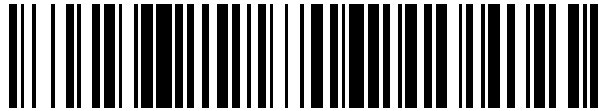


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 173**

51 Int. Cl.:

C08G 61/08 (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01)
C08L 65/00 (2006.01)
C09J 165/00 (2006.01)
C08G 75/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.04.2016 PCT/FR2016/050914**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.11.2016 WO16185106**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.04.2016 E 16723423 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 3298062**

54 Título: **Polímeros hidrocarbonados que comprenden dos grupos terminales (2-tiona-1,3-oxatiolan-4-il)alquiloxicarbonilo**

30 Prioridad:

20.05.2015 FR 1554501

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.01.2020

73 Titular/es:

**BOSTIK SA (33.3%)
420 rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR;
UNIVERSITÉ DE RENNES I (33.3%) y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (33.3%)**

72 Inventor/es:

**FOUQUAY, STÉPHANE;
MICHAUD, GUILLAUME;
SIMON, FRÉDÉRIC;
CARPENTIER, JEAN-FRANÇOIS;
GUILLAUME, SOPHIE y
VANBIERVLIET, ELISE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 739 173 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 (2-tiona-1,3-oxatiolan-4-il)alquiloxycarbonilo

La presente invención se refiere a polímeros hidrocarbonados que comprenden dos grupos terminales (2-tiona-1,3-oxatiolan-4-il)alquiloxycarbonilo (denominados también polímeros hidrocarbonados con terminaciones "ditiociclocarbonato" en la presente solicitud), su procedimiento de preparación y su uso para la fabricación de composiciones de revestimientos, sellantes o adhesivos.

Se conoce el uso de poliuretanos para fabricar diversas composiciones de revestimientos, sellantes o adhesivos.

Estas composiciones pueden estar en forma de composiciones monocomponente o bicomponentes. En este último caso, los reactivos necesarios para la síntesis del poliuretano se almacenan de forma separada, opcionalmente en presencia de otros ingredientes (aditivos), y están destinados a ser mezclados antes de usar la composición, para sintetizar el poliuretano en el último momento.

La síntesis de poliuretanos se hace tradicionalmente por reacción de un diisocianato con un diol.

Sin embargo, los diisocianatos son compuestos tóxicos como tales, y en general se obtienen a partir de fosgeno, él mismo muy tóxico por inhalación o por contacto. El procedimiento de fabricación usado en la industria en general lleva a cabo la reacción de una amina con un exceso de fosgeno para formar un isocianato.

Además, los poliisocianatos son compuestos muy sensibles en presencia de la humedad atmosférica y es necesario tomar medidas para evitar su reticulación prematura, y por lo tanto su pérdida de reactividad, durante su manipulación y su almacenamiento (condiciones anhidras).

La búsqueda de alternativas a la síntesis de poliuretanos, sin usar isocianato (o NIPU por sus siglas en inglés "Non Isocyanate PolyUrethane", es decir "poliuretano sin isocianato"), representa un problema importante.

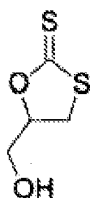
Esta búsqueda ha sido objeto de numerosos estudios. Las vías más estudiadas se refieren al uso de polímeros que pueden reaccionar con aminas u oligómeros de aminas para formar poliuretanos o derivados estructuralmente cercanos a los poliuretanos, tales como poli(tio)uretanos, que se denominarán de forma genérica en la presente solicitud "polímeros de tipo poliuretano".

La solicitud de patente WO 2014/091173 a nombre de Bostik y del CNRS, describe polímeros hidrocarbonados que comprenden grupos terminales que terminan en (2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo) que se pueden obtener por polimerización por apertura de ciclo por metátesis a partir de al menos una cicloolefina cíclica, al menos un agente de transferencia de la cadena insaturado no cíclico que comprende un grupo terminal (2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo), y al menos un catalizador de metátesis.

Después estos polímeros se pueden hacer reaccionar con una (poli)amina para formar poliuretanos sin isocianato, que tienen grupos funcionales hidroxilo que se pueden usar para formular composiciones de revestimientos, sellantes o adhesivos. Sin embargo, esta reacción es relativamente larga y debe mejorar.

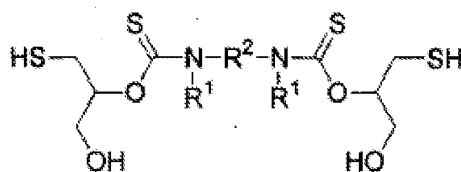
El ejemplo 4 de la solicitud de patente WO 2014/091173 describe en particular la reacción de una poliolefina insaturada que comprende dos grupos terminales (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil-oxycarbonilo con una diamina primaria de tipo poliéter-diamina, usados en proporciones estequiométricas, para formar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

La solicitud de patente WO 2005/016908 de HENKEL describe la síntesis de ditiociclocarbonato hidroxilado (DTC-OH) de 5 eslabones :

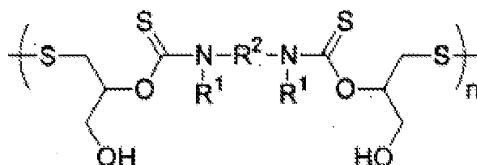


(DTC-OH)

y sus diferentes usos para formar, entre otros, sintones de (tio)uretanos que tienen grupos tioles e hidroxilos, dirigidos a la fabricación de adhesivos, revestimientos de superficie o sellantes:



Estos sintones se obtienen sin el uso de isocianato, por reacción del (DTC-OH) con una diamina. Después pueden reticular consigo mismos en presencia de dióxígeno y un catalizador de reticulación para alcanzar masas molares superiores a 500 g/mol. Los poli(tio)uretanos obtenidos son diferentes de los de la presente invención.

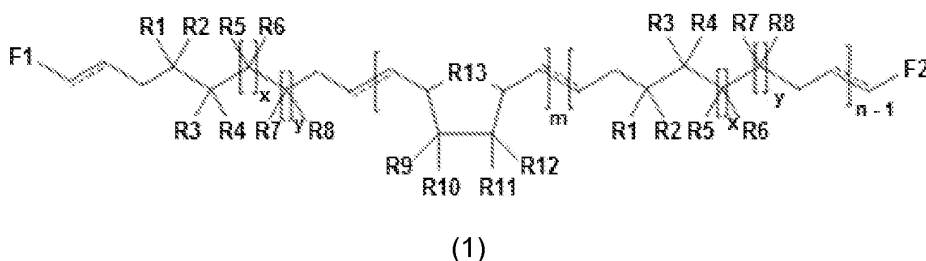


5 La solicitud de patente WO 2005/016908 describe también el uso del (DTC-OH) para preparar poliuretanos habituales que tienen dos grupos (2-tiona-1,3-oxatiolan-4-il)metiloxicarbonilo terminales (DTC-Poliuretano) y masas molares pequeñas (inferiores a 2700 g/mol), pero su fabricación hace uso de isocianatos.

10 La presente invención tiene por objetivo proporcionar nuevos compuestos intermedios de síntesis de polímeros de tipo poliuretano, dirigidos a la fabricación de composiciones de revestimientos, sellantes o adhesivos, y solucionando del todo o en parte los inconvenientes de la técnica anterior.

En particular, la presente invención tiene por objetivo proporcionar nuevos compuestos intermedios cuya síntesis no hace uso de isocianatos y pueden reaccionar más rápidamente con una (poli)amina, con respecto a los polímeros hidrocarbonados con terminaciones (2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo) de la solicitud WO 2014/091173.

15 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un polímero hidrocarbonado que comprende dos grupos terminales ditiociclocarbonato, siendo dicho polímero hidrocarbonado de la siguiente fórmula (1):



en la que:

20 - cada enlace carbono-carbono de la cadena indicado es un doble enlace o un enlace sencillo, de acuerdo con las reglas de valencia de la química orgánica;

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

25 - al menos uno, y preferiblemente uno, de los grupos R1 a R8 puede 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;

- al menos una de las parejas (R1,R2), (R3,R4), (R5,R6) y (R7,R8) puede ser un grupo oxo;

30 - x e y, iguales o diferentes, son números enteros comprendidos en el intervalo que va de 0 a 5, preferiblemente que va de 0 a 2, de forma todavía más preferida x es igual a 1 e y es igual a 1, estando comprendida la suma de x + y preferiblemente en un intervalo que va de 0 a 4 y de forma todavía más preferida que va de 0 a 2;

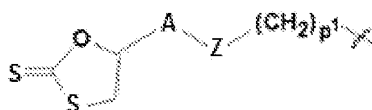
- los grupos R9, R10, R11 y R12 iguales o diferentes, se seleccionan entre un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo, un grupo heteroalquilo, un grupo alcóxicarbonilo o un grupo heteroalcóxicarbonilo,

- al menos uno de los grupos R9 a R12 puede formar parte de un mismo ciclo hidrocarbonado o heterociclo, saturado o insaturado, con al menos otro de los grupos R9 a R12, según las reglas de valencia de la química orgánica;

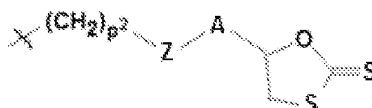
5 - el grupo R13 es CH₂, O, S, C(=O) o NR₀, siendo R₀ un grupo alquilo, preferiblemente lineal, que consta de 1 a 22, preferiblemente de 1 a 14, átomos de carbono; y

10 - n es un número entero superior o igual a 2 y m es un número entero superior o igual a 0, siendo la relación molar de m/n de 0/100 a 90/10, y preferiblemente siendo de 25/100 a 75/25; siendo además n y m tales que la masa molar media numérica Mn del polímero hidrocarbonado de fórmula (1) va de 500 a 50.000 g/mol, preferiblemente de 600 a 45.000 g/mol, más preferiblemente de 700 a 40.000 g/mol, en particular de 4000 a 30.000 g/mol, y todavía mejor de 8000 a 20.000 g/mol, y la polimolecularidad (PDI) del polímero hidrocarbonado de fórmula (1) va de 1,0 a 3,0, preferiblemente de 1,0 a 2,0;

- F1 está representado por la siguiente fórmula:



- y F2 está representado por la siguiente fórmula:



15 en las que:

A es un grupo alquileo C1 a C9 y preferiblemente metileno;

Z es tal que el grupo divalente -A-Z- descrito antes es el grupo -A-C(=O)O- o -A-OC(=O)- y preferiblemente -A-C(=O)O-;

20 p1 y p2, iguales o diferentes, representa cada uno un número entero igual a 0, 1, 2 o 3 y preferiblemente p1 = p2 = 0.

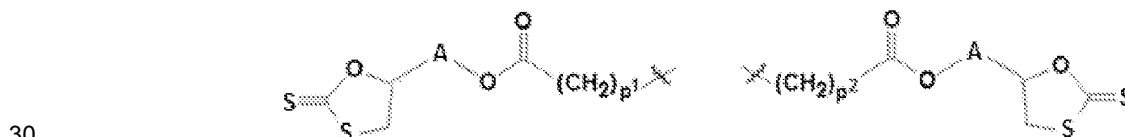
Por supuesto, todas las fórmulas se dan aquí de acuerdo con las reglas de valencia de la química orgánica.

25 La cadena principal del polímero de fórmula (1) consta por lo tanto de 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 aparece más arriba, los grupos terminales F1 y F2 en general son simétricos con respecto a la cadena principal, es decir que se corresponden sustancialmente, con la excepción de los índices p1 y p2.

Según una primera realización donde F1 y F2 son iguales o diferentes:

- Z es tal que F1 y F2 son:

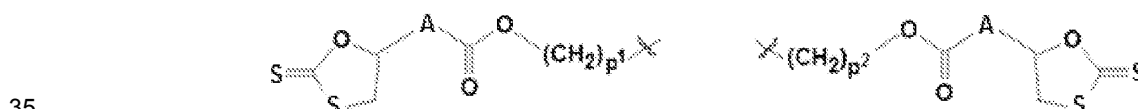


- p1 y p2 son números enteros que van de 0 a 3, preferiblemente p1 o p2 = 0, y más preferiblemente p1 = p2 = 0,

- A es un grupo alquileo C1 a C9, preferiblemente un grupo metileno.

Según una segunda realización donde F1 y F2 son iguales o diferentes:

- Z es tal que F1 y F2 son:



- p1 y p2 son números enteros que van de 1 a 3, preferiblemente p1 o p2 = 1, y más preferiblemente p1 = p2 = 1,

- A es un grupo alquileo C1 a C9 preferiblemente un grupo metileno.

Según otra realización preferida de la invención, x es igual a 1 e y es igual a 1.

En la presente solicitud, salvo indicación contraria:

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

- Por "grupo ditiociclocarbonato", se entiende un grupo F1 o F2 tal como se ha descrito anteriormente.

10 - Por "grupo alquilo", se entiende un compuesto hidrocarbonado lineal o ramificado, cíclico (incluyendo policíclico) o acíclico, y que comprende salvo indicación contraria en general de 1 a 22 átomos de carbono. Dicho grupo alquilo comprende lo más frecuentemente de 1 a 14, preferiblemente de 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 se sustituye por un heteroátomo seleccionado del grupo formado por O y S.

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

- Por "grupo heteroalcoxycarbonilo", se entiende según la invención un grupo alcoxycarbonilo en el que al menos uno de los átomos de carbono se sustituye por 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.

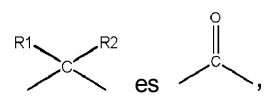

20 - Por "ciclo hidrocarbonado", se entiende un compuesto hidrocarbonado cíclico (incluyendo policíclico), saturado o insaturado, que puede constar de 3 a 22 átomos de carbono y opcionalmente al menos un grupo C=O.

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

25 - 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, los lleve el mismo carbono o no, están unidos entre sí por una cadena hidrocarbonada (que puede incluir los átomos de carbono de la cadena principal del polímero de fórmula (1)) que consta opcionalmente de al menos un grupo C=O y/o al menos un heteroátomo tal como S u O, de manera que formen un ciclo hidrocarbonado o un heterociclo como se ha definido antes. En ciertos casos, estos grupos pueden designar enlaces químicos. Por ejemplo, cuando uno de los grupos R3 o R4 con uno de los grupos R5 o R6 forman junto con los átomos de carbono de la cadena principal del polímero de fórmula (1) que los llevan, un ciclo epóxido, estos designan un enlace que une el átomo de carbono que los soporta con el átomo de oxígeno del grupo epoxi. Estas definiciones se aplican igualmente a los grupos R13 a R16.

30

- Por "pareja (R1,R2) que pueden ser un grupo oxo", se entiende según la invención que la pareja (R1,R2) es tal que

35  es , donde C es el átomo de carbono que soporta los dos grupos que forman pa pareja (R1,R2). Esto se puede aplicar igualmente a las parejas (R3,R4), (R5,R6) y (R7,R8).

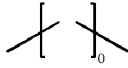
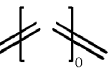
La polimolecularidad PDI (o polidispersidad D_M) se define como la relación M_w/M_n , es decir la relación de la masa molar media ponderada del polímero a la masa mola media numérica de dicho polímero.

40 Las dos masa molares medias M_n y M_w se miden según la invención por cromatografía de exclusión por tamaño molecular (o SEC, acrónimo del inglés "Size Exclusion Chromatography"), normalmente con un patrón de PEG (PoliEtilenGlicol) o PS (PolieStireno), preferiblemente PS.

Las mediciones en general se realizan en un disolvente que permite solubilizar la muestra que se va a analizar. Los diferentes polímeros de la invención se pueden solubilizar, por ejemplo, en diclorometano (DCM) o en tetrahidrofurano (THF).

45 Preferiblemente, los grupos R5 a R8 son cada uno un átomo de hidrógeno. Más preferiblemente, los grupos R1 a R8 son átomos de hidrógeno.

Si $p_1 = 0$ o $p_2 = 0$, 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, esto significa que no hay grupo entre los corchetes a los que se aplica el índice. Así pues,  significa "—" (enlace sencillo), y  significa "==" (enlace doble).

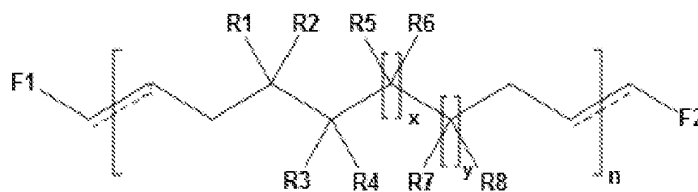
5 Cada uno de los enlaces dobles del polímero de fórmula (1) está geoméricamente orientado cis o trans, y preferiblemente en orientación cis. Los isómeros geoméricos del polímero de fórmula (1) en general están presentes en proporciones variables, lo más a menudo con una mayoría de cis (Z) y preferiblemente todos los dobles enlaces tienen orientación cis (Z). Según la invención también se puede obtener uno solo de los isómeros geoméricos, según las condiciones de reacción y en particular según la naturaleza del catalizador usado.

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

Preferiblemente, son polímeros líquidos a 23°C, es decir que tienen una viscosidad que va de 1 a 500.000 mPa.s a 23°C.

15 De forma general, la viscosidad se puede medir de forma 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 forma adecuada en función de la gama de viscosidad que se va a medir.

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



(2)

en la que: x, y, n, F1, F2, R1 a R8 son como se describen en uno cualquiera de los párrafos anteriores.

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

Cuando según una variante preferida de esta variante, m es igual a 0 y R1 a R8 designan átomos de hidrógeno, pudiendo designar al menos una de las parejas (R1,R2), (R3,R4), (R5, R6) y/o (R7,R8) un grupo oxo, el polímero de fórmula (2) es sólido a temperatura ambiente.

25 Según otra variante de la invención, preferiblemente:

- m es diferente de cero

y/o

- al menos uno de los grupos R1 a R8 y/o R9 a R12 consta de un grupo alquilo (y por lo tanto designa un grupo diferente de un átomo de hidrógeno y un átomo de halógeno)

30 o

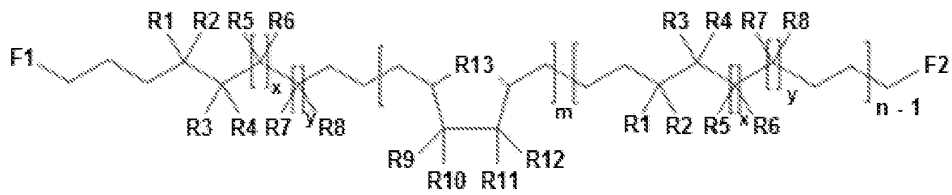
- al menos uno de los grupos R1 a R8 forma parte de un mismo ciclo hidrocarbonado o heterociclo, saturado o insaturado, con al menos otro de los grupos R1 a R8, según las reglas de valencia de la química orgánica,

con

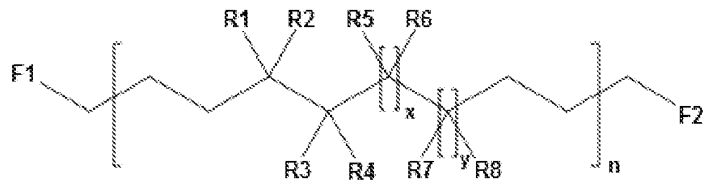
- al menos una de las parejas (R1,R2), (R3,R4), (R5,R6) y/o (R7,R8) que puede designar un grupo oxo.

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

La invención se refiere también a polímeros hidrocarbonados con terminaciones ditiociclocarbonato de fórmula (1H) y (2H) donde las cadenas principales de los polímeros de fórmula (1) y (2) son saturadas, es decir solo constan de enlaces saturados:



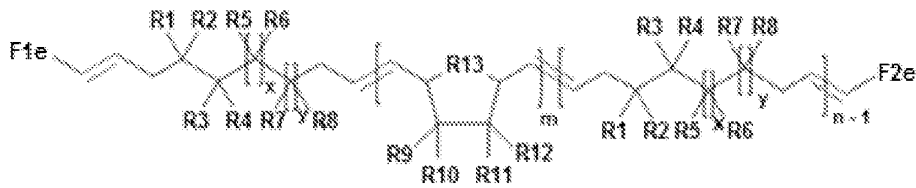
(1H)



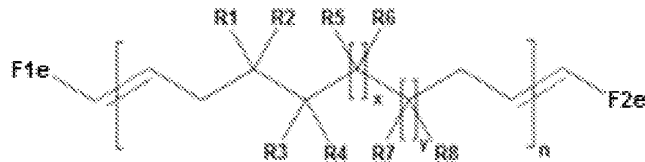
(2H)

en las que: x, y, n, m, F₁, F₂, R₁ a R₁₃, son como se describen en uno cualquiera de los párrafos precedentes.

- 5 Les polímeros de fórmula (1H) y (2H) se pueden preparar por hidrogenación de polímeros insaturados diepoxidados de fórmulas (1E) y (2E) definidos más adelante, y después reacción de los polímeros así hidrogenados con disulfuro de carbono (CS₂):



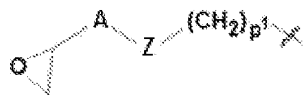
(1E)



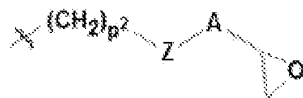
(2E)

en las que:

- 10 - R₁ a R₈, x, y, n de las fórmulas (1E) y (2E) tienen los mismos significados dados anteriormente,
 - F_{1e} está representado por la siguiente fórmula:



- F_{2e} está representado por la siguiente fórmula:



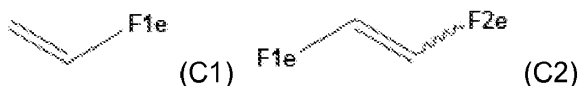
- 15 - A, Z, p₁ y p₂ de las fórmulas F_{1e} y F_{2e} tienen los mismos significados dados anteriormente.

La invención se refiere también a un procedimiento de preparación de al menos un polímero hidrocarbonado que comprende dos grupos terminales ditiociclocarbonato según la invención, comprendiendo dicho procedimiento al menos:

1) una etapa de polimerización por apertura de ciclo por metátesis (o "Ring-Opening Metathesis Polymerization" en inglés), en presencia de:

- al menos un catalizador de metátesis, preferiblemente un catalizador que comprende rutenio, de forma todavía más preferida un catalizador de tipo "Grubbs",

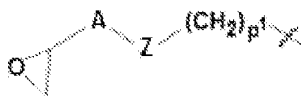
5 - al menos un agente de transferencia de la cadena (CTA por sus siglas en inglés "Chain Transfer Agent") mono o di-epoxidado respectivamente de la siguiente fórmula (C1) o (C2):



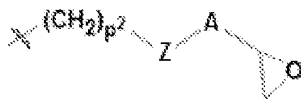
en las que:

- F1e está representado por la siguiente fórmula:

10



- y F2e está representado por la siguiente fórmula:

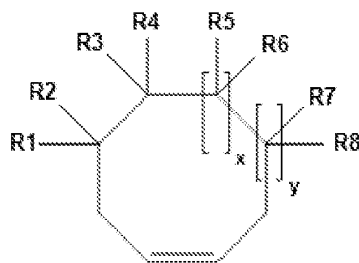


- A, Z, p1 y p2 de las fórmulas F1e y F2e son como se definen en uno cualquiera de los párrafos anteriores,

15

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

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



(A)

en la que:

20

- los grupos R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 y R8, iguales o diferentes, se seleccionan entre un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo, un grupo heteroalquilo, un grupo alcoxicarbonilo o un grupo heteroalcoxicarbonilo,

- 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, y

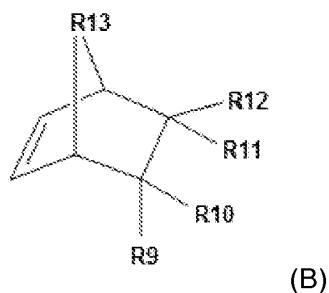
- al menos una de las parejas (R1,R2), (R3,R4), (R5,R6) y (R7,R8) puede ser un grupo oxo;

25

- x e y son números enteros que van independientemente de 0 a 5, preferiblemente van de 0 a 2, de forma todavía más preferida x es igual a 1 e y es igual a 1, la suma de x + y preferiblemente va de 0 a 4 y de forma todavía más preferida de 0 a 2;

y

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



en la que:

- los grupos R9, R10, R11 y R12, iguales o diferentes, se seleccionan entre un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo heteroalquilo, un grupo alcoxicarbonilo y un grupo heteroalcoxicarbonilo,

5 - al menos uno, y preferiblemente uno de los grupos R9 a R12 puede formar parte de un mismo ciclo o heterociclo saturado o insaturado con al menos otro, y preferiblemente con otro, de los grupos R9 a R12, según las reglas de valencia de la química orgánica; y

- el grupo R13 es CH₂, O, S, C(=O) o NR₀, siendo R₀ un grupo alquilo, preferiblemente lineal, que consta de 1 a 22, preferiblemente de 1 a 14, átomos de carbono;

10 durante un tiempo de reacción que va de 2 a 24 h y a una temperatura que va de 20 a 60°C; y después

II) una etapa de ditiocarbonatación del polímero obtenido en la etapa anterior, por reacción con disulfuro de carbono (CS₂) en presencia de un compuesto halogenado de litio, tal como bromuro de litio, a una temperatura que va de 20 a 45°C, hasta la obtención del polímero hidrocarbonado que comprende dos grupos terminales ditiociclocarbonato según la invención.

15 Cuando el polímero hidrocarbonado que comprende dos grupos terminales ditiociclocarbonato según la invención tiene una cadena principal saturada, tal como se considera por las fórmulas (1H) y (2H) definidas anteriormente, el procedimiento de preparación anterior comprende las etapas I) y II), una etapa de hidrogenación selectiva de los dobles enlaces del polímero procedente de la etapa I) que tiene dos grupos terminales epoxi y que corresponde al polímero insaturado diepoxidado de fórmula (1E) o (2E). La hidrogenación selectiva del polímero de fórmula (1E) o
 20 (2E) procedente de la etapa I) que tiene dos grupos terminales epoxi, que conduce al polímero hidrogenado de fórmula (1H) o (2H) respectivamente, se puede llevar a cabo según el procedimiento descrito en la solicitud WO 9.535.290 de EASTMAN CHEMICAL.

La polimerización por apertura de ciclo por metátesis (o ROMP por sus siglas en inglés "Ring-Opening Metathesis Polymerization") es una reacción bien conocida por el experto en la técnica.

25 La duración y la temperatura para la reacción de polimerización descrita en la etapa I) depende en general de las condiciones de reacción y en particular del nivel de carga catalítica. El experto en la técnica las puede adaptar en función de las circunstancias.

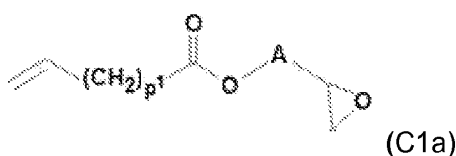
En la presente solicitud, la reacción de polimerización por apertura de ciclo por metátesis se lleva a cabo en presencia de un CTA monofuncional de fórmula (C1) o un CTA difuncional de fórmula (C2).

30 El CTA de fórmula (C1) se llama monofuncional cuando consta de un grupo epóxido.

El CTA de fórmula (C2) se llama difuncional cuando consta de dos grupos epóxido, que pueden ser iguales o diferentes.

Según una primera realización del procedimiento de preparación según la invención (llamado "vía CTA monofuncional"), el CTA usado es de fórmula (C1).

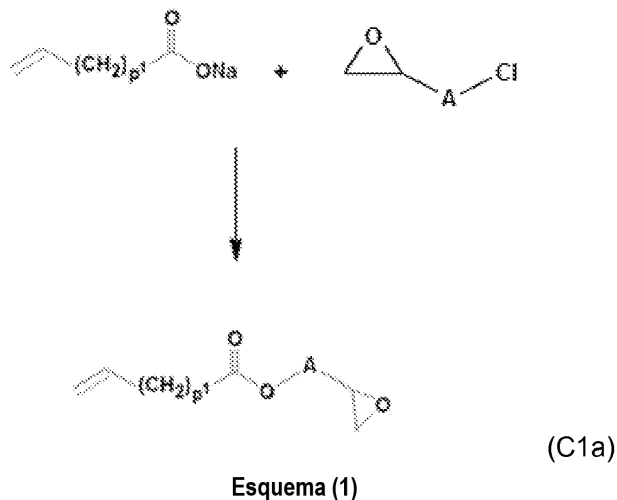
35 Según una primera variante del procedimiento de preparación según la invención, según la "vía CTA monofuncional", el CTA de fórmula (C1) corresponde a la siguiente fórmula (C1a):



en la que:

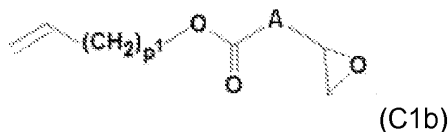
- p1 es un número entero que va de 0 a 3, y preferiblemente igual a 0,
- A es un grupo alquileo C1 a C9, preferiblemente un grupo metileno.

El compuesto de fórmula (C1a) se puede obtener según el esquema (1) a continuación, en el que p1 y A conservan los significados dados antes, y siguiendo el procedimiento descrito en la solicitud de patente CN 102.757.409,:



5

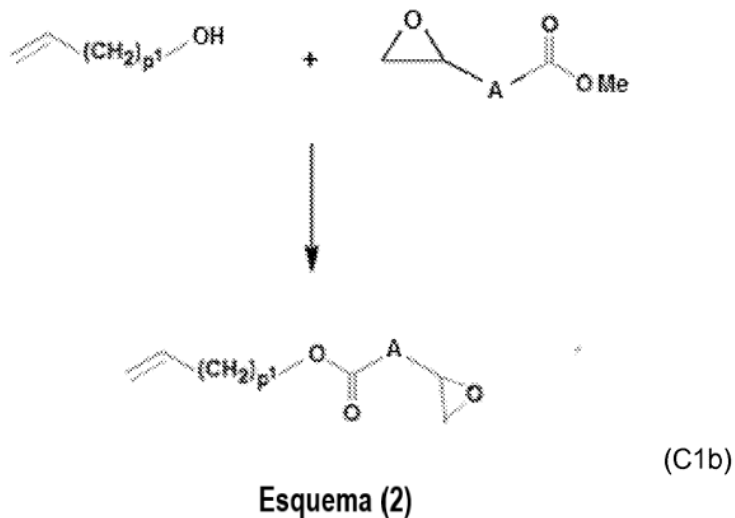
Según una segunda variante del procedimiento de preparación según la invención, según la "vía CTA monofuncional", el CTA de fórmula (C1) corresponde a la siguiente fórmula (C1b):



en la que:

- 10
- p1 es un número entero que va de 1 a 3, y preferiblemente igual a 1,
 - A es un grupo alquileo C1 a C9, preferiblemente un grupo metileno.

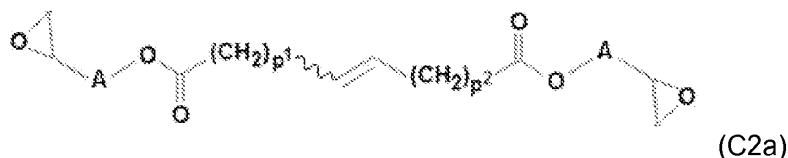
15 El compuesto de fórmula (C1b) se puede obtener por transesterificación según el esquema (2) a continuación, en el que p1 y A conservan los mismos significados dados anteriormente, y Me designa el grupo metilo, y siguiendo uno de los procedimientos descritos en la publicación titulada "Kinetics of Epoxidation of Alkyl Esters of Undecylenic Acid : Comparison of Traditional Routes vs. Ishii-Venturello Chemistry" de G.D. Yadav y D.V. Satoskar (JAOCS, Vol.74, no.4 (1997), páginas 397-407), en particular los descritos en las tablas 9 y 10:



Los epoxi-alcanoatos usados en esta reacción se pueden sintetizar siguiendo los procedimientos descritos en las solicitudes de patentes US 3.448.125 de ROHM y HAAS y EP 0.208.272 de MONTEDISON.

Según una segunda realización del procedimiento de preparación según la invención (llamado "vía CTA difuncional"), el CTA usado es de fórmula (C2).

- 5 Según una primera variante del procedimiento de preparación según la invención, según la "vía CTA difuncional", el CTA de fórmula (C2) corresponde a la siguiente fórmula (C2a):

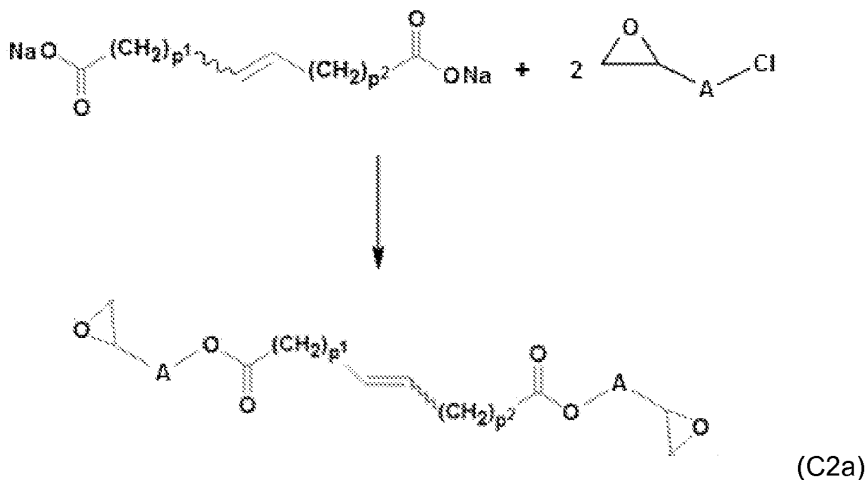


en la que:

- tiene el mismo significado dado anteriormente;

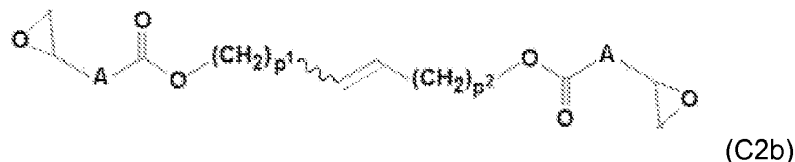
- 10 - p1 y p2 son números enteros que van de 0 a 3, preferiblemente p1 o p2 = 0, y más preferiblemente p1 = p2 = 0,
 - A es un grupo alquileo C1 a C9, preferiblemente un grupo metileno.

El compuesto de fórmula (C2a) se puede obtener según el esquema (3) a continuación, que corresponde a una variante original del esquema (1) en el que p1, p2, A y conservan los mismos significados dados anteriormente.



Esquema (3)


- 15 Según una segunda variante del procedimiento de preparación según la invención, según la "vía CTA difuncional", el CTA de fórmula (C2) corresponde a la siguiente fórmula (C2b):

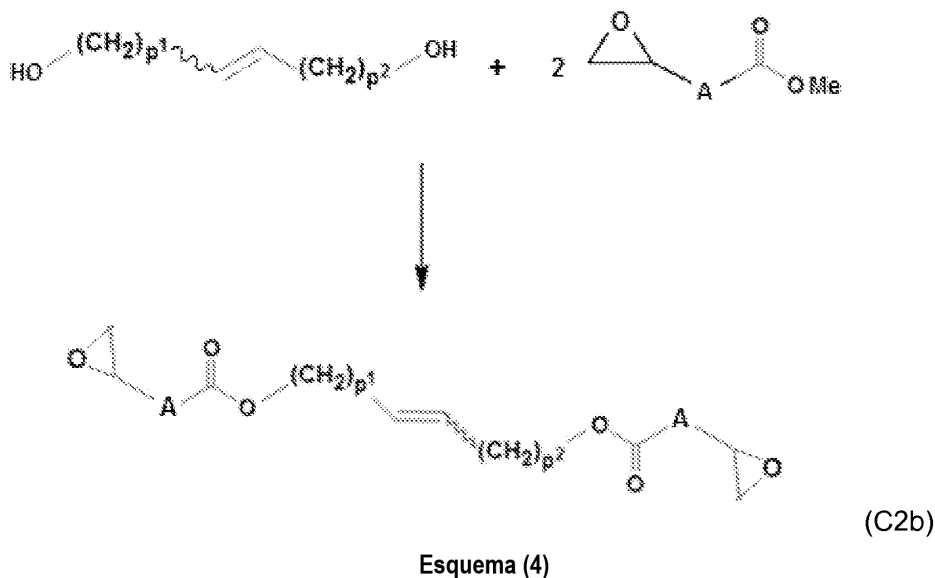


en la que:

- tiene el mismo significado dado anteriormente;

- 20 - p1 y p2 son números enteros que van de 1 a 3, preferiblemente p1 o p2 = 1, y más preferiblemente p1 = p2 = 1,
 - A es un grupo alquileo C1 a C9, preferiblemente un grupo metileno.

El compuesto fórmula (C2b) se puede obtener según el esquema (4) a continuación, que corresponde a una variante original del esquema (2) en el que p_1 , p_2 , A y  conservan los mismos significados dados anteriormente, y Me designa el grupo metilo:



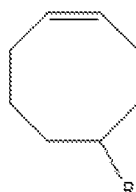
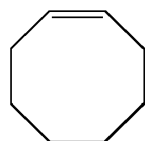
- 5 La relación molar del CTA de fórmula (C1) al compuesto de fórmula (A), o a la suma de los compuestos de fórmulas (A) y (B) si el compuesto de fórmula (B) está presente, va de $1 \cdot 10^{-3}$ a 1,0 y preferiblemente de $1 \cdot 10^{-2}$ a 0,250.

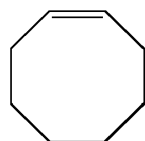
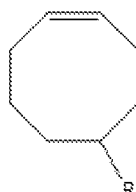
La relación molar del CTA de fórmula (C2) al compuesto de fórmula (A), o a la suma de los compuestos de fórmulas (A) y (B) si el compuesto de fórmula (B) está presente, va de $0,5 \cdot 10^{-3}$ a 0,5 y preferiblemente de $0,5 \cdot 10^{-2}$ a 0,125.

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

- 10 Preferiblemente, los compuestos de fórmula (A) son tales que $x = y = 1$.

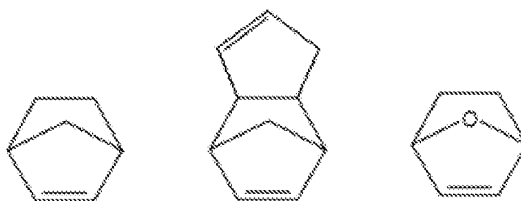
Más preferiblemente, los compuestos cíclicos de fórmula (A) según la invención, se seleccionan del grupo formado por ciclohepteno, cicloocteno, ciclonoeno, ciclodeceno, cicloundeceno, ciclododeceno, 1,5-ciclooctadieno, ciclonoadieno, 1,5,9-ciclododecatrieno, 5-alkil-ciclooctenos cuya parte alkilo es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



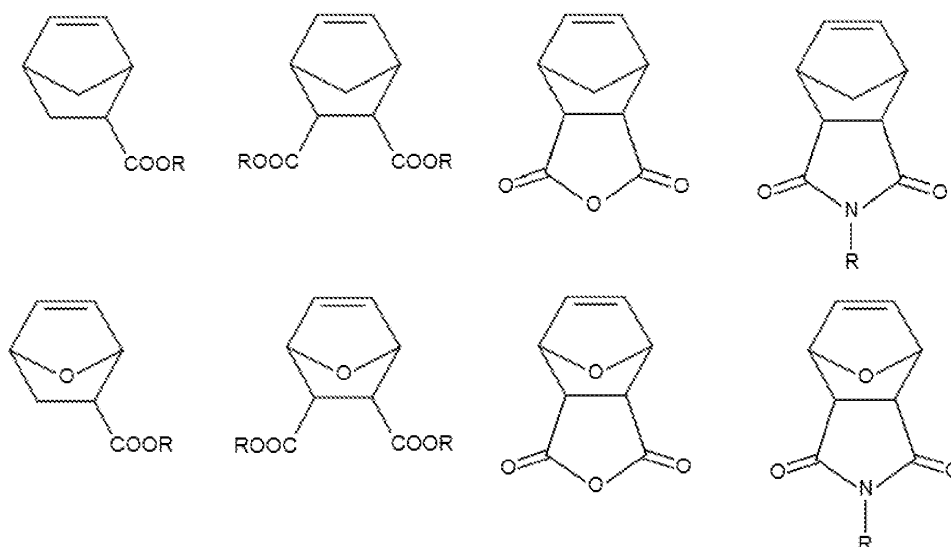
- 15 El cicloocteno (COE) , y los 5-alkil-ciclooctenos , donde R es un grupo alkilo que comprende de 1 a 22, preferiblemente 1 a 14, átomos de carbono, son preferidos según la invención; siendo muy particularmente preferido el cicloocteno. Por ejemplo, R es un grupo *n*-hexilo.

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

- 20 Más preferiblemente, los compuestos cíclicos de fórmula (B) se seleccionan del grupo formado por los norborneno (NBN), dicitopentadieno y 7-oxanorborneno que tienen respectivamente las siguientes fórmulas:



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



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.

- 5 Los compuestos cíclicos de fórmula (B) se pueden seleccionar también del grupo formado por los productos de adición (o *adducts* en inglés) procedentes de la reacción de Diels-Alder usando el ciclopentadieno o furano como producto de partida, así como compuestos derivados de norborneno como los descritos 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-dicarboximida-norborneno, constando el alquilo lo más frecuentemente de 3 a 8 átomos de carbono) y los descritos en el documento WO 2011/038057 (anhídridos dicarboxílicos de norborneno y opcionalmente anhídridos dicarboxílicos de 7-oxanorborneno).

10 La etapa I) de polimerización por apertura de ciclo por metátesis se lleva a cabo lo más frecuentemente en presencia de al menos un disolvente, en general seleccionado del grupo formado por los disolventes acuosos u orgánicos usados típicamente en las reacciones de polimerización y que son inertes en las condiciones de polimerización descritas antes.

15 La etapa II) de ditiocarbonatación y/o la etapa opcional de hidrogenación, se pueden llevar a cabo en el mismo disolvente que la etapa I).

20 En particular, cuando se usa el mismo disolvente, el polímero hidrocarbonado con terminaciones ditiociclocarbonato según la invención se puede generar llevando a cabo sucesivamente la etapa I) y la etapa II), sin tener que aislar el polímero con terminaciones epoxi de fórmula (1E) o (2E) procedente de la etapa I) entre las dos etapas.

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

25 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.

30 Todavía mejor, 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 elección del disolvente y de la masa molar del polímero obtenido. También es posible llevar a cabo la reacción sin disolvente.

El catalizador de metátesis, tal como por ejemplo un catalizador de tipo "Grubbs" en general es un producto comercial.

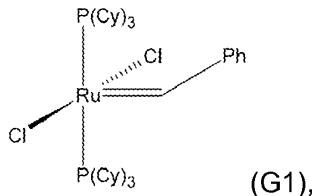
35 El catalizador de metátesis es lo más frecuentemente un catalizador que comprende al menos un metal de transición, tal como rutenio, lo más frecuentemente en forma de complejo.

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

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

Por "catalizador de tipo Grubbs" se entiende en general según la invención un catalizador de Grubbs de 1ª o 2ª, pero también cualquier otro catalizador de tipo Grubbs (de tipo rutenio-carbeno) accesible para el 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 de 1ª generación en general es de fórmula (G1):



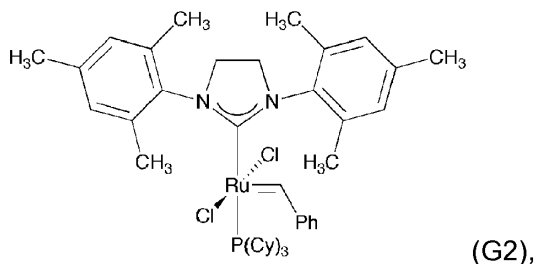
5

en la que:

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

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

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



en la que:

- 15
- Ph es el grupo fenilo,
 - Cy es el grupo ciclohexilo, y
 - P(Cy)₃ es un grupo triciclohexilfosfina.

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

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

25 En general, el disulfuro de carbono (CS₂) y el polímero con terminaciones epoxi procedente de la etapa anterior se usan en proporción estequiométrica, es decir que dos moles de disulfuro de carbono se hacen reaccionar con un mol de polímero con terminación epoxi procedente de la etapa anterior, de manera que el conjunto de dichas funciones epoxi reaccione con el disulfuro de carbono. Se puede considerar una pequeña variación con respecto a las estequiometrías dadas antes, en particular un ligero defecto de CS₂, sin inconveniente. En este caso, se puede considerar trabajar por ejemplo con una relación molar de la cantidad de CS₂ a la cantidad de polímero con terminaciones epoxi procedente de la etapa anterior, que va de 0,96 a 1.

30 La invención se refiere también a un procedimiento de preparación de poli(tio)uretano, que comprende la reacción de al menos un polímero hidrocarbonado con terminaciones ditiociclocarbonato según la invención, que se puede obtener en particular por el procedimiento de preparación según la invención, con al menos un compuesto que comprende al menos un, preferiblemente al menos dos, grupos amina, por ejemplo seleccionados entre monoaminas, diaminas, triaminas y otras poliaminas; así como a los poli(tio)uretanos que se pueden obtener por este procedimiento de preparación.

35 Por "poli(tio)uretano", se entiende en la presente solicitud un polímero que comprende al menos dos grupos (tio)uretano, cuya definición se da a continuación.

Por "grupo (tio)uretano", se entiende en la presente solicitud un grupo S-tiocarbamato, que responde en particular a la fórmula $-O(C=S)-NH-$.

5 Los compuestos aminados que se pueden usar según la invención son preferiblemente tales que al menos un grupo amina, preferiblemente todos los grupos amina, son grupos aminas primarias. Estos compuestos aminados pueden ser oligómeros. Estos oligómeros en general tienen una masa molar media numérica inferior a 2000 g/mol.

La reacción de síntesis del poli(tio)uretano según la invención puede tener lugar a una temperatura inferior a 100 °C, incluso a temperatura ambiente (es decir aproximadamente 23°C) cuando el polímero hidrocarbonado con terminaciones de ditiociclocarbonato usado es líquido a 23°C.

10 Se ha observado que en condiciones de temperaturas idénticas y en presencia del mismo compuesto aminado, esta reacción de síntesis según la invención era más rápida que la que usa un polímero hidrocarbonado con terminaciones (2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo) según la solicitud WO 2014/091173.

El procedimiento de preparación descrito ante se puede, por lo tanto, llevar a cabo ventajosamente en forma de una composición bicomponente.

Por lo tanto, la invención se refiere también a una composición bicomponente que comprende:

15 - en un primer compartimento, al menos un polímero hidrocarbonado que comprende dos grupos terminales ditiociclocarbonato según la invención, y
- en un segundo compartimento, al menos un compuesto aminado tal como se ha descrito antes.

20 Preferiblemente, el(los) polímero(s) hidrocarbonado(s) con terminaciones ditiociclocarbonato y compuesto(s) aminado(s) se usan en cantidades tales que cada uno de los grupos ditiociclocarbonato del(de los) polímero(s) ha reaccionado con un grupo amina de un compuesto aminado para formar un grupo (tio)uretano.

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

Los poli(tio)uretanos así obtenidos, que son nuevos, se han preparado ventajosamente sin isocianato.

25 El poli(tio)uretano según la invención tiene además grupos SH colgantes en la cadena principal del polímero, a diferencia de los poliuretanos de la técnica anterior. Como tal, el poli(tio)uretano según la invención se puede designar de forma más precisa por el término polimercapto(tio)uretano. Gracias a sus funciones SH, el polímero según la invención puede reticular consigo mismo, una vez se pone en contacto con el aire, lo cual es particularmente adecuado para un uso del mismo en forma de composición bicomponente.

30 En efecto, los grupos SH son capaces de reaccionar entre ellos espontáneamente, en presencia de dioxígeno (incluso en cantidades de trazas) para formar puentes disulfuros S-S entre las cadenas poliméricas del poli(tio)uretano y crear así una red polimérica tridimensional. Una representación de dicha red polimérica se da a modo de ejemplo en la figura 1 de la presente solicitud.

35 Los poli(tio)uretanos según la invención presentan por lo tanto la ventaja de poder ser formulados (es decir con adición de aditivos opcionales) en forma de composiciones bicomponentes particularmente reactivas, y de tener una vez reticulados, propiedades mecánicas particularmente interesantes, en concreto para el campo de los adhesivos, sellantes y del revestimiento de superficie.

Los poli(tio)uretanos reticulados según la invención presentan en particular valores de cohesión superiores a 1,5 MPa (megapascal).

40 Dichos valores de cohesión permiten un uso como adhesivo, por ejemplo, en el campo de la construcción, transporte o la industria en general.

Las propiedades mecánicas, en particular los valores de cohesión, de los poli(tio)uretanos reticulados según la invención se pueden medir conforme a la norma ISO 527-1 o ASTM D 638-03, y en particular según el protocolo descrito a continuación.

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

50 La probeta estándar tiene forma de haltera, como se ilustra en la norma internacional ISO 37. La parte estrecha de la haltera usada tiene 20 mm de longitud, por 4 mm de ancho y por 300 µm de espesor.

Para preparar la haltera, la composición adhesiva se calentó a 100°C, y después se extruyó sobre una hoja de papel A4 siliconada en una cantidad suficiente para formar sobre esta una película que tiene un espesor de 300 µm. La película se deja durante 7 días a 23°C y 50% de humedad relativa para la reticulación, y después la haltera se obtiene simplemente cortando en la película reticulada.

5 La invención se entenderá mejor a la vista de los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin, no obstante, limitar el alcance.

I - Ejemplos 1 a 5: Síntesis de un polímero con terminaciones ditiociclocarbonato según la invención

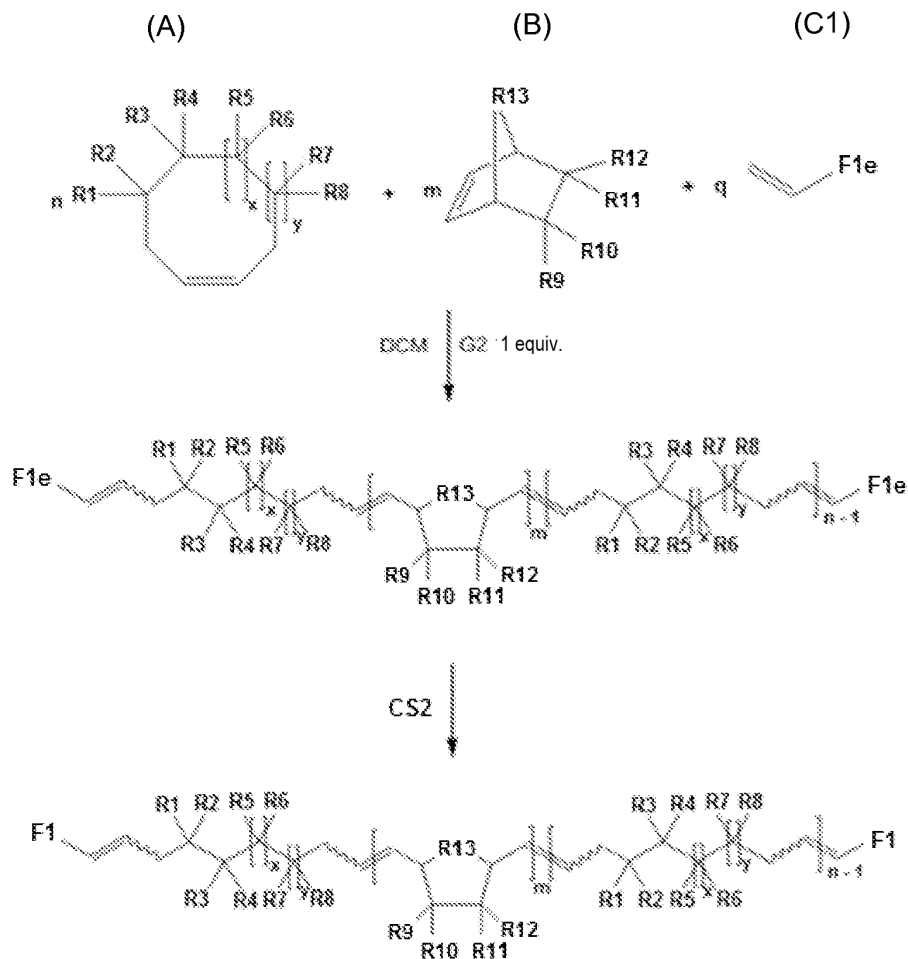
10 Los polímeros hidrocarbonados con terminaciones ditiociclocarbonato de los ejemplos 1 a 3 se obtuvieron con ayuda de las siguientes etapas:

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

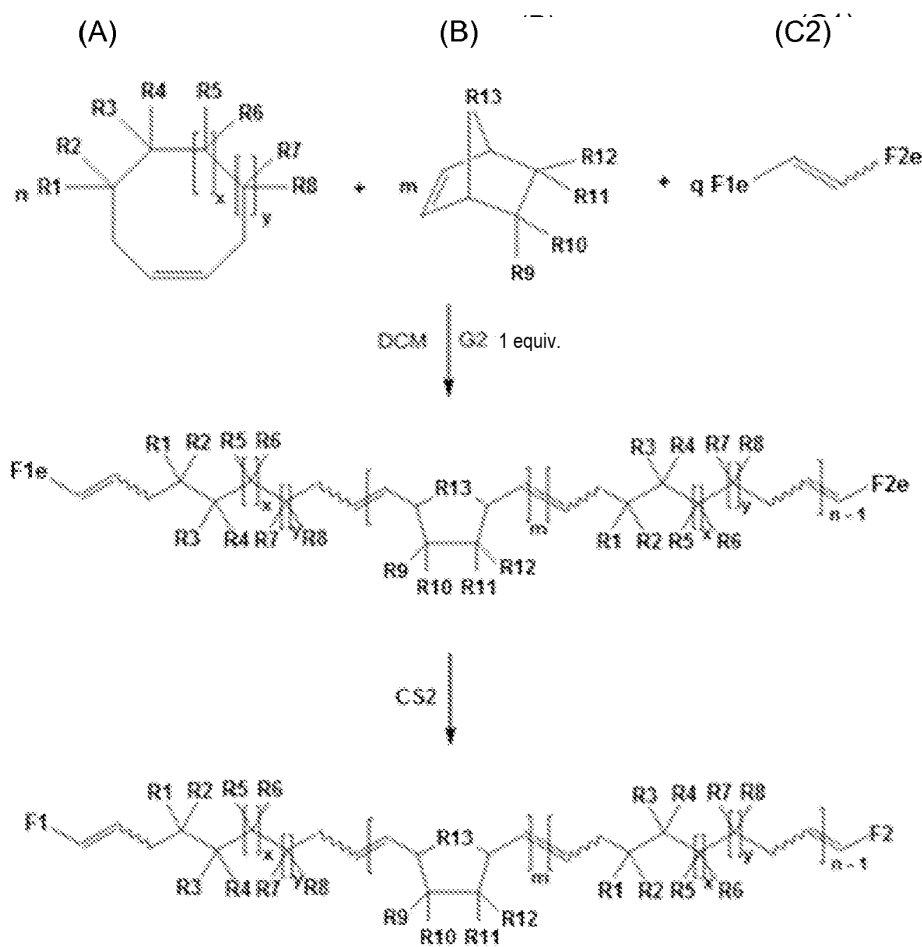
2- una etapa de síntesis del agente de transferencia (CTA) de fórmula (C1) o (C2),

15 3- una etapa de polimerización por apertura de ciclo por metátesis de cicloolefina de fórmula (A) y opcionalmente de compuesto de fórmula (B) en presencia de un catalizador de Grubbs y del agente de transferencia, siendo la etapa 1 preferiblemente opcional cuando las cicloolefinas de fórmulas (A) y (B) están disponibles en el mercado.

Las reacciones de polimerización por apertura de ciclo por metátesis llevadas a cabo en los ejemplo 1 a 5 están representadas por los esquemas generales (5) y (6), que usan respectivamente un CTA monofuncional (C1) y un CTA difuncional (C2), y se explicarán caso por caso en los ejemplos.



Esquema (5)



Esquema (6)

En estos esquemas (5) y (6):

- 1 equiv. significa un equivalente y corresponde a la cantidad de catalizador de metátesis usada;

- DCM significa diclorometano;

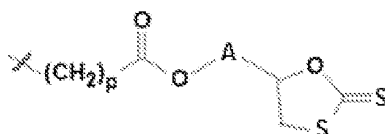
5 - (A) y (B) son las cicloolefinas que responden respectivamente a las fórmulas (A) y (B) definidas anteriormente;

- (C1) y (C2) son los agentes de transferencia que responden respectivamente a las fórmulas (C1) y (C2) definidas anteriormente;

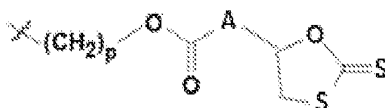
- el enlace es un enlace sencillo carbono-carbono orientado de un lado o del otro con respecto al doble enlace (cis o trans) para (C2);

10 - G2 es el catalizador de metátesis de fórmula (G2) como se ha definido anteriormente;

- F1 y F2 son iguales y corresponden los dos bien al grupo de tipo ditiociclocarbonato-éster siguiente:

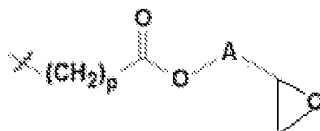


o bien al grupo de tipo ditiociclocarbonato-éster siguiente:

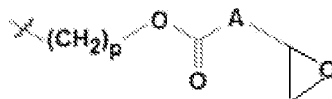


en el que: $p = p_1$ o p_2 y A son como se han definido anteriormente;

- F1e y F2e son iguales y corresponden respectivamente a F1 y F2, es decir que corresponden los dos bien al grupo de tipo epoxi-éster siguiente:



5 bien al grupo de tipo epoxi-éster siguiente:



en el que: $p = p_1$ o p_2 y A 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);

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

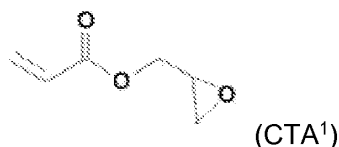
El número de unidades de monómero en el polímero obtenido por la reacción de polimerización es igual a $n + m$.

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

15 Todas las polimerizaciones se han llevado a cabo de forma similar. Las únicas diferencias están en la naturaleza y la concentración inicial del (o de los) agente(s) de transferencia de cadena (CTA) de tipo (C1) o (C2) usado(s).

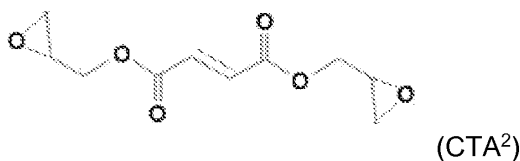
Los CTA usados en los ejemplos 1 a 9 son los siguientes:

- acrilato de glicidilo (indicado CTA¹)



(que corresponde a un CTA de fórmula (C1) donde: $p_1 = 0$, A es un grupo metileno -CH₂-);

20 - fumarato de diglicidilo (indicado CTA²)

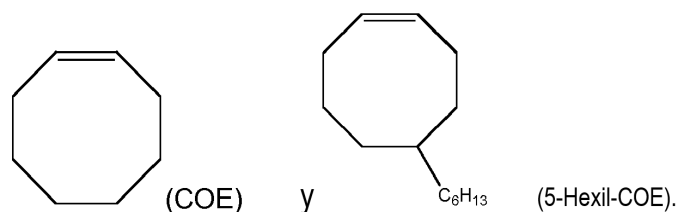


(que corresponde a un CTA de fórmula (C2) donde: $p_1 = p_2 = 0$, A es un grupo metileno -CH₂-); y

Existen dos posibilidades de reacción (i y ii), según se use la cicloolefina de fórmula (A) sola (ejemplos 1 a 3) o según se usen las cicloolefinas de fórmulas (A) y (B) mezcladas (ejemplos 4 y 5).

25 i) - Ejemplos 1 a 3: Polimerización de cicloolefinas de fórmula (A)

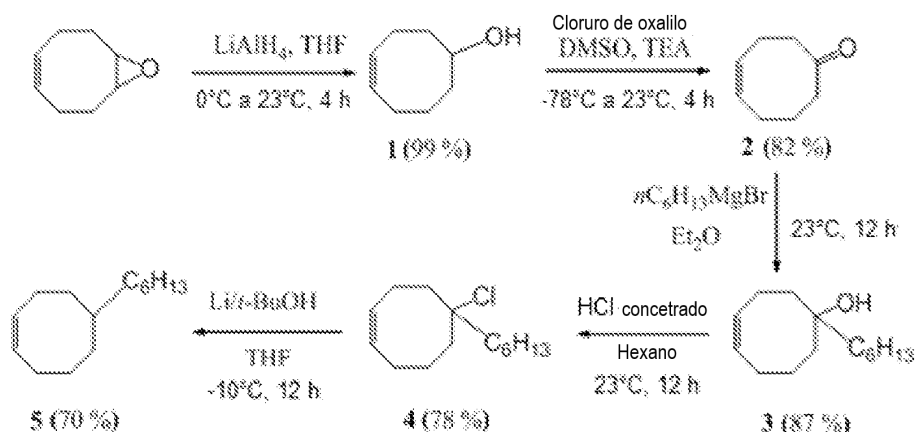
Las cicloolefinas de fórmula (A) usadas en los ejemplos 1 a 5 son las siguientes:



El cicloocteno (COE) es un producto comercial de la empresa Sigma Aldrich.

El 5-*n*-hexil-cicloocteno (5-Hexil-COE) se puede sintetizar a partir del 5,6-epoxicicloocteno (5-Epoxi-COE) según la ruta indicada en el esquema de reacción (7) a continuación, con los siguientes rendimientos indicados entre paréntesis:

5



Esquema (7)

El 5-oxocicloocteno (5-O=COE, referencia **2** en el esquema (5) anterior) se sintetizó según el procedimiento indicado en la publicación de A. Diallo et al., *Polymer Chemistry*, Vol. 5, Issue 7, 7 de 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 con referencia **5** en el esquema (5) anterior) se sintetizó según el procedimiento indicado en la publicación de A. Diallo et al., *Polymer Chemistry*, citado antes (que se refería a Kobayashi et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, páginas 5794-5797).

Las materias primas, reactivos y disolventes usados para la síntesis de estas cicloolefinas de fórmula (A) están disponibles en el mercado en la empresa Sigma Aldrich.

- 15 En los siguientes ejemplos:

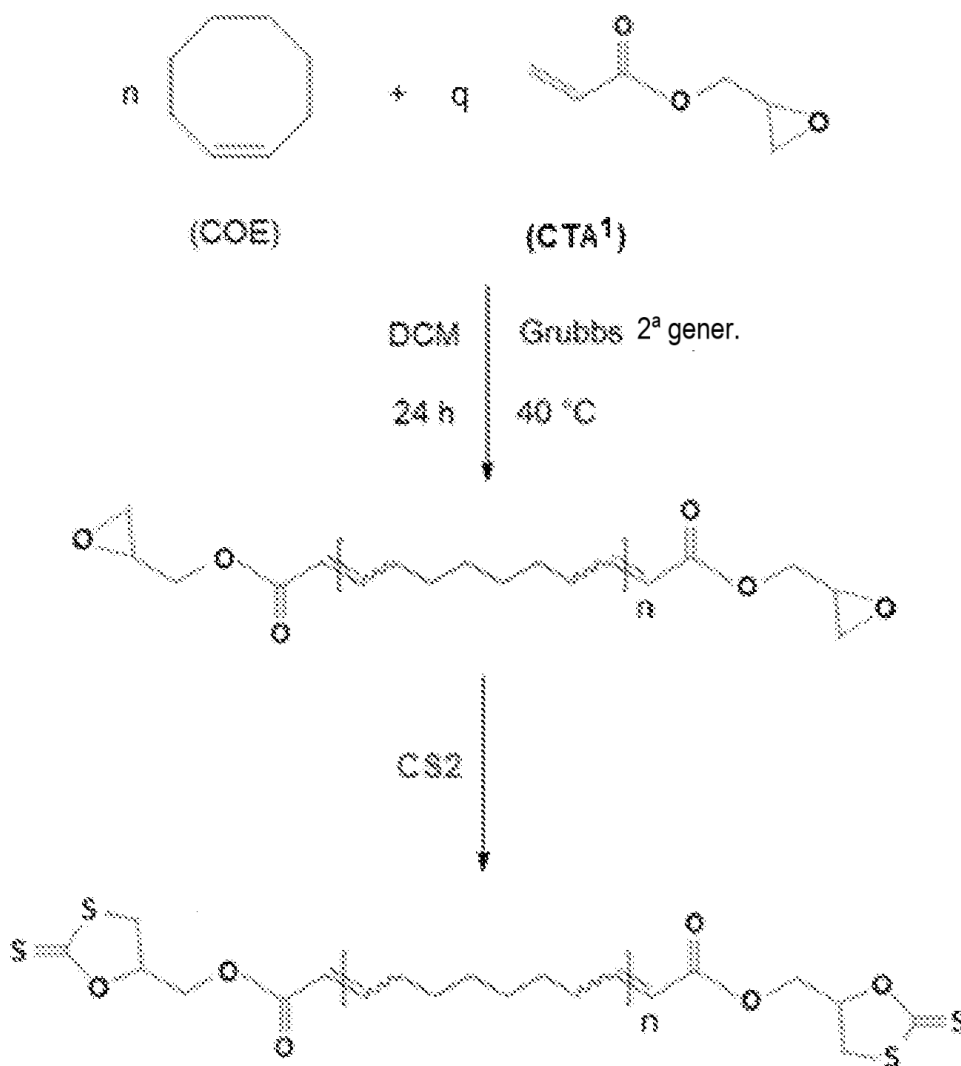
Los espectros de RMN se registraron con espectrómetros AM-500 Bruker y AM-400 Brüker, a 25 °C en CDCl₃. Los desplazamientos químicos se dan con respecto al tetrametilsilano (TMS) usando la resonancia (¹H) o (¹³C) de los disolventes deuterados

- 20 Las masas molares medias numérica y ponderada (*M_n* y *M_w*) y la polidispersidad PDI (*M_w*/*M_n*) de los polímeros se determinaron por cromatografía de exclusión por tamaño molecular (SEC) en THF, con patrón de PS usando un instrumento Polymer Laboratories PL-GPC 50.

Las reacciones se llevaron a cabo, por pura precaución, en condiciones anhidras (gas inerte, disolvente seco).

Ejemplo 1: Síntesis de un polímero que comprende dos grupos terminales éster de [2-tiona-1,3-oxatiolan-4-il]metilo a partir de cicloocteno (COE) y acrilato de glicidilo (CTA¹)

- 25 La reacción se llevó a cabo según el siguiente esquema (8), con una relación molar m/n igual a 0/100 y según el procedimiento descrito a continuación:



Esquema (8)

Procedimiento:

- Se mezcló en un matraz de 1000 ml, la cicloolefina de fórmula (A) (108,00 mmol), hidroquinona (0,54 mmol) y CH_2Cl_2 seco (50 ml). A continuación, el matraz y su contenido se pusieron bajo argón. El CTA (10,80 mmol) de tipo (C1) se introdujo en el matraz mediante jeringa. Después el matraz se sumergió en un baño de aceite a 40°C y después se procedió inmediatamente a la adición, mediante cánula, del catalizador G2 (54,00 μmol) en disolución en CH_2Cl_2 (20 ml). 24 h después de la adición del catalizador, la disolución se concentró por evaporación parcial del CH_2Cl_2 (hasta el límite de solubilidad del polímero). El producto se recuperó después de precipitación en metanol (15 ml), filtración y secado a 20°C a vacío.
- 10 El producto aislado anterior (0,05 mmol), bromuro de litio (0,05 mmol) y THF seco (10 ml) se pusieron en un matraz de 50 ml en el que se puso también una barra magnética de agitación revestida de Teflon®. El matraz y su contenido a continuación se pusieron bajo argón. Después se introdujo el sulfuro de carbono (0,10 mmol) en el matraz gota a gota, mediante jeringa. El matraz después se sumergió en un baño de aceite a 40°C durante 17 h. Se recuperó un producto después de precipitación en metanol (20 ml), filtración y secado a 23°C a vacío.

15 Resultados:

El polímero obtenido es sólido a temperatura ambiente.

El nivel de conversión de la cicloolefina de fórmula (A) determinado por RMN (expresado en %), la masa molar media numérica del polímero obtenido (expresada en gramos por mol) así como la polimolecularidad (PDI) de dicho polímero, determinados por SEC, dieron los siguientes resultados:

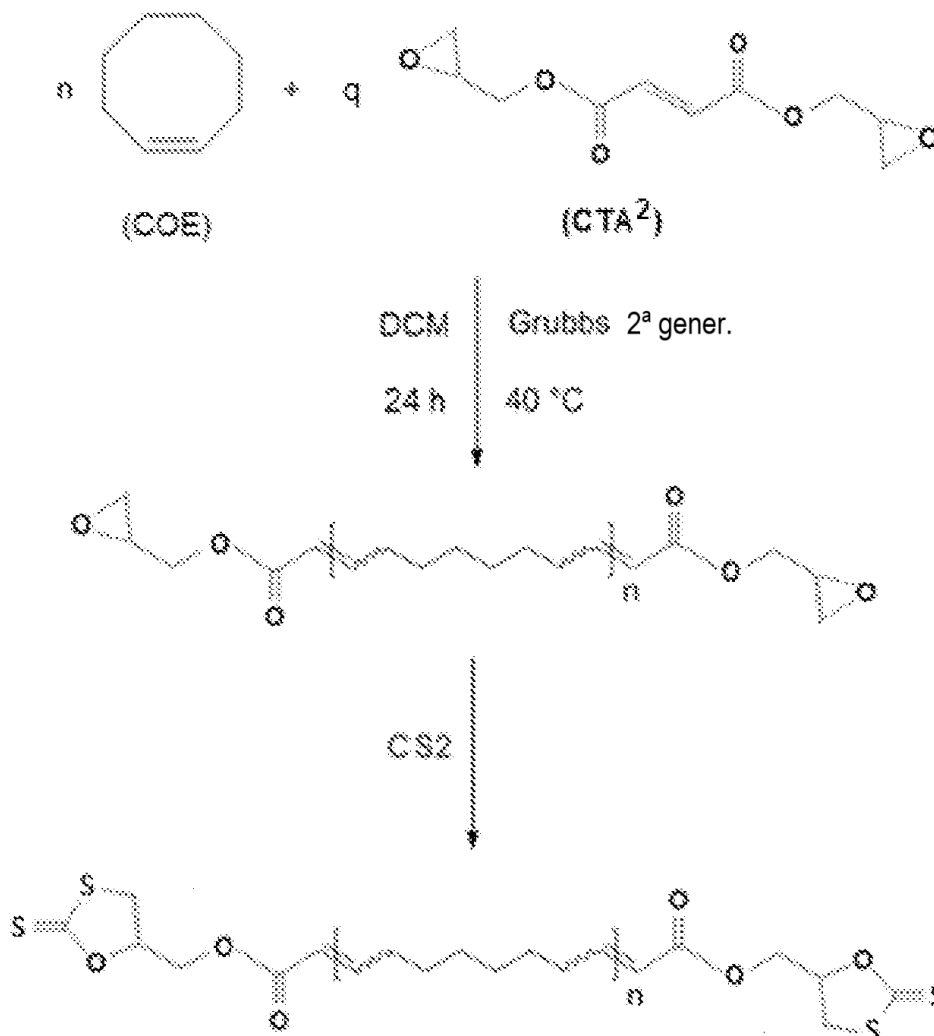
Tabla 1:

Ensayo n°	[A]/[CTA ¹]/[Ru] (mol/mol)	Conversión de A (%)	Mn _{SEC} (g/mol)	PDI
1	2.000/200/1	100	4.600	1,53

Los análisis de RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz, 25°C) y de ¹³C (CDCl₃, 125 MHz, 25°C) del polímero obtenido por este ensayo confirmaron la estructura del polímero esperada tal como se representa en el esquema (8).

5 Ejemplo 2: Síntesis del polímero del ejemplo 1 a partir de cicloocteno (COE) y fumarato de diglicidilo (CTA²)

La reacción se llevó a cabo según el siguiente esquema (9), con una relación molar m/n igual a 0/100 y según el procedimiento descrito a continuación:



Esquema (9)

Procedimiento:

- 10 Se mezcló en un matraz de 1000 ml, la cicloolefina de fórmula (A) (108,00 mmol) y CH₂Cl₂ seco (50 ml). A continuación, el matraz y su contenido se pusieron bajo argón. El CTA (5,40 mmol) de tipo (C2) se introdujo en el matraz mediante jeringa. Después el matraz se sumergió en un baño de aceite a 40°C y después se procedió inmediatamente a la adición, mediante cánula, del catalizador G2 (54,00 μmol) en disolución en CH₂Cl₂ (20 ml). 24 h después de la adición del catalizador, la disolución se concentró por evaporación parcial del CH₂Cl₂ (hasta el límite de solubilidad del polímero). El producto se recuperó después de precipitación en metanol (15 ml), filtración y secado a 20°C a vacío.
- 15

5 El producto aislado anterior (0,05 mmol), bromuro de litio (0,05 mmol) y THF seco (10 ml) se pusieron en un matraz de 50 ml en el que se puso también una barra magnética de agitación revestida de Teflon®. El matraz y su contenido a continuación se pusieron bajo argón. Después se introdujo el sulfuro de carbono (0,10 mmol) en el matraz gota a gota, mediante jeringa. El matraz después se sumergió en un baño de aceite a 40°C durante 17 h. Se recuperó un producto después de precipitación en metanol (20 ml), filtración y secado a 23°C a vacío.

Resultados:

El polímero obtenido es sólido a temperatura ambiente.

10 El nivel de conversión de la cicloolefina de fórmula (A) determinado por RMN (expresado en %), la masa molar media numérica del polímero obtenido (expresada en gramos por mol) así como la polimolecularidad (PDI) de dicho polímero, determinados por SEC, dieron los siguientes resultados:

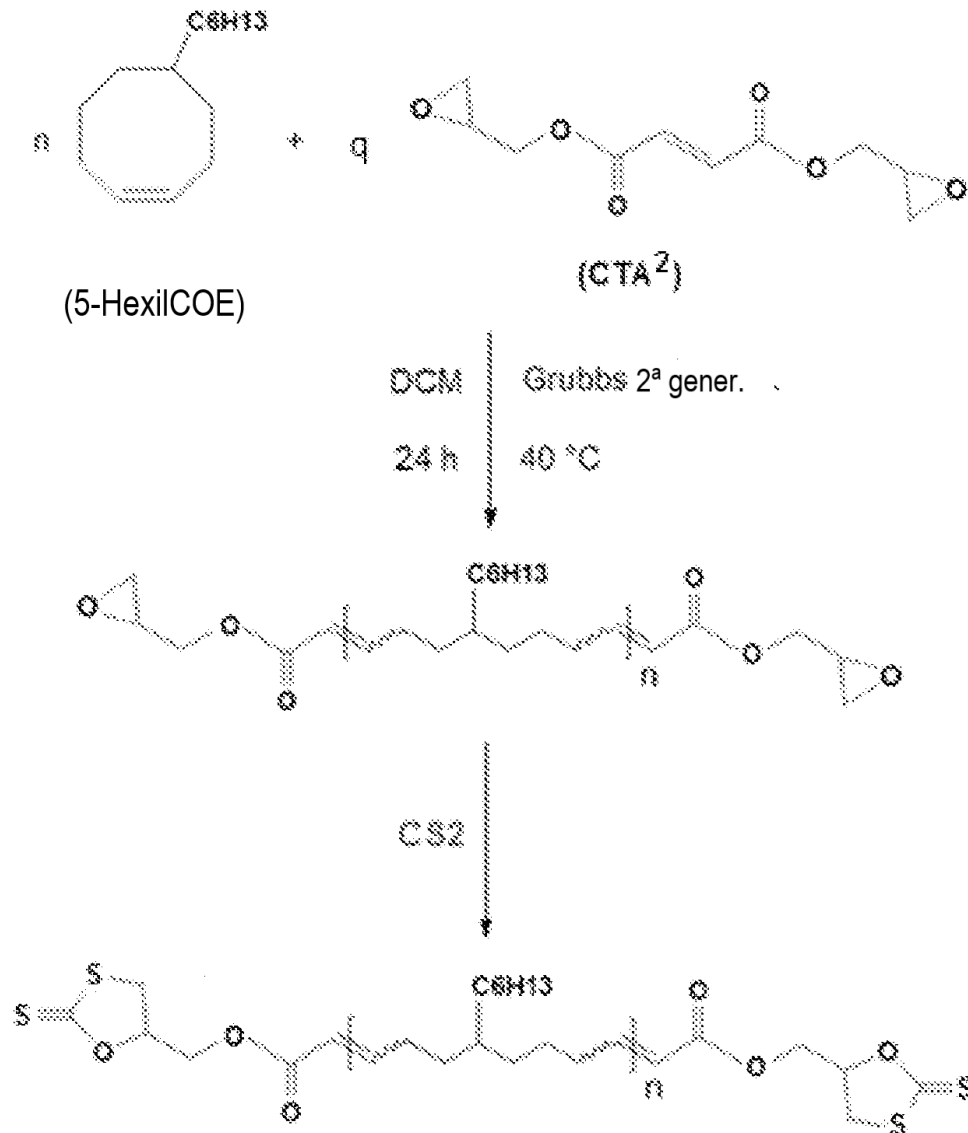
Tabla 2:

Ensayo n°	[A]/[CTA ²]/[Ru] (mol/mol)	Conversión de A (%)	M _{nSEC} (g/mol)	PDI
2	2.000/100/1	100	5.100	1,53

Los análisis de RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz, 25°C) y de ¹³C (CDCl₃, 125 MHz, 25°C) del polímero obtenido por este ensayo confirmaron la estructura del polímero esperada tal como se representa en el esquema (9).

15 Ejemplo 3: Síntesis de un polímero que comprende dos grupos terminales éster de [2-tiona-1,3-oxatolan-4-il]metilo a partir de 5-hexil-cicloocteno (5-hexil-COE) y fumarato de diglicidilo (CTA²)

La reacción se llevó a cabo según el siguiente esquema (10), con una relación molar m/n igual a 0/100 y según el mismo procedimiento que el ejemplo 2:



Esquema (10)

Resultados:

El polímero obtenido es líquido a temperatura ambiente.

5 El nivel de conversión de la cicloolefina de fórmula (A) determinado por RMN (expresado en %), la masa molar media numérica del polímero obtenido (expresada en gramos por mol) así como la polimoleculariad (PDI) de dicho polímero, determinados por SEC, dieron los siguientes resultados:

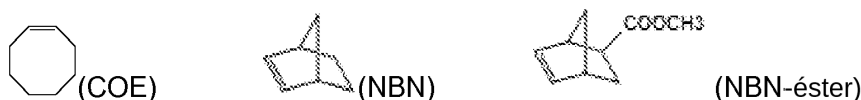
Tabla 3:

Ensayo n°	[A]/[CTA ²]/[Ru] (mol/mol)	Conversión de A (%)	Mn _{SEC} (g/mol)	PDI
3	2.000/100/1	100	5.300	1,52

10 Los análisis de RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz, 25°C) y de ¹³C (CDCl₃, 125 MHz, 25°C) del polímero obtenido por este ensayo confirmaron la estructura del polímero esperada tal como se representa en el esquema (10).

ii) - Ejemplo 4 a 5: Polimerización de una mezcla de cicloolefinas de fórmulas (A) y (B):

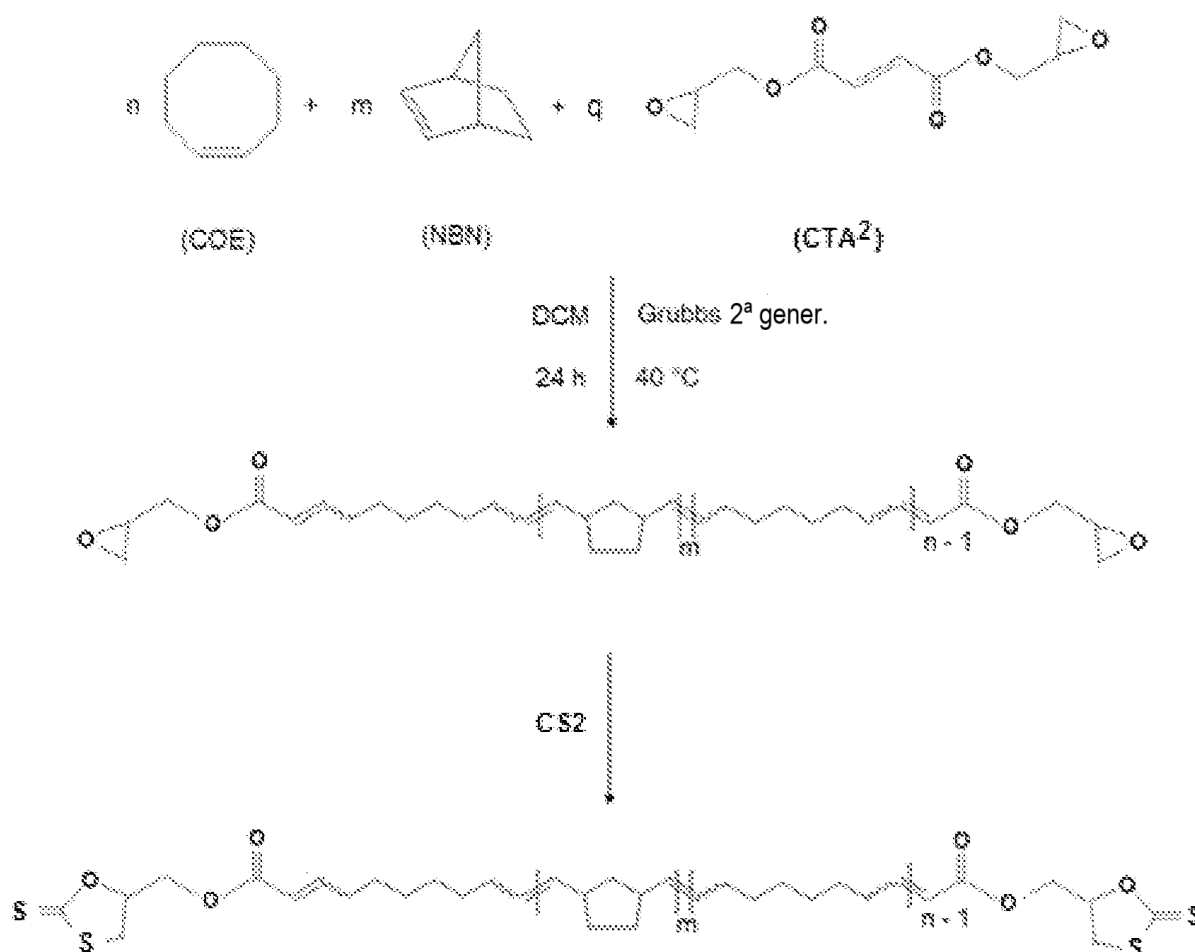
Las cicloolefinas de fórmula (A) y (B) usadas en los ejemplos 4 y 5 son respectivamente las siguientes:



El cicloocteno (COE) de pureza superior a 95%, el norborneno (NBN) y el 5-norborneno-2-carboxilato de metilo (NBN-éster) de pureza superior a 99% están disponibles en el mercado en la empresa Sigma Aldrich. Estos productos se destilaron previamente sobre CaH_2 , antes de usarlos en los ejemplos 4 y 5.

- 5 Ejemplo 4: Síntesis de un polímero que comprende dos grupos terminales éster de [2-tiona-1,3-oxatolan-4-il]metilo a partir de cicloocteno (COE), norborneno (NBN) y fumarato de diglicidilo (CTA^2)

La reacción se llevó a cabo según el siguiente esquema (11), con una relación molar m/n igual a 50/50 y según el procedimiento descrito a continuación:



Esquema (11)

- 10 Procedimiento:

En un matraz de 1000 ml, se mezclaron las cicloolefinas de fórmulas (A) y (B), correspondientes a COE (54,00 mmol) y NBN (54,00 mmol) respectivamente, y CH_2Cl_2 seco (50 ml). A continuación, el matraz y su contenido se pusieron bajo argón. El CTA (5,40 mmol) de tipo (C2) se introdujo después en el matraz mediante jeringa. Después el matraz se sumergió en un baño de aceite a 40°C y después se procedió inmediatamente a la adición, mediante cánula, del catalizador G2 (54 μmol) en disolución en CH_2Cl_2 (20 ml). 24 h después de la adición del catalizador, la disolución se concentró por evaporación parcial del CH_2Cl_2 (hasta el límite de solubilidad del polímero). El producto se recuperó después de precipitación en metanol (15 ml), filtración y secado a 20°C a vacío.

- 15 El producto aislado anterior (0,05 mmol), bromuro de litio (0,05 mmol) y THF seco (10 ml) se pusieron en un matraz de 50 ml en el que se puso también una barra magnética de agitación revestida de Teflon®. El matraz y su contenido a continuación se pusieron bajo argón. Después se introdujo el sulfuro de carbono (0,10 mmol) en el

matraz gota a gota, mediante jeringa. El matraz después se sumergió en un baño de aceite a 40°C durante 17 h. Se recuperó un producto después de precipitación en metanol (20 ml), filtración y secado a 23°C a vacío.

Resultados:

El polímero obtenido es líquido a temperatura ambiente.

- 5 El nivel de conversión de las cicloolefinas de fórmula (A) y (B) se determinó por RMN (expresado en %), la masa molar media numérica del polímero obtenido (expresada en gramos por mol) así como la polimoleculariad (PDI) de dicho polímero, se determinaron por SEC. Los resultados se recogieron en la siguiente tabla 4:

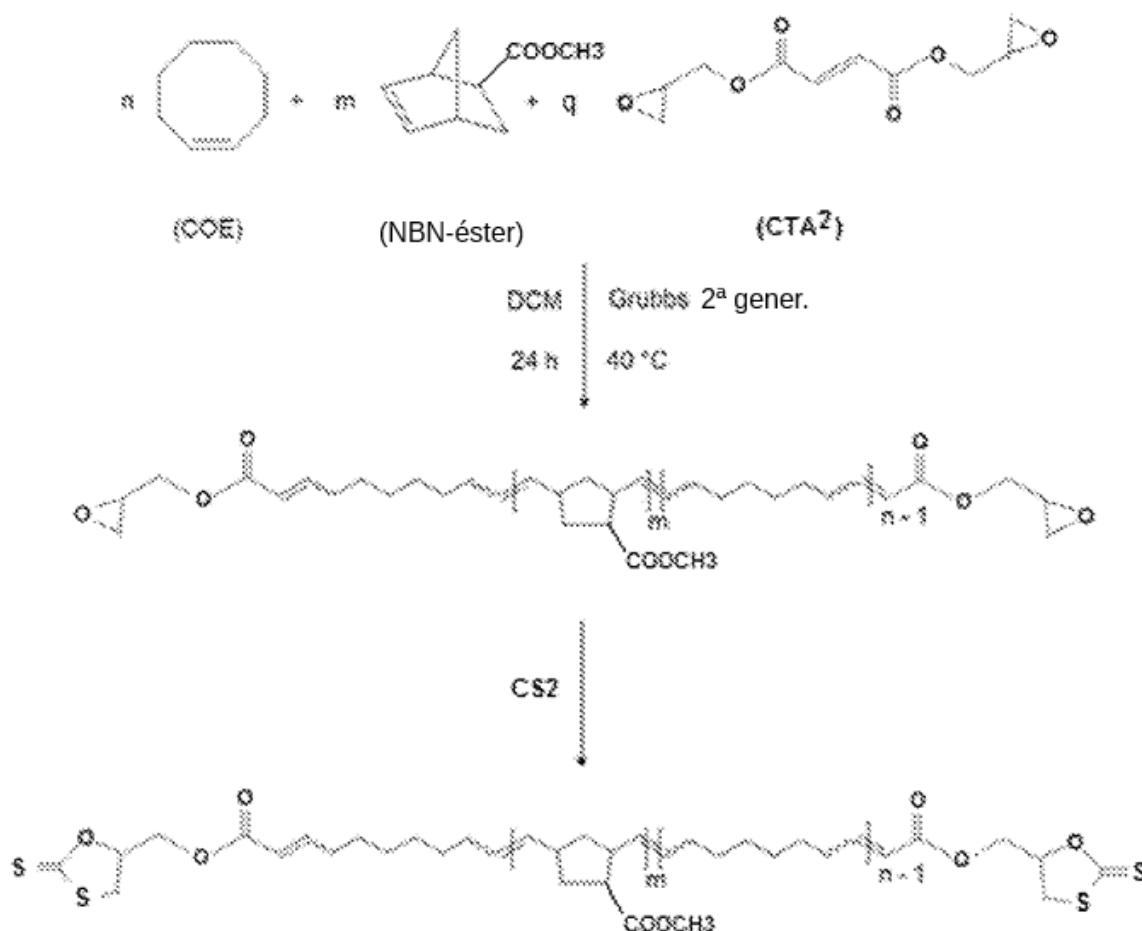
Tabla 4:

Ensayo n°	[A]/[B]/[CTA ¹]/[Ru] (mol/mol)	Conversión (%)	Mn _{SEC} (g/mol)	PDI
8	1.000/1.000/100/1	100	5.000	1,60

- 10 Los análisis de RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz, 25°C) y de ¹³C (CDCl₃, 125 MHz, 25°C) del polímero obtenido confirmaron la estructura del polímero esperada tal como se representa en el esquema (11).

Ejemplo 5: Síntesis de un polímero que comprende dos grupos terminales éster de [2-tiona-1,3-oxatiolan-4-il]metilo a partir de cicloocteno (COE), 5-norborneno-2-carboxilato de metilo (NBN-éster y fumarato de diglicidilo (CTA²)

- 15 La reacción se llevó a cabo según el siguiente esquema (12), con una relación molar m/n igual a 50/50 y según el mismo procedimiento que el ejemplo 4:



Esquema (12)

Resultados:

El polímero obtenido es líquido a temperatura ambiente.

El nivel de conversión de las cicloolefinas de fórmula (A) y (B) se determinó por RMN (expresado en %), la masa molar media numérica del polímero obtenido (expresada en gramos por mol) así como la polimoleculariad (PDI) se determinaron por SEC. Los resultados se recogieron en la siguiente tabla 5:

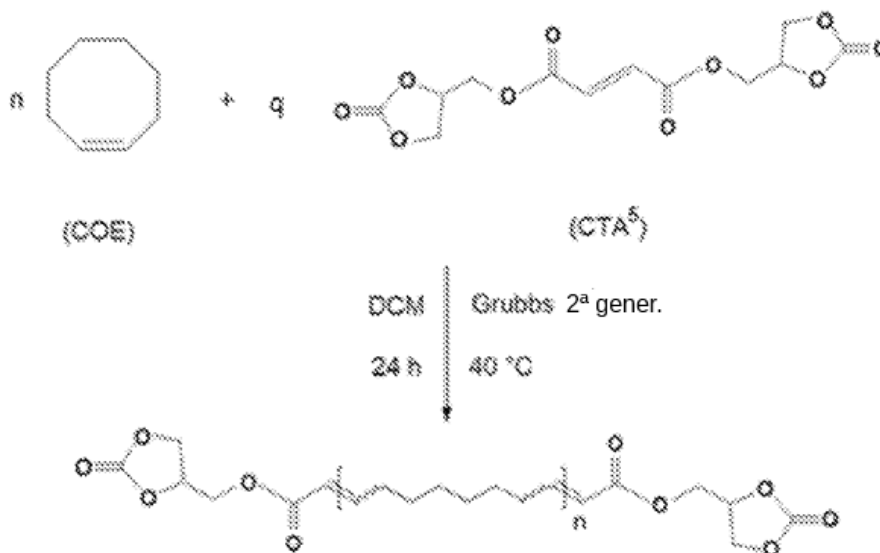
Tabla 5:

Ensayo n°	[A]/[B]/[CTA ³]/[Ru] (mol/mol)	Conversión (%)	Mn _{SEC} (g/mol)	PDI
5	1.000/1.000/100/1	100	5.300	1,58

5 Los análisis de RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz, 25°C) y de ¹³C (CDCl₃, 125 MHz, 25°C) del polímero obtenido confirmaron la estructura del polímero esperada tal como se representa en el esquema (12).

II - Ejemplo comparativo 6: Síntesis de un polímero que comprende dos grupos terminales ciclocarbonato de metileno a partir de cicloocteno (COE) y fumarato de bis[(2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metilo] (CTA⁵)

10 La reacción se llevó a cabo según el siguiente esquema (13), con una relación molar m/n igual a 0/100 y según el mismo procedimiento de polimerización por apertura de ciclo por metátesis que el ejemplo 2:



Esquema (13)

Resultados:

El polímero obtenido es sólido a temperatura ambiente.

15 Los resultados de nivel de conversión de la cicloolefina de fórmula (A) determinado por RMN (expresado en %), de la masa molar media numérica del polímero obtenido (expresada en gramos por mol) así como de la polimoleculariad (PDI) de dicho polímero, determinados por SEC, se recogieron en la siguiente tabla 6:

Tabla 6:

Ensayo n°	[A]/[B]/[CTA ¹]/[Ru] (mol/mol)	Conversión (%)	Mn _{SEC} (g/mol)	PDI
8	1.000/1.000/100/1	100	5.000	1,60

20 Los análisis de RMN de ¹H (CDCl₃, 500 MHz, 25°C) y de ¹³C (CDCl₃, 125 MHz, 25°C) del polímero obtenido por este ensayo confirmaron la estructura del polímero esperada tal como se representa en el esquema (13).

III - Ejemplo 7 a 9: Síntesis de poli(tio)uretanos a partir de las poliolefinas insaturadas de los ejemplos 2, 5 y 6:

Ejemplo comparativo 7: Síntesis de un poliuretano a partir de la poliolefina insaturada sólida del ejemplo comparativo 6

25 Se hicieron reaccionar a 80°C, por separado y con una relación estequiométrica, la poliolefina del ejemplo comparativo 6 con una diamina primaria de tipo poliéter-diamina (JEFFAMINE EDR 148, Huntsman) y esto hasta desaparición completa de la banda de infrarrojo 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 obtenida después de la desaparición completa de la banda de infrarrojo característica de los grupos 1,3-dioxolan-2-ona, era aproximadamente 12 h a 80°C.

Ejemplo 8: Síntesis de un poli(tio)uretano a partir de la poliolefina insaturada sólida del ejemplo 2 según la invención

5 Se reprodujo el ejemplo 7 sustituyendo la poliolefina del ejemplo 6 por la poliolefina sólida del ejemplo 2 y esto hasta la desaparición completa de la banda de infrarrojo característica de los grupos 2-tiona-1,3-oxatiolan-4-ilo (banda C=S a 1200 cm⁻¹ en Infrarrojo), aparición de las bandas características del enlace tiocarbamato (banda C=S a 1530 cm⁻¹ en Infrarrojo) y la aparición de las bandas características de las funciones tioles y disulfuros (banda SH a 2500 cm⁻¹ y banda S-S a 510 cm⁻¹ en Raman).

10 La duración de la reacción obtenida después de la desaparición completa de la banda de infrarrojo característica de los grupos 1,3-dioxolan-2-ona, era inferior a 3 h a 80°C.

Ejemplo 9: Síntesis de un poliuretano a partir de la poliolefina insaturada líquida del ejemplo 5 según la invención

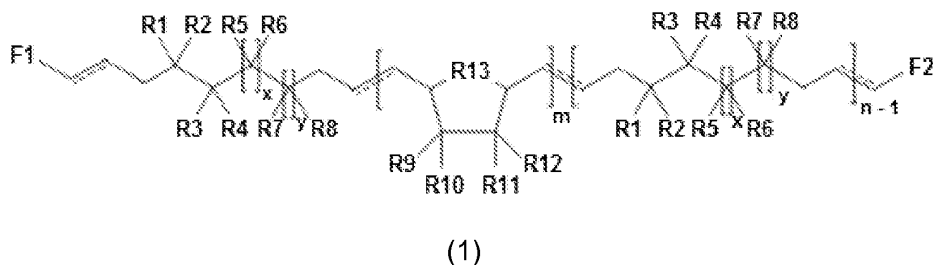
15 Se reprodujo el ejemplo 7 sustituyendo la poliolefina del ejemplo 2 por la poliolefina del ejemplo 5 y llevando a cabo la reacción a temperatura ambiente (23°C) y esto hasta la desaparición completa de la banda de infrarrojo característica de los grupos 2-tiona-1,3-oxatiolan-4-ilo (banda C=S a 1200 cm⁻¹ en Infrarrojo), aparición de las bandas características del enlace tiocarbamato (banda C=S a 1530 cm⁻¹ en Infrarrojo) y la aparición de las bandas características de las funciones tioles y disulfuros (banda SH a 2500 cm⁻¹ y banda S-S a 510 cm⁻¹ en Raman).

La duración de la reacción obtenida después de la desaparición completa de la banda de infrarrojo característica de los grupos 1,3-dioxolan-2-ona, era inferior a 3 h a 23°C.

20 En cada caso, los productos de los ejemplos 8 y 9 se pudieron formular en forma de una mezcla bicomponente que presenta propiedades adhesivas satisfactorias.

REIVINDICACIONES

1. Polímero hidrocarbonado que comprende dos grupos terminales ditiociclocarbonato, siendo dicho polímero hidrocarbonado de la siguiente fórmula (1)



5 en la que:

- cada enlace carbono-carbono de la cadena indicado es un doble enlace o un enlace sencillo;

- los grupos R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 y R8, iguales o diferentes, se seleccionan entre un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo, un grupo heteroalquilo, un grupo alcocarbonilo o un grupo heteroalcocarbonilo,

10 - 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;

- al menos una de las parejas (R1,R2), (R3,R4), (R5,R6) y (R7,R8) puede ser un grupo oxo;

- x e y, iguales o diferentes, son números enteros que van de 0 a 5;

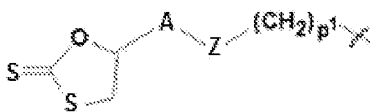
15 - los grupos R9, R10, R11 y R12 iguales o diferentes, se seleccionan entre un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo, un grupo heteroalquilo, un grupo alcocarbonilo o un grupo heteroalcocarbonilo,

- al menos uno de los grupos R9 a R12 puede formar parte de un mismo ciclo hidrocarbonado o heterociclo, saturado o insaturado, con al menos otro de los grupos R9 a R12;

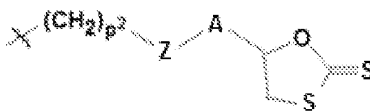
- el grupo R13 es CH₂, O, S, C(=O) o NR₀, siendo R₀ un grupo alquilo que consta de 1 a 22 átomos de carbono; y

20 - n es un número entero superior o igual a 2 y m es un número entero superior o igual a 0, la relación molar m/n va de 0/100 a 90/10; n y m son tales que la masa molar media numérica Mn del polímero hidrocarbonado de fórmula (1) va de 500 a 50.000 g/mol, y la polimolecularidad (PDI) del polímero hidrocarbonado de fórmula (1) va de 1,0 a 3,0;

- F1 está representado por la siguiente fórmula:



- y F2 está representado por la siguiente fórmula:



25

en las que:

A es un grupo alquileo C1 a C9;

Z es tal que el grupo divalente -A-Z- es el grupo -A-C(=O)O- o -A-OC(=O)- y preferiblemente -A-OC(=O)-;

p1 y p2, iguales o diferentes, representan cada uno un número entero igual a 0, 1, 2 o 3.

30 2. Polímero hidrocarbonado que comprende dos grupos terminales ditiociclocarbonato según la reivindicación 1, caracterizado por que tiene una masa molar media numérica Mn que va de 600 a 45.000 g/mol.

3. Polímero hidrocarbonado que comprende dos grupos terminales ditiociclocarbonato según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que Z es tal que el grupo divalente -A-Z- es el grupo -A-OC(=O)-, y/o p1 = p2 = 0, y/o A es el grupo

metileno, y/o los grupos R1 a R8 son cada uno un átomo de hidrógeno.

4. Polímero hidrocarbonado que comprende dos grupos terminales ditiociclocarbonato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que $x=y=1$.

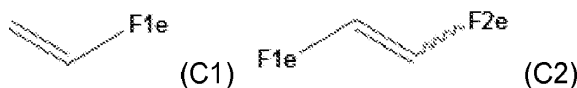
5. Polímero hidrocarbonado que comprende dos grupos terminales ditiociclocarbonato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que su cadena principal es saturada.

6. Procedimiento de preparación de al menos un polímero hidrocarbonado que comprende dos grupos terminales ditiociclocarbonato, caracterizado por que comprende:

l) una etapa de polimerización por apertura de ciclo por metátesis, en presencia de:

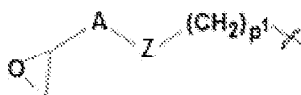
- al menos un catalizador de metátesis,

10 - al menos un agente de transferencia de cadena mono o diepoxidado de la siguiente fórmula (C1) o (C2):

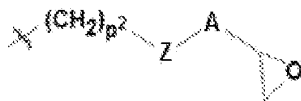


en las que:

- F1e está representado por la siguiente fórmula:



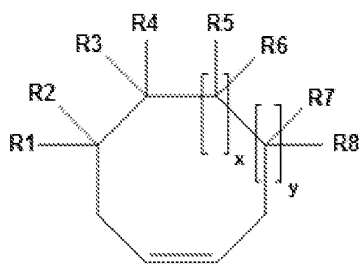
15 - y F2e está representado por la siguiente fórmula:



- A, Z, p1 y p2 de las fórmulas F1e y F2e son como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes,

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

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



(A)

en la que:

25 - los grupos R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 y R8, iguales o diferentes, se seleccionan entre un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo, un grupo heteroalquilo, un grupo alcoxicarbonilo o un grupo heteroalcoxicarbonilo,

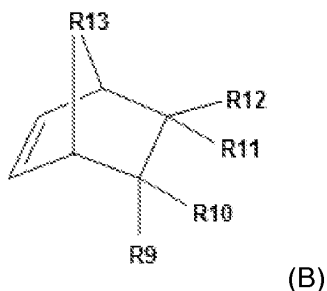
- al menos uno de los grupos R1 a R8 puede formar parte de un mismo ciclo hidrocarbonado o heterociclo, saturado o insaturado, con al menos otro de los grupos R1 a R8, y

- al menos una de las parejas (R1,R2), (R3,R4), (R5,R6) y (R7,R8) puede ser un grupo oxo;

30 - x e y son como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes;

y

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



en la que:

- 5 - los grupos R9, R10, R11 y R12, iguales o diferentes, se seleccionan entre un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo heteroalquilo, un grupo alcóxicarbonilo y un grupo heteroalcóxicarbonilo,
- al menos uno de los grupos R9 a R12 puede formar parte de un mismo ciclo o heterociclo saturado o insaturado con al menos otro de los grupos R9 a R12; y
- el grupo R13 es CH₂, O, S, C(=O) o NR₀, siendo R₀ un grupo alquilo que consta de 1 a 22 átomos de carbono;
- 10 durante un tiempo de reacción que va de 2 a 24 h y a una temperatura que va de 20 a 60°C; después
- opcionalmente una etapa de hidrogenación selectiva de dobles enlaces del polímero procedente de la etapa I) que tiene dos grupos terminales epoxi; después II) una etapa de ditiocarbonatación del producto obtenido en la etapa precedente, por reacción con disulfuro de carbono (CS₂) en presencia de un compuesto halogenado de litio, a una temperatura que va de 20 a 60°C.
- 15 7. Procedimiento de preparación según la reivindicación 6, 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, va 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, va de 0,5.10⁻³ a 0,5.
- 20 8. Composición bicomponente que comprende:
- en un primer compartimento, al menos un polímero hidrocarbonado que comprende dos grupos terminales ditiociclocarbonato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, o tal como se obtiene por el procedimiento de preparación de la reivindicación 6, y
- en un segundo compartimento, al menos un compuesto que comprende al menos un grupo amina.

25

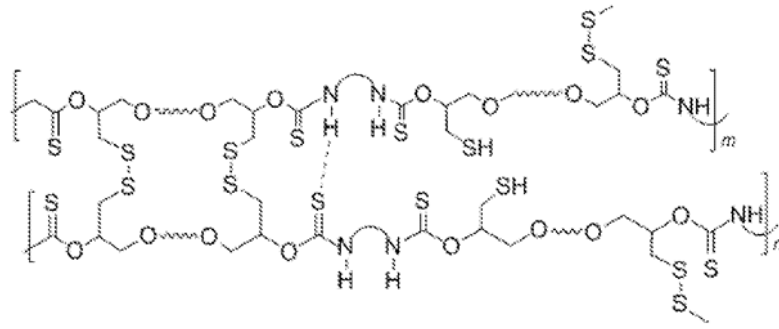


FIGURA 1