



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 311 125**

⑤1 Int. Cl.:
C08F 220/00 (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑨6 Número de solicitud europea: **03818953 .6**

⑨6 Fecha de presentación : **11.11.2003**

⑨7 Número de publicación de la solicitud: **1682591**

⑨7 Fecha de publicación de la solicitud: **26.07.2006**

⑤4 Título: **Copolímeros que comprenden insaturación y procedimiento para su preparación.**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2009

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2009

⑦3 Titular/es: **COUNCIL OF SCIENTIFIC AND
INDUSTRIAL RESEARCH
Rafi Marg
New Delhi 110 001, IN**

⑦2 Inventor/es: **Kulkarni, Mohan, Gopalkrishna;
Karmalkar, Rohini, Nitin y
Satav, Sunita, Suryakant**

⑦4 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 311 125 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

Copolímeros que comprenden insaturación y procedimiento para su preparación.

5 **Ámbito de la invención**

La presente invención se refiere a copolímeros solubles que comprenden insaturación y a un procedimiento para su preparación. Más en particular, se refiere a polímeros de la fórmula $[(Ax)(By)]_n$ en la que A es cualquier monómero de vinilo que comprende una insaturación, B es cualquier monómero de vinilo que contiene insaturación múltiple y x, y y n son cualquier valor íntegro mayor que cero. En nuestra solicitud en tramitación nº NCL-28-2002 (Solicitud PCT nº PCT/IB03/03593) se ha descrito el procedimiento para la preparación de complejos de inclusión de compuestos macromoleculares cíclicos con monómeros que contienen insaturación múltiple. La polimerización de tales complejos con monómeros sustituidos con vinilo da polímeros que son solubles y tienen sitios insaturados para posterior modificación.

15 **Antecedentes y técnica anterior**

Los polímeros termoendurecibles no se pueden convertir a estado fundido o disolver en disolventes. Aunque estos materiales ofrecen propiedades mecánicas y térmicas aumentadas sobre los termoplásticos, no se pueden procesar fácilmente en productos acabados usando técnicas de procesamiento comúnmente usadas en el caso de los termoplásticos. De forma similar, las propiedades de los termoplásticos no se pueden aumentar significativamente después de convertir las resinas en productos acabados porque no hay campo para modificar la estructura del polímero químicamente después de que esté completa la polimerización.

En ciertos polímeros termoendurecibles, se introducen grupos reactivos en la cadena principal. Estos polímeros están normalmente en forma de retículos que se reticulan adicionalmente o térmicamente o mediante la adición de grupos funcionales como isocianatos, aminas o iones metálicos. Estas resinas alcanzan sus propiedades deseadas, es decir, insolubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos, buena resistencia al agua y dureza por la formación de red y se usan como revestimientos. (*Van E.S.J.J. en Polymeric Dispersions Principles and Applications. Asua, J. M. (Ed.), Kluwer Publishers, 1997, p. 451; Ooka, M. Ozawa, H. Progress in Organic Coatings, vol. 23, 1994, p. 325*). La necesidad de polímeros que sean solubles en agua y térmicamente fundibles y que después se puedan convertir en productos que tengan propiedades mecánicas/térmicas/de resistencia a los disolventes mejoradas está aumentando con aplicaciones crecientes de polímeros en diferentes campos.

Las moléculas insolubles en agua se vuelven solubles en agua en el tratamiento con soluciones acuosas de ciclodextrinas o molécula anfitrión similar. El fenómeno de la inclusión conduce a cambios significativos de las propiedades de disolución y reactividad de la molécula huésped. Se ha informado de la formación de complejos de inclusión de monómeros hidrófobos con β -ciclodextrina o sus derivados. (*Storsberg, J., Ritter, H., Macromolecular. Communications. 21, 230, 2000. Jeromin, J., Ritter, H., Macromolecular. Communications. 19, 377, 1998. Jeromin, J., Noll, O., Ritter, H., Macromolecular. Chemistry & Physics, 199, 2641, 1998. Glockner, P., Ritter, H., Macromolecular Rapid. Communications, 20, 602, 1999*). Se ha establecido que las relaciones de reactividad de monómeros acomplejados difieren significativamente de las de los monómeros no acomplejados.

Los complejos de ciclodextrina han sido investigados en el pasado. La Patente de Estados Unidos nº 4.906.488 describe éstos para la liberación de permeantes hacia los anfitriones exteriores. De forma similar, la Patente de Estados Unidos 5.258.414 describe la encapsulación de agentes de expansión en ciclodextrinas y la incorporación de los complejos en termoplásticos para la liberación retardada de los agentes de expansión. La Patente de Estados Unidos 5.268.286 describe el método para la polimerización de biocatalizadores sobre polímeros. De forma similar, la Patente de Estados Unidos 5.290.831 describe el uso de ciclodextrinas para la estabilización de los iniciadores de polimerización para regular la polimerización de una manera deseable.

La Patente de Estados Unidos 6.180.739 describe derivados de ciclodextrina polimerizables para aplicaciones en resinas dentales que se adhieren fuertemente a la dentina. Dicha patente cubre los derivados de ciclodextrina polimerizables en los que la ciclodextrina se hace reaccionar con un gran exceso de monómero de forma que cada molécula de ciclodextrina está unida covalentemente a un gran número de grupos polimerizables. Las composiciones son útiles en formulaciones dentales e industriales. Otra característica de esta invención es la presencia de grupos funcionales en la estructura del polímero que pueden formar enlaces de hidrógeno, enlaces iónicos, interacciones de Van der Waal con el sustrato apropiado para aumentar la adhesión. La invención también cubre los iniciadores, que están encapsulados en la estructura de la ciclodextrina. La ciclodextrina es una parte integral de la estructura del polímero y tiene un papel funcional en la aplicación.

Dicha patente trata de polímeros funcionalizados que contienen ciclodextrina, en los que la ciclodextrina está enlazada covalentemente a un monómero que la estructura del polímero contiene ciclodextrina. Por tanto, la materia sujeto de la invención cubierta por esta patente es una ciclodextrina altamente sustituida o derivatizada que contiene grupos insaturados. Otra característica de esta invención es la presencia de un grupo funcionalizado en la estructura del polímero que puede formar enlaces de hidrógeno, enlaces iónicos, interacciones de Van der Waal con el sustrato apropiado para aumentar la adhesión. La invención también cubre iniciadores fotosensibles, que están encapsulados

en la ciclodextrina. La invención, por lo tanto, trata de complejos de iniciadores térmicos encapsulados en derivados de ciclodextrina. En muchos casos, los sitios funcionales, tales como los grupos carboxilo presentes en el polímero, están puenteados usando calcio u otros metales dicatiónicos para proporcionar reticulación.

5 La materia sujeto de nuestra invención trata de la encapsulación del reticulador que puede contener más de un grupo insaturado. Se puede señalar aquí que la interacción entre el reticulador y la ciclodextrina explotada en este trabajo es de naturaleza no covalente. Como resultado de ese acomplejamiento, los grupos vinilo presentes en el reticulador pero encapsulados en la cavidad de la ciclodextrina no toman parte en la polimerización e impiden la reticulación. También, la ciclodextrina se puede separar después de que se haya formado el polímero y no es parte de la estructura del polímero resultante después de que se efectúe el segundo paso de la reticulación por polimerización ya sea térmica o fotoquímica. Se puede mencionar además que los iniciadores usados por nosotros están en su forma libre y no están encapsulados en ciclodextrina.

15 En nuestra solicitud en tramitación nº NCL-28-2002 (Solicitud PCT nº PCT/IB03/03593) se ha descrito la preparación de complejos de inclusión de ciclodextrinas con monómeros que contienen múltiples insaturaciones. La polimerización de estos complejos da lugar a homopolímeros estables que contienen sitios insaturados que se pueden reticular adicionalmente. Pero las aplicaciones de homopolímeros de monómeros que tienen múltiples insaturaciones son limitadas. La copolimerización de diferentes monómeros da lugar a materiales hechos a medida para una amplia gama de aplicaciones. Dependiendo de la composición de los comonómeros, se pueden sintetizar polímeros ya sean hidrófilos, hidrófobos o anfífilos. Si se incorporan grupos insaturados en estos copolímeros, se pueden convertir después en películas, membranas o micro o nanopartículas y se pueden reticular en un segundo paso. Tales polímeros encontrarían aplicaciones en electrónica, compuestos fotorresistentes, sistemas de administración de liberación controlada, sistemas microelectromecánicos (SMEM), etc.

25 **Objeto de la invención**

El objeto de principio de la presente invención es crear copolímeros solubles de monómeros de vinilo que contienen múltiples insaturaciones y un procedimiento para su preparación. Otro objeto es crear un nuevo procedimiento para la preparación de polímeros reticulados en diferentes formas como películas delgadas, membranas, monocapas, micro y nanopartículas en el segundo paso de la polimerización.

Compendio de la invención

35 La presente invención se refiere a copolímeros solubles que comprenden insaturación y a un procedimiento para su preparación. Más en particular, se refiere a polímeros de la fórmula $[(Ax)(By)]_n$ en la que A es cualquier monómero de vinilo que comprende una insaturación, B es cualquier monómero de vinilo que contiene insaturación múltiple y x, y y n son cualquier valor íntegro mayor que cero. En nuestra solicitud en tramitación nº NCL-28-2002 (Solicitud PCT nº PCT/IB03/03593) se ha descrito el procedimiento para la preparación de complejos de inclusión de compuestos macromoleculares cíclicos con monómeros que contienen insaturación múltiple. La polimerización de tales complejos con monómeros sustituidos con vinilo da polímeros que son solubles y tienen sitios insaturados para posterior modificación.

Descripción detallada de la invención

45 Por consiguiente, la presente invención crea copolímeros solubles que tienen una fórmula general $[(Ax)(By)]_n$ en la que A es cualquier monómero de vinilo que comprende una insaturación, B es cualquier monómero de vinilo que contiene insaturación múltiple y x, y y n son cualquier valor íntegro mayor que cero. La presente invención también crea un procedimiento para la preparación de copolímeros solubles que comprende disolver un complejo de inclusión del monómero que contiene insaturación múltiple con un compuesto macromolecular cíclico en un disolvente apropiado, añadir al menos un monómero de vinilo y un iniciador de radicales libres a esta solución y polimerizar la composición por polimerización iniciada ya sea térmica o fotoquímicamente en presencia de iniciadores apropiados para obtener el producto.

55 En una de las realizaciones de la presente invención, los complejos de inclusión se preparan según el procedimiento reivindicado y descrito en nuestra solicitud en tramitación nº NCL-28-2002 (Solicitud PCT nº PCT/IB03/ 03593).

En otra realización, el contenido del complejo de inclusión que contiene insaturación múltiple se puede variar desde 0,01 hasta 99,9%.

60 Todavía en otra realización, el disolvente para preparar la solución del complejo de inclusión se puede elegir de disolventes apróticos polares ejemplificados por N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, sulfóxido de dimetilo y agua.

Aún en otra realización, el monómero de vinilo puede ser metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilonitrilo, acetato de vinilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, hidrocloreto de acrilato de 2-aminoetilo, acrilato de cetilo, metacrilato de cetilo, metacrilato de fenilo, N-isopropilacrilamida, acrilamida, N-t-butilacrilamida, estireno y ácido estirenosulfónico, alilamina y/o sus sales.

En otra realización, el complejo de inclusión puede ser un monómero que contiene insaturación múltiple tal como di, tri o tetraacrilatos o metacrilatos, como se ejemplifican por dimetacrilato de etilenglicol, trimetacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de pentaeritritol, tetrametacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de bisfenol A, dimetacrilato de glicerina, diacrilato de glicerina, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, triacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritritol, o compuestos de divinilo aromáticos, como se ejemplifican por divinilbenceno.

Todavía en otra realización, el iniciador de polimerización se puede elegir del tipo azo, peróxido o redox, como se ejemplifica por azobisisobutironitrilo, peróxido de benzoilo, hidropéroxido de t-butilo, persulfato potásico y persulfato amónico.

Todavía en otra realización, el iniciador se puede elegir de una familia de iniciadores azo solubles en agua, como se ejemplifica por dihidrocloruro de azobis(amidinopropano).

Todavía en otra realización, los copolímeros solubles preparados se reticulan usando métodos de polimerización por radicales libres convencionales para dar polímeros insolubles.

En una de las características de la presente invención, la polimerización se lleva a cabo por cualquiera de los métodos convencionales de polimerización dados a continuación:

- i) polimerización térmica en el intervalo de temperatura de 40°C hasta 80°C bajo atmósfera inerte,
- ii) polimerización por irradiación UV a temperatura en el intervalo de 4°C hasta 40°C usando fotoiniciadores,
- iii) polimerización por irradiación en ausencia de un iniciador de radicales libres,
- iv) polimerización en suspensión o emulsión para obtener el polímero en forma esférica.

En una característica de la presente invención, los copolímeros preparados usando lo anteriormente descrito son solubles en disolventes orgánicos y contienen grupos insaturados.

Ejemplos

La invención se describe ahora a continuación mediante Ejemplos, que son ilustrativos pero no limitan el alcance de la invención.

Ejemplo 1

Este Ejemplo proporciona la preparación de complejo de β -ciclodextrina-dimetacrilato de etilenglicol descrito en nuestra solicitud en tramitación NCL-28-2002 (Solicitud PCT n° PCT/IB03/03593). Se disolvieron 11,35 g (0,01 moles) de β -ciclodextrina en 450 ml de agua destilada a temperatura ambiente. A esto se añadieron 0,98 g (0,01 moles) de dimetacrilato de etilenglicol en una porción y la mezcla se agitó usando un agitador magnético durante 24 horas. El complejo precipitado de la solución se filtró bajo vacío. El complejo se lavó a fondo con agua destilada para separar la β -ciclodextrina sin acomplejar y con metanol para separar el dimetacrilato de etilenglicol sin acomplejar. El complejo se secó a temperatura ambiente en desecadores. El rendimiento fue 73%. El complejo se caracterizó por ^1H NMR de 200 MHz e IR. La estequiometría del complejo se determinó a partir del área de los protones para la β -ciclodextrina y el dimetacrilato de etilenglicol y se encontró que era 1:1. La espectroscopia de IR indicó la presencia de insaturación en el complejo, indicando la formación de complejo de inclusión de dimetacrilato de etilenglicol y β -ciclodextrina.

Ejemplo 2

Este Ejemplo proporciona la preparación de p(metacrilato de metilo-co-dimetacrilato de etilenglicol (DMAEG)).

Se disolvieron 0,660 g (0,495 mmoles) de complejo de β -ciclodextrina-dimetacrilato de etilenglicol, 1 g de metacrilato de metilo (9,9 mmoles) en 5 ml de N,N-dimetilformamida. A esto se añadieron 10 mg de azobisisobutironitrilo y el tubo se purgó con nitrógeno y se sumergió en un baño de agua mantenida a 65°C durante 18-20 horas. El polímero se precipitó en agua para separar β -ciclodextrina, que permanece en el medio acuoso. Se secó en un desecador a temperatura ambiente. El rendimiento fue 68%. El polímero se caracterizó por ^1H NMR y espectroscopia de IR. Ambos métodos mostraron la presencia de insaturación. ^1H NMR (CDCl_3): 3,6 δ , b, OCH_3 , 5,97, 6,17 δ , 2H, $=\text{CH}_2$, 4,00 δ , $-\text{CH}_2$ de EDA, 8 δ , s $-\text{CH}_3$, 0,85, 1,03 δ , $-\text{CH}_2-\text{CH}$. IR 728 cm^{-1} C=O, 1654 cm^{-1} C=C-, 2854, 2926 cm^{-1} $-\text{CH}_3$, 1435 cm^{-1} $=\text{CH}_2$. El peso molecular determinado por GPC fue 88.000.

Ejemplo 3

Este Ejemplo muestra la comparación de polimerización usando un complejo preformado descrito en el procedimiento anterior y por una técnica convencional en presencia de β -ciclodextrina. Se disolvieron 1 g de metacrilato de metilo (9,9 mmoles), 0,098 g de dimetacrilato de etilenglicol (0,49 mmoles) y 0,562 g (0,49 mmoles) de β -ciclodextrina en 6 ml de N,N-dimetilformamida. Se añadieron 10 mg de azobisisobutironitrilo y el tubo se purgó con nitrógeno

ES 2 311 125 T3

durante 10 minutos. La polimerización se llevó a cabo a 65°C durante 20 horas. El polímero se obtuvo en forma de un gel insoluble.

Ejemplo 4

Este Ejemplo proporciona la preparación de p(metacrilato de metilo-co-metacrilato de vinilo).

Se disolvieron 1 g de metacrilato de metilo (9,9 mmoles), 0,617 g (0,495 mmoles) de complejo de β -ciclodextrina-metacrilato de vinilo en 5 ml de DMF. Se añadieron 10 mg de azobisisobutironitrilo y el tubo de ensayo se purgó con nitrógeno durante 20 minutos. La polimerización se llevó a cabo a 65°C durante 18 horas. El polímero se obtuvo por precipitación en agua. El rendimiento de polímero fue 70% y el peso molecular caracterizado por GPC fue 32.300 y la polidispersidad 6,5. El polímero se caracterizó por ^1H NMR y espectroscopia de IR. ^1H NMR (CDCl_3): 3,57 δ , b, -OCH₃, 5,16, 6,17 δ , =CH₂ de MAV, 1,8 δ , -CH₃, 0,82, 0,92 δ , -CH-CH₂. IR 728 cm⁻¹ C=O, 1646 cm⁻¹ C=C, 2854, 2926 cm⁻¹ -CH₃, 1435 cm⁻¹ =CH₂.

Ejemplo 5

Este Ejemplo proporciona la preparación de β (acetato de vinilo-co-metacrilato de vinilo). Se disolvieron 1 g (11,6 mmoles) de acetato de vinilo, 0,724 g (0,59 mmoles) de complejo de β -ciclodextrina-metacrilato de vinilo en 5 ml de DMF. A esto se añadieron 10 mg de AIBN y el tubo de ensayo se purgó con nitrógeno durante 15 minutos. La polimerización se llevó a cabo a 65°C durante 18 horas. El polímero se aisló por precipitación en agua. El rendimiento obtenido fue 72% y el peso molecular fue 4.500. El polímero se caracterizó por ^1H NMR y espectroscopia de IR.

Ejemplo 6

Este Ejemplo proporciona la preparación de p(acetato de vinilo-co-dimetacrilato de etilenglicol (DMAEG)).

Se disolvieron 1 g (11,6 mmoles) de acetato de vinilo, 0,773 g de complejo de β -ciclodextrina-dimetacrilato de etilenglicol en 5 ml de DMF. A esto se añadieron 10 mg de AIBN y la polimerización se llevó a cabo a 65°C durante 18 horas. El polímero se obtuvo por precipitación en agua. El rendimiento fue 74%. El peso molecular del polímero fue 4.335. El polímero se caracterizó por ^1H NMR y espectroscopia de IR. ^1H NMR (CDCl_3): 2,05 δ , b, -CH₃ de acetato de vinilo, 79 fi-(CH₂-CH), 4,08 δ , d, -CH₂ de EDA, 5,58, 6,08 δ , s -CH_i. IR (nujol) 1720 cm⁻¹ C=O, 1643 cm⁻¹ C=C, 606 cm⁻¹, 947 cm⁻¹, 1022 cm⁻¹, 1238 cm⁻¹, 2856 cm⁻¹, 2924 cm⁻¹ -CH₃.

Ejemplo 7

Este Ejemplo proporciona la preparación de p(metacrilato de metilo-co-trimetacrilato de trimetilolpropano (TRIM)).

Se disolvieron 1 g (9,9 mmoles) de metacrilato de metilo y 0,73 g de complejo de β -ciclodextrina-trimetacrilato de trimetilolpropano (TRIM) {1:2} en 5 ml de DMF. A esto se añadieron 10 mg de AIBN y el tubo de ensayo se purgó con nitrógeno durante 10 minutos. La polimerización se llevó a cabo a 65°C durante 20 horas y el polímero se obtuvo por precipitación en agua. El rendimiento fue 69%. El peso molecular del polímero medido por GPC fue 40.200 y la polidispersidad 9,2. El polímero se caracterizó por ^1H NMR y espectroscopia de IR. ^1H NMR (CDCl_3): 3,6 δ , OCH₃ de metacrilato de metilo, 5,9, 6,15 δ , d, =CH₂, 1,97 δ , -CH₃, 2,75, 2,92 δ , -CH₂-O. IR (nujol) 1728 cm⁻¹ C=O, 1672 cm⁻¹, 1435 cm⁻¹ =CH₂, 2927 cm⁻¹, 2950 cm⁻¹ -CH₃.

Ejemplo 8

Este Ejemplo proporciona la preparación de p(metacrilato de metilo-co-dimetacrilato de etilenglicol (DMAEG)) por fotopolimerización.

Se disolvieron 0,5 g de metacrilato de metilo (4,95 mmoles) y 0,33 g (0,25 mmoles) de complejo de β -ciclodextrina-dimetacrilato de etilenglicol en 2 ml de dimetilformamida. A esto se añadieron 5 mg de 1-hidroxí-ciclohexilfenilcetona y la solución se expuso a irradiación UV a temperatura ambiente durante 20 minutos. El polímero se obtuvo por precipitación en agua. El rendimiento fue 60%. El polímero se caracterizó por ^1H NMR y espectroscopia de IR. El peso molecular del polímero fue $M_w = 6530$, $M_n = 2490$ y la polidispersidad 2,6.

Ejemplo 9

Este Ejemplo proporciona la preparación de p(metacrilato de metilo-co-dimetacrilato de etilenglicol).

Se disolvieron 2 g (0,0198 moles) de metacrilato de metilo y 5,3 g (3,9 mmoles) de β -ciclodextrina-dimetacrilato de etilenglicol en 20 ml de N,N-dimetilformamida. A esto se añadieron 20 mg de azobisisobutironitrilo y la polimerización se llevó a cabo a 65°C durante 20 horas. El polímero se obtuvo por precipitación en agua. El rendimiento fue 74%. El peso molecular del polímero determinado por GPC fue $M_w = 42.000$, $M_n = 19.700$ y $M_w/M_n = 2,1$. El polímero se caracterizó por ^1H NMR y espectroscopia de IR.

ES 2 311 125 T3

Ejemplo 10

Este Ejemplo proporciona la preparación de p(metacrilato de metilo-co-DMAEG) usando complejo de β -ciclodextrina-DMAEG.

Se disolvieron 0,47 g (4,67 mmoles) de metacrilato de metilo y 0,350 g (0,23 mmoles) de complejo de β -ciclodextrina-DMAEG en 3 ml de N,N-dimetilformamida y se añadieron 5 mg de azobisisobutironitrilo. El tubo de ensayo se purgó con nitrógeno durante 15 minutos y la polimerización se llevó a cabo a 65°C durante 18 horas. El polímero se precipitó en agua. Se purificó disolviendo en 10 ml de diclorometano, filtrando y evaporando el diclorometano. El rendimiento del polímero fue 64%. El polímero se caracterizó por ^1H NMR y espectroscopia de IR. El peso molecular del polímero caracterizado por GPC fue $M_w = 29.900$, $M_n = 11.340$ y polidispersidad 2,6.

Ejemplo 11

Este Ejemplo proporciona la preparación de p(metacrilato de metilo-vinilpiridina dimetacrilato de etilenglicol).

Se disolvieron metacrilato de metilo, 1 g (9,9 mmoles), 0,156 g (1,98 mmoles) de vinilpiridina y 0,4 g (0,297 mmoles) de complejo de β -ciclodextrina-dimetacrilato de etilenglicol en 5 ml de DMF. Se añadieron 10 mg de azobisisobutironitrilo y el tubo de ensayo se purgó con nitrógeno durante 15 minutos. La polimerización se llevó a cabo a 65°C durante 18 horas. El polímero se obtuvo por precipitación en agua. El rendimiento del polímero fue 78%. El polímero se caracterizó por ^1H NMR y espectroscopia de IR. ^1H NMR (DMSO-d_6): 3,6 δ , $-\text{OCH}_3$, 0,9-1,9 δ , $-(\text{CH}-\text{CH}_2)$, 7,22, 8,49 δ , protones de la piridina, 4,03 δ , 5,5 δ , $=\text{CH}_2$. El polímero era insoluble en THF pero se disolvió en una mezcla de tetrahidrofurano/isopropanol 50:50 v/v. El polímero tenía un hinchamiento en equilibrio de 71% en tampón de pH 2 e hinchamiento despreciable a pH 5,8.

Ejemplo 12

Este Ejemplo proporciona la preparación de p(ácido acrílico-co-dimetacrilato de etilenglicol (DMAEG)).

Se disolvieron ácido acrílico, 1 g (0,01387 moles) y 0,555 g (0,4 mmoles) de complejo de β -ciclodextrina-dimetacrilato de etilenglicol en 5 ml de N,N-dimetilformamida. Se añadieron 10 mg de azobisisobutironitrilo como iniciador y el tubo de ensayo se purgó con nitrógeno durante 15 minutos. La polimerización se llevó a cabo a 65°C durante 18 horas. El polímero se obtiene por precipitación en metanol. La β -ciclodextrina es insoluble en metanol y se puede recuperar, mientras que el poli(ácido acrílico) es soluble en metanol. El polímero se caracterizó por NMR y espectroscopia de IR.

Ejemplo 13

Este Ejemplo proporciona la preparación de p(acrilonitrilo-co-dimetacrilato de etilenglicol (DMAEG)).

Se disolvieron acrilonitrilo, 1 g, y 5,03 g (3,7 mmoles) de complejo de β -ciclodextrina-dimetacrilato de etilenglicol en 20 ml de N,N-dimetilformamida. Se añadieron 16 mg de azobisisobutironitrilo y la solución se purgó con nitrógeno durante 15 minutos. La polimerización se llevó a cabo a 65°C durante 20 h. El polímero se obtuvo por precipitación en agua. El rendimiento del polímero fue 70%. El polímero se caracterizó por espectroscopia de IR y ^1H NMR. IR (nujol) 2243 cm^{-1} $-\text{C}\equiv\text{N}$, 1728 cm^{-1} , $-\text{C}=\text{O}$, 1645 cm^{-1} , $=\text{CH}_2$.

Ejemplo 14

Este Ejemplo proporciona la preparación de película reticulada de Langmuir Blodgett. Poli(metacrilato de metilo-DMAEG) que contenía 20% en moles de DMAEG preparado como se describe en el Ejemplo 8 se disolvió en diclorometano junto con hidroxíciclohexilfenilcetona como fotoiniciador y se coló como una película delgada sobre una oblea de silicio usando la técnica de Langmuir-Blodgett. El polímero se reticuló después usando irradiación UV dando una película delgada reticulada.

Ejemplo 15

Este Ejemplo proporciona la preparación de p(N-isopropilacrilamida-co-dimetacrilato de etilenglicol).

Se disolvieron 1 g de N-isopropilacrilamida (8,8 mmoles) y 0,589 g (0,44 mmoles) de complejo de β -ciclodextrina-DMAEG en 5 ml de N,N-dimetilformamida en un tubo de ensayo. A esto se añadieron 10 mg de azobisisobutironitrilo y el tubo se purgó con nitrógeno durante 15 minutos. La polimerización se llevó a cabo a 65°C durante 18 horas. Después de enfriar, se añadió la solución en DMF a 200 ml de agua fría con agitación. El polímero se aisló elevando la temperatura hasta 40°C. El rendimiento del polímero fue 74%. El polímero se caracterizó por espectroscopia de IR y ^1H NMR. ^1H NMR (D_2O): 0,9-1,2 δ , $-(\text{CH}-\text{CH}_2)$, 2,93 δ , $-\text{CH}_3$, 3,5 δ , m, $-\text{CH}$, 4,03 δ , protones de EDA, 6,2 δ , $-\text{NH}$.

Ejemplo 16

Este Ejemplo proporciona la preparación de p(metacrilato de hidroxietilo(MAHE)-co-dimetacrilato de etilenglicol).

Se disolvieron 2 g de MAHE (0,015 moles) y 2,05 g (1,54 mmoles) de complejo de β -ciclodextrina-dimetacrilato de etilenglicol en 20 ml de N,N-dimetilformamida. A esto se añadieron 25 mg de azobisisobutironitrilo y el tubo de ensayo se purgó con nitrógeno durante 15 minutos. La polimerización se llevó a cabo a 65°C durante 20 horas. El polímero se aisló por precipitación en agua fría. El rendimiento del polímero fue 85%. El polímero se caracterizó por espectroscopia de IR y ^1H NMR. ^1H NMR (CDCl_3): 2,0 δ , s, $-\text{CH}_3$ de MAHE y EDA, 4,02 δ , d, $-\text{CH}_2$ de EDA, 4,2 δ , b, $-\text{CH}_2$ de MAHE, 5,4, 6,02 δ , $=\text{CH}_2$.

Ejemplo 17

Este Ejemplo proporciona la preparación de p(acrilato de cetilo-co-dimetacrilato de etilenglicol).

Se disolvieron 0,5 g (1,6 mmoles) de acrilato de cetilo y 0,427 g (0,32 mmoles) de complejo de β -ciclodextrina-dimetacrilato de etilenglicol en 10 ml de N,N-dimetilformamida. Se añadieron 7 mg de azobisisobutironitrilo y se burbujó nitrógeno a través de la solución durante 15 minutos. La polimerización se llevó a cabo a 65°C durante 24 horas. La solución en DMF se vertió en 50 ml de metanol para precipitar la β -ciclodextrina. El polímero era soluble en metanol. Se recuperó por evaporación del metanol. El rendimiento del polímero fue 50%. El polímero se caracterizó por espectroscopia de IR y ^1H NMR. ^1H NMR (CDCl_3): 0,9-1,5 δ , grupos metileno de cetilo, 2,5-3,3 δ , protones de la cadena de cetilo, 5,26 δ , $=\text{CH}_2$, 4,03 δ , $-\text{CH}_2$ de EDA.

Ejemplo 18

Este Ejemplo proporciona la preparación de p(estireno-co-divinilbenceno).

Se disolvieron 1 g de estireno (9,6 mmoles) y 0,67 g (0,48 mmoles) de complejo de β -ciclodextrina-divinilbenceno (1:1) en 5 ml de N,N-dimetilformamida y se añadieron 10 mg de azobisisobutironitrilo. Se burbujó nitrógeno a través del tubo de ensayo durante 15 minutos. La polimerización se llevó a cabo a 65°C durante 18 horas. El polímero se aisló añadiendo la solución en DMF a 50 ml de tetrahidrofurano para separar la β -ciclodextrina y el polímero se reprecipitó de tetrahidrofurano. El rendimiento fue 55%. El peso molecular del polímero caracterizado por GPC fue $M_w = 11.770$, $M_n = 4.170$ y la polidispersidad fue 2,82. El polímero se caracterizó por ^1H NMR y espectroscopia de IR. ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$): 7,4 δ , 7,37 δ , 7,29 δ protones aromáticos, 6,7 δ , $=\text{CH}$ de DVB, 5,9, 5,8 δ , $-\text{CH}$. IR (nujol) 698 cm^{-1} , 721 cm^{-1} , 844 cm^{-1} anillos aromáticos mono y disustituídos, 1597 cm^{-1} , 1658 cm^{-1} C=C.

Las ventajas de la presente invención son:

1. Un método sencillo y fácil de preparación de copolímeros que tienen múltiples insaturaciones.
2. Tales polímeros se pueden convertir en diferentes formas como películas delgadas, monocapas, micro o nanopartículas y después ser reticuladas en un paso para obtener polímeros hechos a medida para una amplia gama de aplicaciones.
3. Proporciona un método sencillo para la preparación para hacer de polímeros de injerto, de bloques o con otras morfologías.

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero reticulador soluble en disolvente orgánico que interacciona no covalentemente con ciclodextrina y hecho de unidades de monómeros de vinilo que tiene insaturación múltiple, teniendo dicho copolímero soluble la fórmula $((Ax)(By))_n$ en la que A y B son monómeros de vinilo que son solubles en disolvente orgánico y A es monómero de vinilo que comprende una sola insaturación; B es un monómero de vinilo que comprende múltiples insaturaciones; y x, y y n son cada uno un número entero que tiene valores mayores que cero.
2. El copolímero soluble en disolvente orgánico según la reivindicación 1, en el que el monómero de vinilo que comprende una sola insaturación se selecciona del grupo que consiste en acrilatos, metacrilatos, acrilamidas que comprenden metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilonitrilo, acetato de vinilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, hidrocloreto de acrilato de 2-aminoetilo, acrilato de cetilo, metacrilato de cetilo, metacrilato de fenilo, N-isopropilacrilamida, acrilamida, N-t-butilacrilamida, estireno y ácido estirenosulfónico.
3. Los copolímeros solubles en disolvente orgánico según la reivindicación 1, en los que el monómero de vinilo con múltiples insaturaciones se selecciona del grupo que consiste en diacrilatos, dimetacrilatos, tri o tetraacrilatos o metacrilatos que comprenden dimetacrilato de etilenglicol, trimetacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de pentaeritritol, tetrametacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de bisfenol A, dimetacrilato de glicerina, diacrilato de glicerina, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, triacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritritol o compuestos de divinilo aromáticos.
4. El copolímero soluble según la reivindicación 1, en el que el compuesto de divinilo aromático es divinilbenceno.
5. La composición de polímero según la reivindicación 1, en la que el contenido de monómero con insaturación múltiple en el copolímero se puede variar desde 0,01-99,9%.
6. Un procedimiento para la preparación de copolímeros de monómeros de vinilo solubles en disolvente orgánico que tienen la fórmula general $[(Ax)(By)]_n$, en la que A es monómero de vinilo que comprende una insaturación, B es monómero de vinilo que contiene insaturación múltiple y x, y y n son valores íntegros mayores que cero, comprendiendo dicho procedimiento los pasos de:
 - a) disolver un complejo de inclusión de un monómero que contiene insaturación múltiple con un compuesto macromolecular cíclico en un disolvente; y
 - b) añadir un monómero de vinilo que tiene una sola insaturación y un iniciador de radicales libres a la mezcla de reacción del paso (a) y polimerizar la solución así formada para obtener el copolímero soluble en disolvente orgánico.
7. Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que el complejo de inclusión del monómero que contiene insaturación múltiple se obtiene:
 - (a) disolviendo β -ciclodextrina en agua;
 - (b) añadiendo dimetacrilato de etilenglicol a la mezcla de reacción de (a) y agitando la misma para formar un precipitado;
 - (c) filtrando el precipitado y lavando el mismo con agua y metanol, y
 - (d) secando el precipitado lavado para obtener el complejo de inclusión.
8. Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que el monómero de vinilo con una sola insaturación se selecciona del grupo que consiste en acrilatos, metacrilatos, acrilamidas que comprenden metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilonitrilo, acetato de vinilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, hidrocloreto de acrilato de 2-aminoetilo, acrilato de cetilo, metacrilato de cetilo, metacrilato de fenilo, N-isopropilacrilamida, acrilamida, N-t-butilacrilamida, estireno y ácido estirenosulfónico.
9. Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que el monómero de vinilo con insaturación múltiple se selecciona del grupo que consiste en diacrilatos, dimetacrilatos, tri o tetraacrilatos o metacrilatos que comprenden dimetacrilato de etilenglicol, trimetacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de pentaeritritol, tetrametacrilato de pentaeritritol, dimetacrilato de bisfenol A, dimetacrilato de glicerina, diacrilato de glicerina, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, triacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritritol o compuestos de divinilo aromáticos.
10. Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que el compuesto de divinilo aromático es divinilbenceno.

ES 2 311 125 T3

11. Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que, en el paso (a), el disolvente usado es disolvente aprótico polar.

12. Un procedimiento según la reivindicación 11, en el que el disolvente aprótico polar usado se selecciona del grupo que comprende N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, sulfóxido de dimetilo y agua.

13. Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que, en el paso (a), el iniciador de radicales libres usado es un iniciador térmico o un iniciador fotosensible.

14. Un procedimiento según la reivindicación 13, en el que el iniciador térmico se selecciona del grupo que comprende iniciadores azo, iniciadores de tipo peróxido e iniciadores de tipo redox.

15. Un procedimiento según la reivindicación 14, en el que el iniciador azo usado es azobisisobutironitrilo.

16. Un procedimiento según la reivindicación 14, en el que el iniciador de peróxido usado se selecciona de peróxido de benzoilo e hidroperóxido de t-butilo.

17. Un procedimiento según la reivindicación 14, en el que el iniciador redox usado es persulfato potásico y persulfato amónico.

18. Un procedimiento según la reivindicación 13, en el que el iniciador fotosensible se selecciona del grupo que comprende hidroperóxido de cumeno, benzoin-etil-éter, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, 1-hidroxyciclohexil-1-fenilcetona (Irgacure-184), bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina (Irgacure-819).

19. Un procedimiento de preparación de un polímero reticulado a partir de los copolímeros solubles de la reivindicación 1, comprendiendo dicho procedimiento los pasos de:

a. disolver copolímero soluble de la reivindicación 1 en un disolvente junto con un iniciador de radicales libres, y

b. calentar o irradiar la mezcla del paso (a) para obtener el polímero reticulado.

20. Un procedimiento según la reivindicación 19, en el que, en el paso (a), el iniciador de radicales libres usado es un iniciador térmico o un fotoiniciador.

21. Un procedimiento según la reivindicación 19, en el que el iniciador térmico se selecciona del grupo que comprende iniciadores azo e iniciadores de tipo peróxido.

22. Un procedimiento según la reivindicación 21, en el que el iniciador azo es azobisisobutironitrilo.

23. Un procedimiento según la reivindicación 21, en el que el iniciador de peróxido usado se selecciona de peróxido de benzoilo e hidroperóxido de t-butilo.

24. Un procedimiento según la reivindicación 19, en el que el fotoiniciador se selecciona del grupo que comprende hidroperóxido de cumeno, benzoin-etil-éter, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, 1-hidroxyciclohexil-1-fenilcetona (Irgacure-184), bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina.

25. Un procedimiento según la reivindicación 19, en el que, en el paso (b), la mezcla de reacción se calienta hasta una temperatura en el intervalo de 40 hasta 80°C bajo atmósfera inerte para obtener el polímero reticulado.