemplos 1 a 7 son las siguientes:



- 20 El cicloocteno (COE) y el 5,6-epoxicicloocteno (5-epoxiCOE) son productos comerciales de la sociedad Sigma Aldrich.

El 5-oxocicloocteno (5-O=COE) y 5-n-hexil-cicloocteno (5-hexil-COE) se pueden sintetizar a partir del 5,6-epoxicicloocteno (5-epoxi-COE) según la vía indicada en el esquema de reacción (5) siguiente:



Esquema (5)

- 5 El 5-oxocicloocteno (5-O=COE, denominado 2 en el esquema (5) anterior) se ha sintetizado según el procedimiento indicado en la publicación de A.Diallo et al., Polymer Chemistry, Vol. 5, Número 7, 7 Abril 2014, páginas 2583-2591 (que se refería a Hillmyer et al., Macromolecules, 1995, 28, páginas 6311-6316).

- 10 El 5-hexil-cicloocteno (5-hexil-COE denominado 5 en el esquema (5) anterior) se ha sintetizado según el procedimiento indicado en la publicación de A.Diallo et al., Polymer Chemistry, citado anteriormente (que se refería a Kobayashi et al., J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, páginas 5794-5797).

Las materias primas, reactivos y disolventes utilizados para la síntesis de estas cicloolefinas de fórmula (A) están disponibles comercialmente en la sociedad Sigma Aldrich.

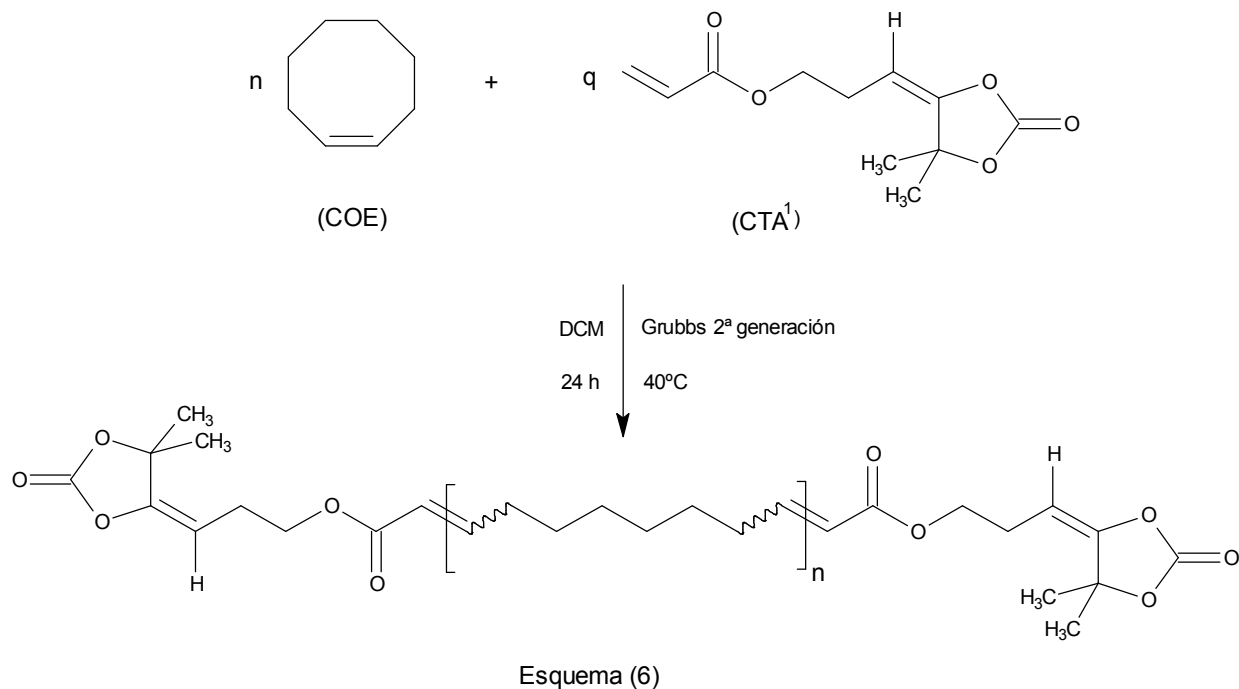
En los ejemplos siguientes:

- 15 - Los espectros de RMN se han registrado con espectrómetros AM-500 Bruker y AM-400 Bruker, a 298 K en CDCl_3 . Los desplazamientos químicos se referían al tetrametilsilano (TMS) utilizando la resonancia (^1H) o (^{13}C) de los disolventes deuterados.

- Los pesos moleculares medios numéricos y ponderados (M_n y M_w) y la polidispersidad PDI (M_w/M_n) de los polímeros se han determinado por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), con calibrado de PS utilizando un instrumento Polymer Laboratories PL-GPC 50.

- 20 Ejemplo 1: Síntesis de un polímero que comprende dos grupos terminales éster [(5,5-dimetil-2-oxo-1,3-dioxolan-4-iliden)propílico] a partir de cicloocteno (COE) y de acrilato de [(5,5-dimetil-2-oxo-1,3-dioxolan-4-iliden)propilo] (CTA¹)

La reacción se ha utilizado según el esquema (6) siguiente, en una relación molar m/n igual a 0/100 y según el procedimiento descrito a continuación:



Procedimiento:

Se ha mezclado en un matraz de 1000 mL, la cicloolefina de fórmula (A) (108,00 mmoles), hidroquinona (0,54 mmoles) y CH_2Cl_2 seco (50 mL). El matraz y su contenido se han puesto después bajo argón. El CTA (10,80 mmoles) de tipo (C1) se ha introducido en el matraz con una jeringa. El matraz se ha sumergido luego en un baño de aceite a 40°C , después se ha procedido inmediatamente a la adición, por medio de una cánula, del catalizador G2 (54,00 μmoles) en disolución en CH_2Cl_2 (20 mL). 24 h después de la adición del catalizador, el producto se extrae del matraz después de la evaporación del disolvente a vacío. Después el producto se recupera tras la precipitación en metanol, filtración y secado a 20°C a vacío.

Resultados:

10 El polímero obtenido es sólido a temperatura ambiente.

La tasa de conversión de la cicloolefina de fórmula (A) determinada por RMN (expresada en %), el peso molecular medio numérico del polímero obtenido (expresado en gramos por mol) así como la polimolecularidad (PDI) de dicho polímero, determinados por SEC, han dado los resultados siguientes:

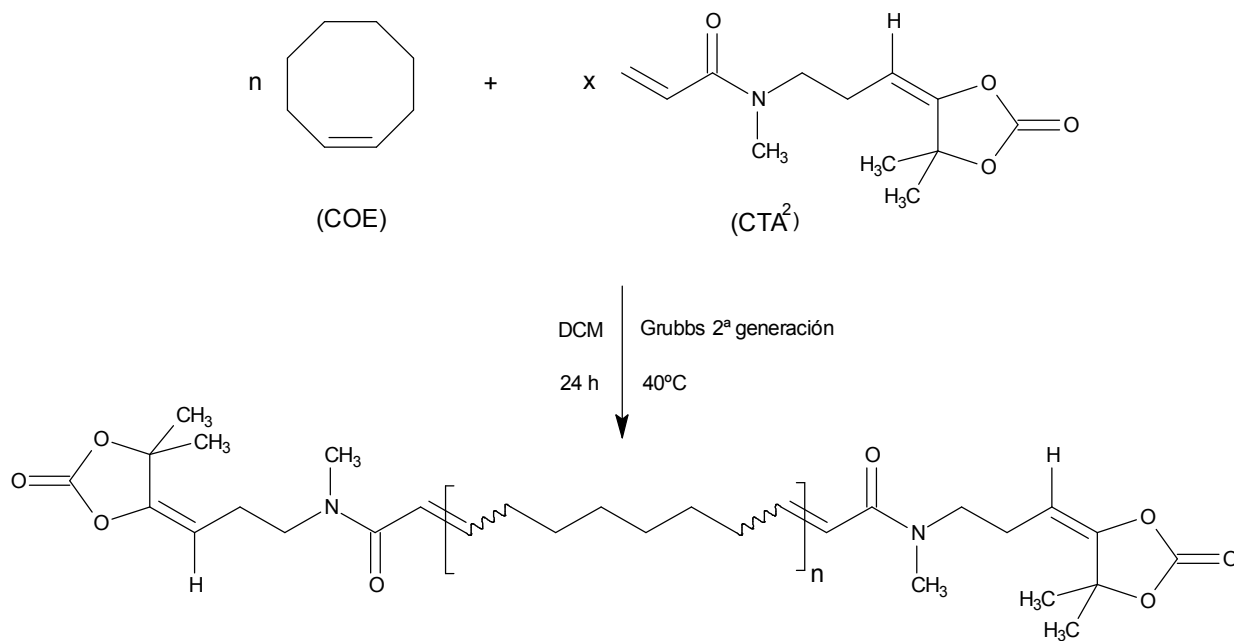
Tabla 1:

Ensayo nº	$[\text{A}]/[\text{CTA}^1]/[\text{Ru}]$ (mol/mol)	Conversión A (%)	$M_{n\text{SEC}}$ (g/mol)	PDI
1	2000/200/1	100	4600	1,53

15 Los análisis por RMN ^1H (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K) y ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz, 298 K) del polímero obtenido para este ensayo han confirmado la estructura del polímero esperado tal como se representa en el esquema (6).

20 Ejemplo 2: Síntesis de un polímero que comprende dos grupos terminales [N-metil,(5,5-dimetil-2-oxo-1,3-dioxolan-4-iliden)propil] amida a partir de cicloocteno (COE) y de [N-metil,(5,5-dimetil-2-oxo-1,3-dioxolan-4-iliden)propil] acrilamida (CTA²)

La reacción se ha utilizado según el esquema (7) siguiente, en una relación molar m/n igual a 0/100 y según el procedimiento del ejemplo 1:



5 Resultados:

El polímero obtenido es sólido a temperatura ambiente.

La tasa de conversión de la cicloolefina de fórmula (A) determinada por RMN (expresada en %), el peso molecular medio numérico del polímero obtenido (expresado en gramos por mol) así como la polimolecularidad (PDI) de dicho polímero, determinados por SEC, han dado los resultados siguientes:

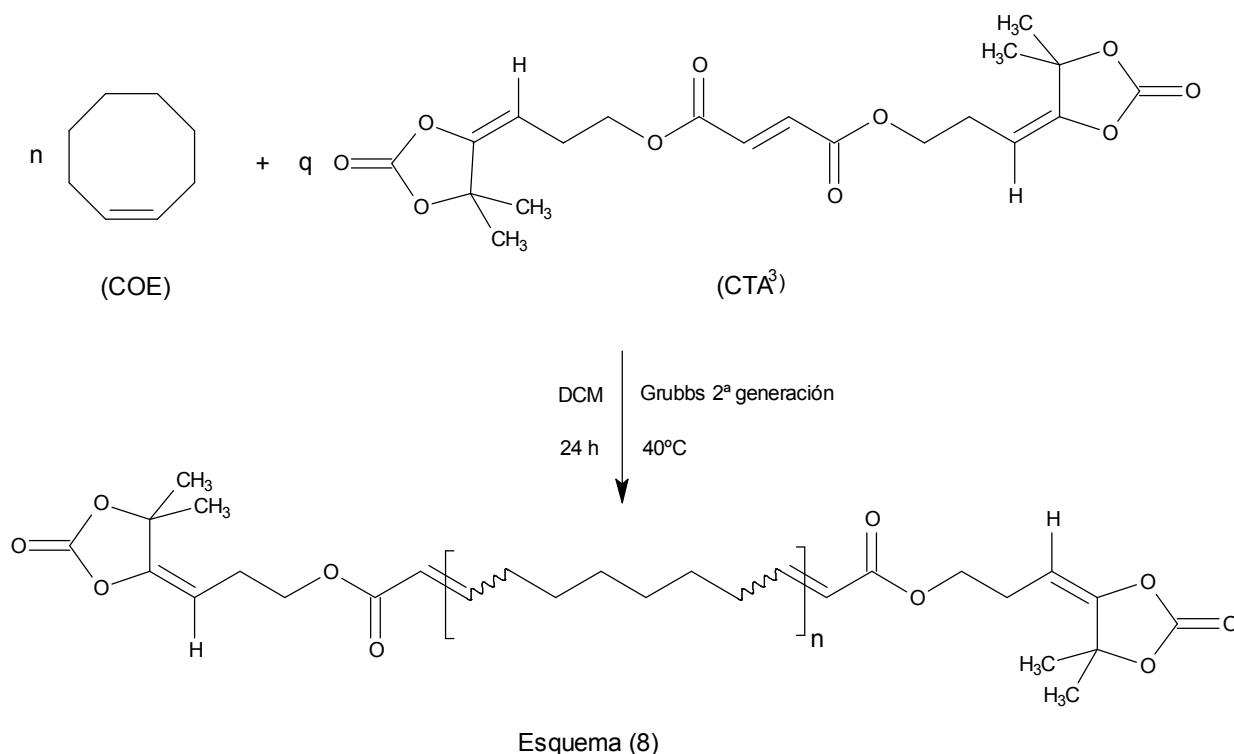
10 Tabla 2:

Ensayo n°	[A]/[CTA ²]/[Ru] (mol/mol)	Conversión A (%)	Mn _{SEC} (g/mol)	PDI
2	2000/200/1	100	4900	1,49

Los análisis por RMN ¹H (CDCl₃, 500 MHz, 298 K) y ¹³C (CDCl₃, 100 MHz, 298 K) del polímero obtenido para este ensayo han confirmado la estructura del polímero esperado tal como se representa en el esquema (7).

15 Ejemplo 3: Síntesis de un polímero que comprende dos grupos terminales éster [(5,5-dimetil-2-oxo-1,3-dioxolan-4-iliden)propílico] a partir de cicloocteno (COE) y de fumarato de bis[(5,5-dimetil-2-oxo-1,3-dioxolan-4-iliden)propilo] (CTA³)

La reacción se ha utilizado según el esquema (8) siguiente, en una relación molar m/n igual a 0/100 y según el procedimiento descrito a continuación:



Procedimiento:

Se mezcla en un matraz de 1000 mL la cicloolefina de fórmula (A) (108,00 mmoles), hidroquinona (0,54 mmoles) y CH_2Cl_2 seco (50 mL). El matraz y su contenido se han puesto después bajo argón. El CTA (5,40 mmoles) de tipo (C2) se ha introducido en el matraz con una jeringa. El matraz se ha sumergido luego en un baño de aceite a 40°C , después se ha procedido inmediatamente a la adición, por medio de una cánula, del catalizador G2 (54,00 μmoles) en disolución en CH_2Cl_2 (20 mL). 24 h después de la adición del catalizador, el producto se extrae del matraz después de la evaporación del disolvente a vacío. Después el producto se recupera tras la precipitación en metanol, filtración y secado a 20°C a vacío.

Resultados:

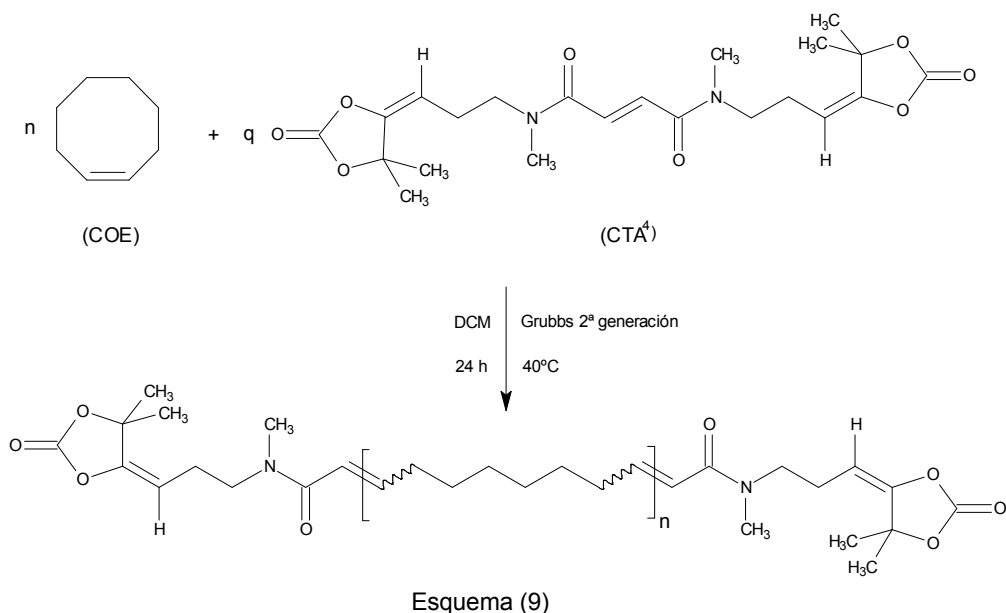
El polímero obtenido es sólido a temperatura ambiente.

Los resultados de la tasa de conversión de la cicloolefina de fórmula (A) determinada por RMN (expresada en %), del peso molecular medio numérico del polímero obtenido (expresado en gramos por mol) así como la polimolecularidad (PDI) de dicho polímero, determinados por SEC, se han indicado en la tabla 3 más adelante.

Los análisis por RMN ^1H (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K) y ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz, 298 K) del polímero obtenido para este ensayo han confirmado la estructura del polímero esperado tal como se representa en el esquema (8).

Ejemplo 4: Síntesis de un polímero que comprende dos grupos terminales [(5,5-dimetil-2-oxo-1,3-dioxolan-4-iliden)propil] amida a partir de cicloocteno (COE) y de bis[(5,5-dimetil-2-oxo-1,3-dioxolan-4-iliden)propil] fumaramida (CTA⁴).

La reacción se ha utilizado según el esquema (9) siguiente, en una relación molar m/n igual a 0/100 y según el procedimiento del ejemplo 3:



Resultados:

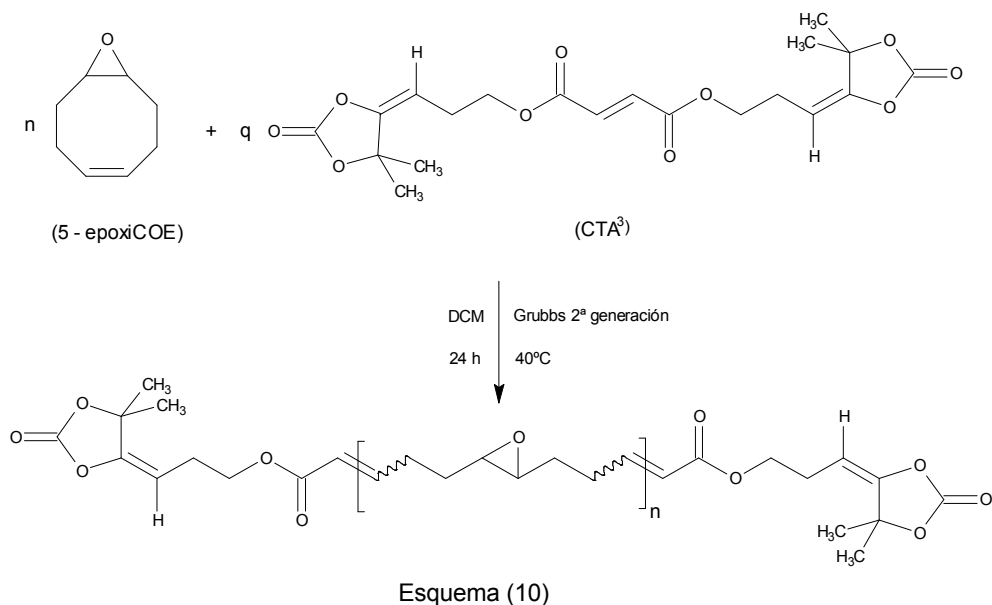
El polímero obtenido es sólido a temperatura ambiente.

- 5 Los resultados de la tasa de conversión de la cicloolefina de fórmula (A) determinada por RMN (expresada en %), del peso molecular medio numérico del polímero obtenido (expresado en gramos por mol) así como de la polimolecularidad (PDI) de dicho polímero, determinados por SEC, se han indicado en la tabla 3 más adelante.

Los análisis por RMN ¹H (CDCl₃, 500 MHz, 298 K) y ¹³C (CDCl₃, 100 MHz, 298 K) del polímero obtenido para este ensayo han confirmado la estructura del polímero esperado tal como se representa en el esquema (9).

- 10 Ejemplo 5: Síntesis de un polímero que comprende dos grupos terminales éster [(5,5-dimetil-2-oxo-1,3-dioxolan-4-iliden)propílico] a partir de monoepóxido de cicloocteno (5-epoxi-COE) y de fumarato de bis[(5,5-dimetil-2-oxo-1,3-dioxolan-4-iliden)propilo] (CTA³)

La reacción se ha utilizado según el esquema (10) siguiente, en una relación molar m/n igual a 0/100 y según el procedimiento del ejemplo 3:



Resultados:

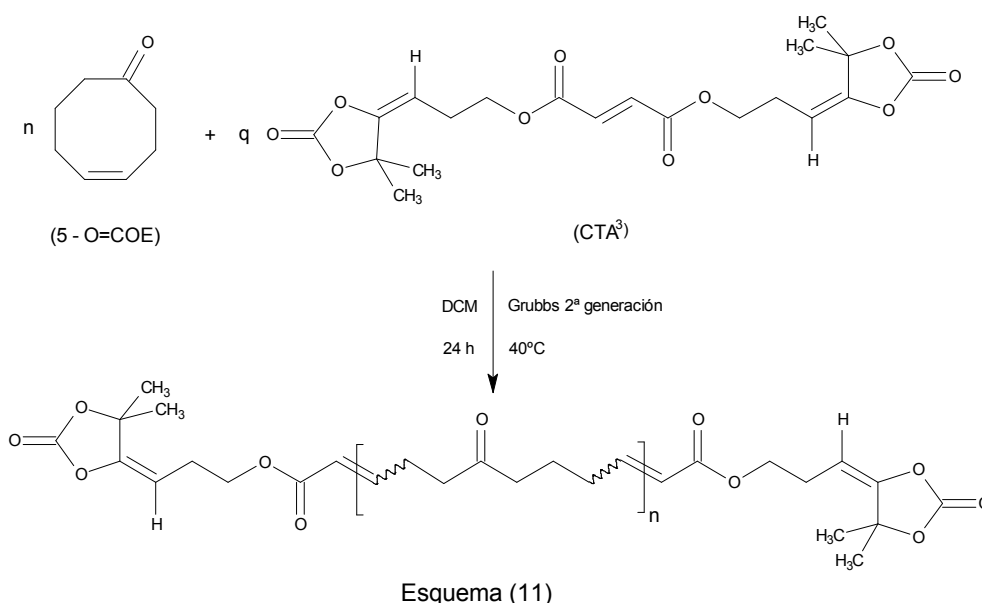
El polímero obtenido es líquido a temperatura ambiente.

5 Los resultados de la tasa de conversión de la cicloolefina de fórmula (A) determinada por RMN (expresada en %), del peso molecular medio numérico del polímero obtenido (expresado en gramos por mol) así como de la polimolecularidad (PDI) de dicho polímero, determinados por SEC, se han indicado en la tabla 3 más adelante.

Los análisis por RMN ¹H (CDCl₃, 500 MHz, 298 K) y ¹³C (CDCl₃, 100 MHz, 298 K) del polímero obtenido para este ensayo han confirmado la estructura del polímero esperado tal como se representa en el esquema (10).

10 Ejemplo 6: Síntesis de un polímero que comprende dos grupos terminales éster [(5,5-dimetil-2-oxo-1,3-dioxolan-4-iliden)propílico] a partir de 5-oxocicloocteno (5 – O=COE) y de fumarato de bis[(5,5-dimetil-2-oxo-1,3-dioxolan-4-iliden)propilo] (CTA³)

La reacción se ha utilizado según el esquema (11) siguiente, en una relación molar m/n igual a 0/100 y según el procedimiento del ejemplo 3:



Resultados:

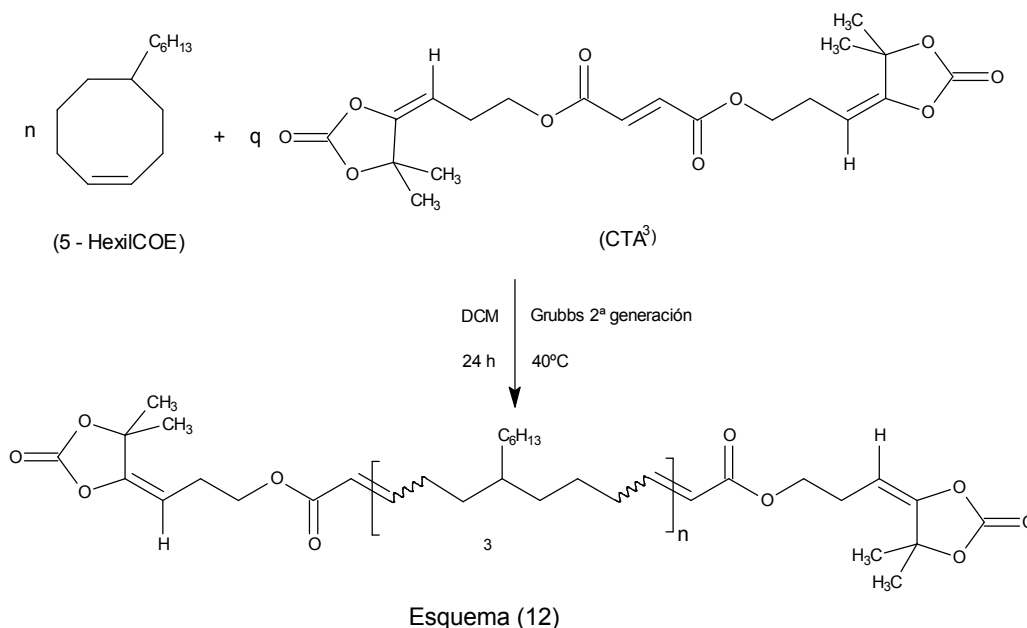
15 El polímero obtenido es sólido a temperatura ambiente.

Los resultados de la tasa de conversión de la cicloolefina de fórmula (A) determinada por RMN (expresada en %), del peso molecular medio numérico del polímero obtenido (expresado en gramos por mol) así como de la polimolecularidad (PDI) de dicho polímero, determinados por SEC, se han indicado en la tabla 3 más adelante.

20 Los análisis por RMN ¹H (CDCl₃, 500 MHz, 298 K) y ¹³C (CDCl₃, 100 MHz, 298 K) del polímero obtenido para este ensayo han confirmado la estructura del polímero esperado tal como se representa en el esquema (11).

Ejemplo 7: Síntesis de un polímero que comprende dos grupos terminales éster [(5,5-dimetil-2-oxo-1,3-dioxolan-4-iliden)propílico] a partir de 5-hexil-cicloocteno (5-hexil-COE) y de fumarato de bis[(5,5-dimetil-2-oxo-1,3-dioxolan-4-iliden)propilo] (CTA³)

25 La reacción se ha utilizado según el esquema (12) siguiente, en una relación molar m/n igual a 0/100 y según el procedimiento del ejemplo 3:



Resultados:

El polímero obtenido es líquido a temperatura ambiente.

5 Los resultados de la tasa de conversión de la cicloolefina de fórmula (A) determinada por RMN (expresada en %), del peso molecular medio numérico del polímero obtenido (expresado en gramos por mol) así como de la polimolecularidad (PDI) de dicho polímero, determinados por SEC, se han indicado en la tabla 3 siguiente.

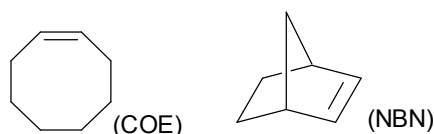
Tabla 3:

Ensayo nº	[A]/[CTA ³]/[Ru] (mol/mol)	Conversión A (%)	Mn _{SEC} (g/mol)	PDI
3	2000/100/1	100	5100	1,53
4	2000/100/1	100	5200	1,47
5	2000/100/1	100	4800	1,50
6	2000/100/1	100	5000	1,51
7	2000/100/1	100	5300	1,52

Los análisis por RMN ¹H (CDCl₃, 500 MHz, 298 K) y ¹³C (CDCl₃, 100 MHz, 298 K) del polímero obtenido para este ensayo han confirmado la estructura del polímero esperado tal como se representa en el esquema (12).

10 ii) Ejemplos 8 a 9: Polimerización de una mezcla de cicloolefinas de fórmulas (A) y (B)

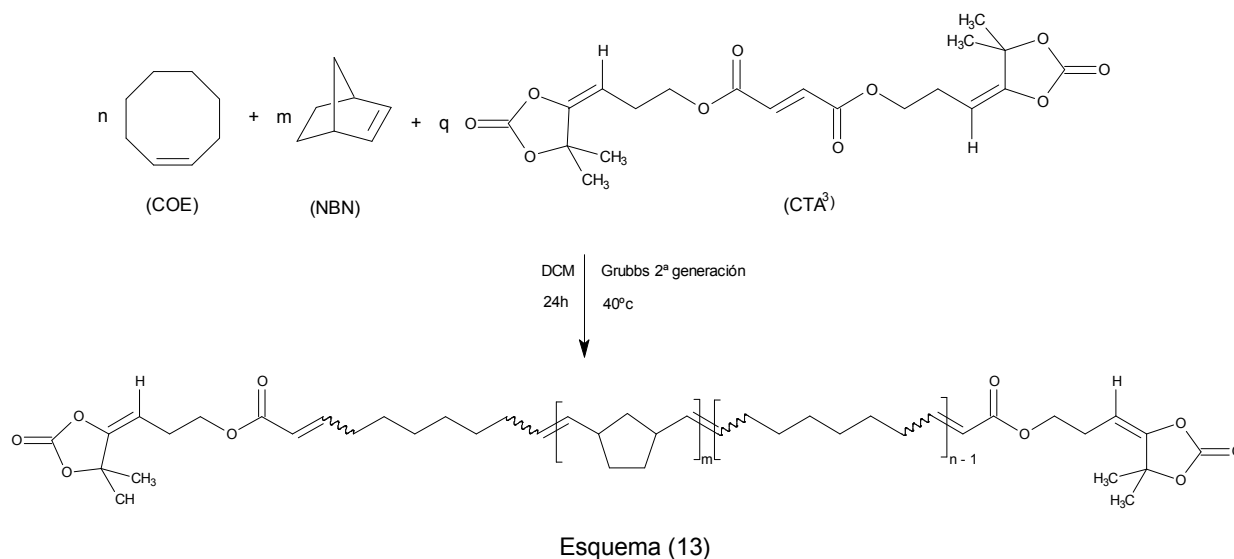
Las cicloolefinas de fórmula (A) y (B) utilizadas en los ejemplos 8 a 9 son respectivamente las siguientes:



15 Cicloocteno (COE) de pureza superior a 95% y norborneno (NBN) de pureza superior a 99% están disponibles comercialmente en la sociedad Sigma Aldrich. Estos productos se han destilado previamente sobre CaH₂, antes de utilizarse en los ejemplos 8 y 9.

Ejemplo 8: Síntesis de un polímero que comprende dos grupos terminales ciclocarbonato de exo-vinileno a partir de cicloocteno (COE), de norborneno (NBN) y de fumarato de bis[[5,5-dimetil-2-oxo-1,3-dioxolan-4-iliden]propilo] (CTA³)

La reacción se ha utilizado según el esquema (13) siguiente, en una relación molar m/n igual a 50/50 y según el procedimiento descrito a continuación:



5 Procedimiento:

Se han mezclado en un matraz de 1000 mL las cicloolefinas de fórmulas (A) y (B), correspondientes a COE (54,00 mmoles) y NBN (54,00 mmoles) respectivamente, hidroquinona (0,54 mmoles) y CH_2Cl_2 seco (50 mL). El matraz y su contenido se han puesto después bajo argón. El CTA (5,40 mmoles) de tipo (C2) se ha introducido en el matraz con una jeringa. El matraz se ha sumergido luego en un baño de aceite a 40°C , después se ha procedido inmediatamente a la adición, por medio de una cánula, del catalizador G2 (54 μmoles) en disolución en CH_2Cl_2 (20 mL). 24 h después de la adición del catalizador, el producto se ha extraído del matraz después de la evaporación del disolvente a vacío. Después el producto se ha recuperado tras la precipitación en metanol, filtración y secado a 20°C a vacío.

Resultados:

15 El polímero obtenido es líquido a temperatura ambiente.

Las tasas de conversión de las cicloolefinas de fórmula (A) y (B) determinadas por RMN (expresadas en %), el peso molecular medio numérico del polímero obtenido (expresado en gramos por mol) así como la polimolecularidad (PDI) de dicho polímero, determinados por SEC. Los resultados se han indicado en la tabla 4 siguiente:

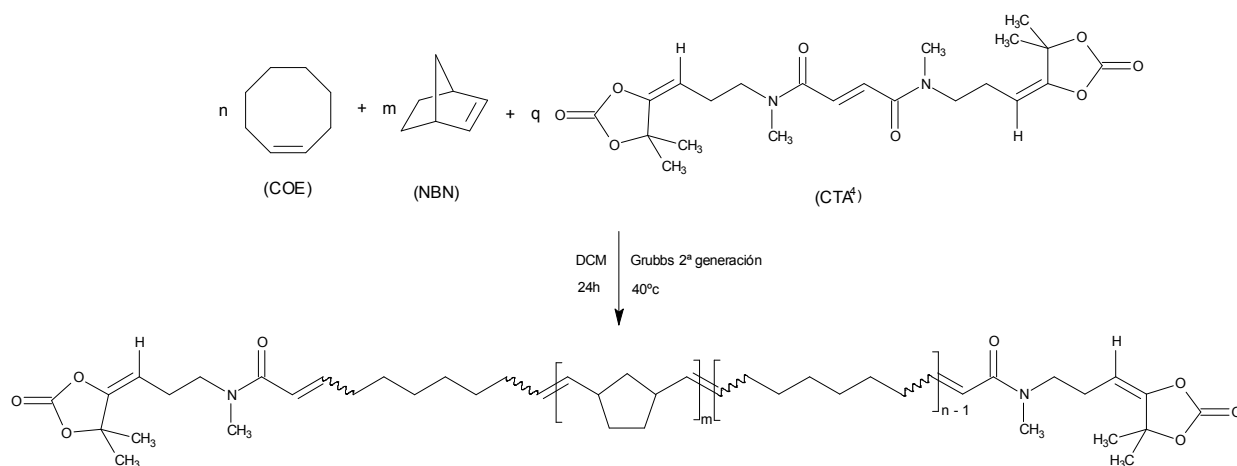
Tabla 4:

Ensayo nº	[A]/[B]/[CTA ¹]/[Ru] (mol/mol)	Conversión (%)	Mn _{SEC} (g/mol)	PDI
8	1000/1000/100/1	100	5000	1,60

20 Los análisis por RMN ^1H (CDCl_3 , 500 MHz, 298 K) y ^{13}C (CDCl_3 , 100 MHz, 298 K) del polímero obtenido han confirmado la estructura del polímero esperado tal como se representa en el esquema (13).

Ejemplo 9: Síntesis de un polímero que comprende dos grupos terminales ciclocarbonato de exo-vinileno a partir de cicloocteno (COE), de norborneno (NBN) y de bis[(5,5-dimetil-2-oxo-1,3-dioxolan-4-iliden)propil] fumaramida (CTA⁴)

25 La reacción se ha utilizado según el esquema (14) siguiente, en una relación molar m/n igual a 50/50 y según el mismo procedimiento que el ejemplo 8:



Esquema (14)

Resultados:

El polímero obtenido es líquido a temperatura ambiente.

- 5 Las tasas de conversión de las cicloolefinas de fórmula (A) y (B) determinadas por RMN (expresadas en %), el peso molecular medio numérico del polímero obtenido (expresado en gramos por mol) así como la polimolecularidad (PDI) de dicho polímero, determinados por SEC. Los resultados se han indicado en la tabla 5 siguiente:

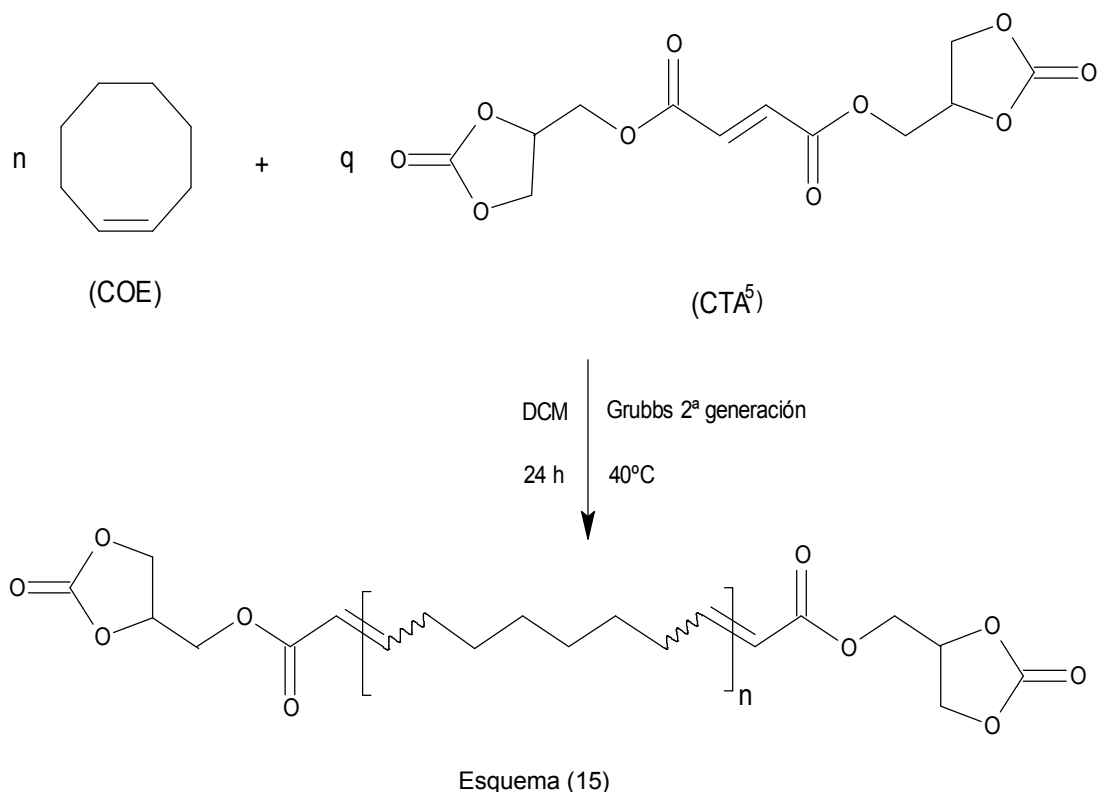
Tabla 5:

Ensayo nº	[A]/[B]/[CTA ³]/[Ru] (mol/mol)	Conversión (%)	Mn _{SEC} (g/mol)	PDI
9	1000/1000/100/1	100	5300	1,58

- 10 Los análisis por RMN ¹H (CDCl₃, 500 MHz, 298 K) y ¹³C (CDCl₃, 100 MHz, 298 K) del polímero obtenido han confirmado la estructura del polímero esperado tal como se representa en el esquema (14).

II – Ejemplo comparativo 10: Síntesis de un polímero que comprende dos grupos terminales ciclocarbonato de metileno a partir de cicloocteno (COE) y de fumarato de bis[(2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metilo] (CTA⁵)

- 15 La reacción se ha utilizado según el esquema (15) siguiente, en una relación molar m/n igual a 0/100 y según el mismo procedimiento que el ejemplo 3:



Resultados:

El polímero obtenido es sólido a temperatura ambiente.

10 Los resultados de la tasa de conversión de la cicloolefina de fórmula (A) determinada por RMN (expresada en %), del peso molecular medio numérico del polímero obtenido (expresado en gramos por mol) así como de la polimolecularidad (PDI) de dicho polímero, determinados por SEC, se han indicado en la tabla 6 siguiente:

Tabla 6:

Ensayo n°	[A]/[B]/[CTA ¹]/[Ru] (mol/mol)	Conversión (%)	M _n SEC (g/mol)	PDI
8	1000/1000/100/1	100	5000	1,60

Los análisis por RMN ¹H (CDCl₃, 500 MHz, 298 K) y ¹³C (CDCl₃, 125 MHz, 298 K) del polímero obtenido para este ensayo han confirmado la estructura del polímero esperado tal como se representa en el esquema (15).

15 III – Ejemplo 11 a 13: Síntesis de poliuretanos a partir de las poliolefinas insaturadas de los ejemplos 10, 3 y 8 respectivamente:

Ejemplo comparativo 11: Síntesis de un poliuretano a partir de la poliolefina insaturada sólida del ejemplo comparativo 10

20 Se ha puesto en reacción a 80°C, por separado y en una relación estequiométrica, la poliolefina del ejemplo comparativo 10 con una diamina primaria de tipo poliéter diamina (JEFFAMINE EDR 148, Huntsman) y hasta la desaparición completa de la banda infrarroja característica de los grupos 1,3-dioxolan-2-ona (a 1800 cm⁻¹) y aparición de las bandas características del enlace carbamato (banda a 1700 cm⁻¹).

La duración de la reacción observada durante la desaparición completa de la banda infrarroja característica de los grupos 1,3-dioxolan-2-ona, fue de aproximadamente 12 horas a 80°C.

Ejemplo 12: Síntesis de un poliuretano a partir de la poliolefina insaturada sólida del ejemplo 3 según la invención

El ejemplo 11 se ha reproducido reemplazando la poliolefina del ejemplo 10 por la poliolefina del ejemplo 3.

La duración de la reacción observada durante la desaparición completa de la banda infrarroja característica de los grupos 1,3-dioxolan-2-ona, fue inferior a 3 horas a 80°C.

Ejemplo 13: Síntesis de un poliuretano a partir de la poliolefina insaturada líquida del ejemplo 8 según la invención

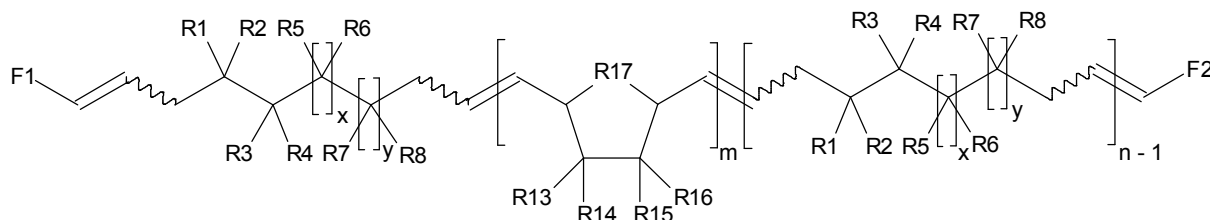
- 5 El ejemplo 11 se ha reproducido reemplazando la poliolefina del ejemplo 3 por la poliolefina del ejemplo 8 y realizando la reacción a temperatura ambiente (23°C). La duración de la reacción observada durante la desaparición completa de la banda infrarroja característica de los grupos 1,3-dioxolan-2-ona, fue inferior a 3 horas a 23°C.

En cada caso, los productos de los ejemplos 12 y 13 se han podido formular en forma de una mezcla de dos componentes que presenta propiedades adhesivas satisfactorias.

10

REIVINDICACIONES

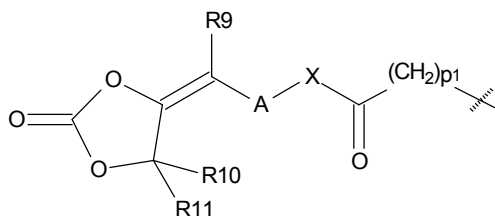
1. Polímero hidrocarbonado que comprende dos grupos terminales ciclocarbonato de exo-vinileno, siendo dicho polímero hidrocarbonado de la fórmula (1) siguiente:



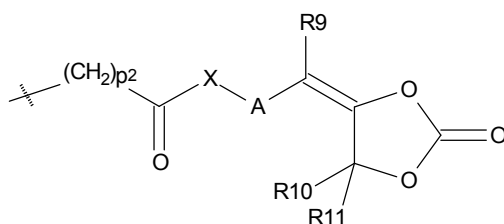
(1)

en la que:

- 5 • cada enlace representado por es un enlace sencillo carbono-carbono orientado geoméricamente a un lado u otro respecto al doble enlace (cis o trans) al que está unido;
- los grupos R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 y R8, idénticos o diferentes, se seleccionan de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo, un grupo heteroalquilo, un grupo alcóxicarbonilo o un grupo heteroalcóxicarbonilo,
- 10 • pudiendo al menos uno de los grupos R1 a R8 formar parte de un mismo ciclo hidrocarbonado o heterociclo, saturado o insaturado, con al menos otro de los grupos R1 a R8;
- pudiendo al menos uno de los pares (R1,R2), (R3,R4), (R5,R6) y (R7,R8) ser un grupo oxo;
- x e y, idénticos o diferentes, son números enteros comprendidos en un intervalo de 0 a 5;
- 15 • los grupos R13, R14, R15 y R16, idénticos o diferentes, se seleccionan de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo, un grupo heteroalquilo, un grupo alcóxicarbonilo o un grupo heteroalcóxicarbonilo,
- pudiendo al menos uno de los grupos R13 a R16 formar parte de un mismo ciclo hidrocarbonado o heterociclo, saturado o insaturado, con al menos otro de los grupos R13 a R16;
- el grupo R17 es CH₂, O, S, C(=O) o NR₀, siendo R₀ un grupo alquilo que comprende de 1 a 22; y
- 20 • n es un número entero superior o igual a 2 y m es un número entero superior o igual a 0, estando la relación molar m/n comprendida en un intervalo de 0/100 a 90/10; siendo, además, n y m tales que el peso molecular medio numérico Mn del polímero hidrocarbonado de fórmula (1) está comprendido en un intervalo de 400 a 50000 g/mol;
- F1 está representado por la fórmula siguiente:



- 25 • y F2 está representado por la fórmula siguiente:



en las que:

p1 y p2, idénticos o diferentes, representan cada uno un número entero igual a 0, 1, 2 ó 3;

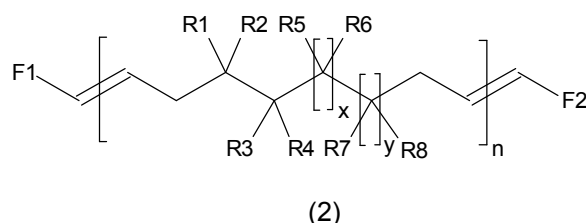
X es un átomo de oxígeno o un grupo nitrogenado NR₁₂ en donde R₁₂ es un grupo alquilo(C1-C6);

A es un grupo alquileo(C1-C6);

- 5 R9 es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo(C1-C6), un grupo alquilo(C1-C6) oxialquilenado por uno o varios grupos oxialquileo(C1-C6), un grupo cicloalquilo(C5-C6), un grupo fenilo o un grupo alquilfenilo con una cadena alquílica de C1-C4;

10 R10 y R11, idénticos o diferentes, representan cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo(C1-C6), un grupo alquilo(C1-C6) oxialquilenado por uno o varios grupos oxialquileo(C1-C6), un grupo cicloalquilo(C5-C6), un grupo fenilo o un grupo alquilfenilo con una cadena alquílica de C1-C4.

2. Polímero hidrocarbonado que comprende dos grupos terminales ciclocarbonato de exo-vinileno según la reivindicación 1, en el que m es igual a 0, siendo el polímero de la fórmula (2) siguiente:



15 en la que: x, y, n, F1, F2, R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 y R8 son como se han definido en la reivindicación 1.

3. Polímero hidrocarbonado que comprende dos grupos terminales ciclocarbonato de exo-vinileno según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que X es un átomo de oxígeno.

20 4. Polímero hidrocarbonado que comprende dos grupos terminales ciclocarbonato de exo-vinileno según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que X es un grupo NR₁₂ en el que R₁₂ es como se ha definido en la reivindicación 1 ó 2.

5. Polímero hidrocarbonado que comprende dos grupos terminales ciclocarbonato de exo-vinileno según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 y 4, caracterizado por que R₁₂ es un grupo metilo.

25 6. Polímero hidrocarbonado que comprende dos grupos terminales ciclocarbonato de exo-vinileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que R9 es un átomo de hidrógeno, R10 y R11 son grupos metilo, y con p1= 0 ó p2 = 0.

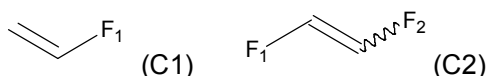
7. Polímero hidrocarbonado que comprende dos grupos terminales ciclocarbonato de exo-vinileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que p1 = p2 = 0.

30 8. Procedimiento de preparación de al menos un polímero hidrocarbonado que comprende dos grupos terminales ciclocarbonato de exo-vinileno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, comprendiendo dicho procedimiento al menos una etapa de polimerización por metátesis con apertura de ciclo, en presencia de:

- al menos un catalizador de metátesis,

- al menos un agente de transferencia de cadena ciclocarbonato de mono- o di-exo-vinileno, respectivamente de la fórmula (C1) o (C2) siguiente:

35



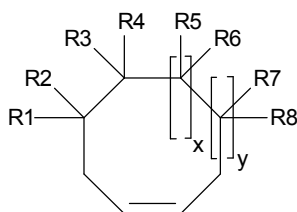
en las que:

• F1 y F2 son como se han definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, y

• el enlace es un enlace sencillo carbono-carbono orientado geoméricamente a un lado u otro respecto al

doble enlace (cis o trans) en la fórmula (C2);

- al menos un compuesto de la fórmula (A) siguiente:



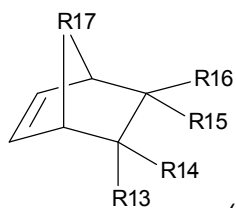
(A)

en la que:

- 5
- los grupos R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 y R8, x e y son como se han definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7;

y

- eventualmente al menos un compuesto de fórmula (B):



(B)

en la que:

- 10
- los grupos R13, R14, R15 y R16 son como se han definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7;

durante un tiempo de reacción que varía de 2 a 24 horas y a una temperatura comprendida en un intervalo de 20 a 60°C.

- 15
9. Procedimiento de preparación según la reivindicación 8, siendo dicho procedimiento tal que la relación molar del CTA de fórmula (C1) al compuesto de fórmula (A), o a la suma de los compuestos de fórmulas (A) y (B) si el compuesto de fórmula (B) está presente, está comprendida en un intervalo de 1×10^{-3} a 1,0 o la relación molar del CTA de fórmula (C2) al compuesto de fórmula (A), o a la suma de los compuestos de fórmulas (A) y (B) si el compuesto de fórmula (B) está presente, está comprendida en un intervalo de $0,5 \times 10^{-3}$ a 0,5.

- 20
10. Procedimiento para la preparación de poliuretano que comprende la reacción de al menos un polímero hidrocarbonado de fórmula (1) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, con al menos un compuesto que comprende al menos un grupo amino.

11. Poliuretanos susceptibles de obtenerse por el procedimiento de preparación según la reivindicación 10.

12. Compuesto de fórmula (C2) como se ha definido en la reivindicación 8.