

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 976 857**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/64** (2006.01)

**C08G 18/73** (2006.01)

**C08G 18/76** (2006.01)

**C08G 18/72** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.04.2021 PCT/EP2021/058943**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.10.2021 WO21204803**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.04.2021 E 21715926 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2024 EP 4132989**

54 Título: **Poliuretanos termoplásticos derivados de monómeros de lignina**

30 Prioridad:

**07.04.2020 EP 20168400**

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

**09.08.2024**

73 Titular/es:

**VITO NV (100.0%)  
Boeretang 200  
2400 Mol, BE**

72 Inventor/es:

**ORTIZ, PABLO, URRACA y  
VENDAMME, RICHARD**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 976 857 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

Poliuretanos termoplásticos derivados de monómeros de lignina

5 Campo de la invención

En general, la presente invención se refiere a poliuretanos termoplásticos que contienen monómeros derivados de lignina, compuestos modelo de lignina o los productos de su respectiva funcionalización en su estructura. Más específicamente, este proceso se refiere al uso de 4-hidroxialquilfenoles y sus derivados como monómeros derivados de lignina o compuestos modelo de lignina. Estos pueden actuar como extensores de cadena o ser parte del polioli. Los poliuretanos termoplásticos pueden ser parcial o totalmente de origen biológico. Además, la invención se refiere a un método para preparar estos poliuretanos termoplásticos y a su uso.

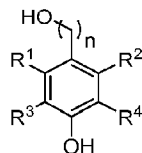
15 Antecedentes

Los poliuretanos son polímeros ampliamente usados para aplicaciones tales como revestimientos, artículos moldeados, espumas (rígidas y flexibles), sellantes y fibras sintéticas, entre otros. Los poliuretanos sintéticos actuales son el resultado de la reacción entre monómeros de isocianato di- o poliméricos y monómeros que contienen un grupo hidroxilo (dioles, trioles o polioles).

La lignina es el segundo biopolímero más grande del mundo, superado tan solo por la celulosa. Sin embargo, al contrario que este último, la lignina no está actualmente valorizada. Debido a su alto contenido en grupos hidroxilo (tanto alifáticos como aromáticos), se ha buscado como sustituto de los polioles en la síntesis de poliuretano (*Rev. Adv. Mat. Sci.* 2015, 40, 146-154). Sin embargo, las ligninas derivadas del aislamiento de celulosa, también conocidas como ligninas técnicas, tienen un peso molecular y una polidispersidad altos debido a la condensación que tiene lugar en las rigurosas condiciones de reacción del aislamiento de celulosa. Como resultado, este tipo de ligninas suelen dar lugar a polímeros de bajo rendimiento. La despolimerización o fraccionamiento de la lignina permite obtener oligómeros de bajo peso molecular, con un aumento de la funcionalidad hidroxilo, lo que da como resultado polímeros de poliuretano con propiedades mejoradas. Varios artículos científicos han demostrado este concepto (*Top Curr Chem*, 2018, 373: 32) y también existen patentes (WO2018205020A1). La lignina despolimerizada también se podría modificar químicamente antes de la síntesis del poliuretano, tal como se muestra en las patentes US20160145285A1 y US20170121458A1.

A pesar de las ventajas de la lignina despolimerizada con respecto a la lignina no despolimerizada, la mayoría de los protocolos de despolimerización todavía utilizan altas temperaturas y medios ácidos/básicos, lo que da como resultado bajos rendimientos de monómeros. De hecho, el uso de monómeros derivados de lignina para la síntesis de poliuretano es la situación ideal, ya que permite una estructura definida y la posibilidad de sustitución directa de monómeros derivados del petróleo. Se han usado algunos compuestos modelo de lignina en la síntesis de poliuretano, tales como el ácido ferúlico dimerizado (*Eur. Polym. J.* 2015, 63, 186-193) o el cresol dimerizado (*Green Chem.* 2015, 17, 4546-4551)

Recientemente, se han desarrollado nuevas tecnologías que permiten el aislamiento de monómeros a partir de lignina con buenos rendimientos y selectividad, basadas en condiciones suaves de fraccionamiento y/o despolimerización y estrategias para estabilizar los intermedios formados durante la despolimerización (*Chem. Rev.* 2018, 118, 614; *Chem. Soc. Rev.* 2018, 47, 852). Estos monómeros se pueden dividir en dos grandes categorías según el grupo terminal de la cadena alquílica: 4-alkilfenoles y 4-hidroxialquilfenoles. Esta patente se refiere al uso de 4-hidroxialquilfenoles (fórmula la) y sus derivados (fórmula lb) para la síntesis de poliuretano.



50 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente H o CH<sub>3</sub>  
R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan independientemente H u OCH<sub>3</sub>  
n = 0-3

Fórmula la

55 El uso de estos monómeros brinda una nueva posibilidad para la síntesis de poliuretano, ya que permite que la molécula de origen biológico sirva como sustituto del diol. El diol derivado de lignina se puede usar como extensor de cadena y/o como parte del polioli. Al usar monómeros derivados de lignina como dioles, se pueden producir poliuretanos termoplásticos (en adelante TPU) de origen biológico (o parcialmente de origen biológico). A diferencia de los poliuretanos convencionales, los TPU consisten normalmente en copolímeros de bloques lineales segmentados compuestos por segmentos duros y blandos alternados. Los segmentos duros son el resultado de la reacción entre diisocianatos con dioles de cadena corta, los denominados extensores de cadena en el campo, mientras que los

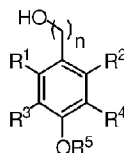
segmentos blandos están constituidos por los dioles de cadena larga, los denominados polioles en el campo. En esta patente, tanto las moléculas de 4-hidroxiálquilfenol derivadas de lignina como los compuestos modelo de 4-hidroxiálquilfenol derivados del petróleo de fórmula I, denominados ambos monómeros derivados de 4-hidroxiálquilfenol de lignina y representados por la fórmula I, se usan como dioles de cadena corta, es decir, como extensores de cadena para formar los TPU, o como parte de la fase blanda. Los TPU han de tener una cadena lineal y, por consiguiente, monómeros con dos grupos hidroxilo, es decir dioles, son necesarios. En consecuencia, el uso de la lignina en su forma macromolecular o de los oligómeros derivados de su despolimerización no son adecuados. Aunque se ha informado sobre el comportamiento termoplástico de un TPU formado a partir de lignina parcialmente acetilada (*Fibers and Polymers*, 2013, 14, 1082-1093), la lignina macromolecular no permite un control preciso sobre el índice de hidroxilo y, en consecuencia, sobre las propiedades del polímero formado.

Los TPU normalmente muestran una alta elasticidad combinada con una alta resistencia mecánica, propiedades de alto impacto, elevada resistencia a la abrasión, rendimiento a baja temperatura y resistencia al aceite y la grasa. Estas propiedades los hacen adecuados para una amplia gama de aplicaciones, tales como artículos deportivos, dispositivos médicos, dispositivos electrónicos móviles, protectores de teclado para portátiles, paneles de instrumentos para automóviles, ruedas giratorias, herramientas eléctricas, calzado, películas de rendimiento, cubierta para alambres y cables, aplicaciones de adhesivos y revestimientos textiles e impresión 3D. Los nuevos TPU, parcial o totalmente de origen biológico, se pueden usar para las aplicaciones enumeradas anteriormente.

No existe técnica anterior sobre el uso de estructuras de fórmula I para la síntesis de poliuretano, ni sobre la funcionalización de dichas estructuras para una posterior síntesis de poliuretano. Hay ejemplos de funcionalización de estructuras similares (4-hidroxiálquilfenoles), pero no con el objetivo de convertirlos en monómeros polimerizables. Hay algunos informes sobre la funcionalización del hidroxilo fenólico para anclar en él un hidroxilo alifático, por lo que se forma un diol bialifático. En la patente WO2015126862A1 hay un ejemplo de síntesis del 4-(3-hidroxiopropoxi)benzoetanol mediante reacción del 2-(4-hidroxifenil)etanol con carbonato de etileno o con 3-cloro-1-propanol. En el artículo científico *Synthesis* 2001, 382-388, se hace reaccionar 4-hidroxibencenometanol con 3-bromo-1-propanol para producir 4-(3-hidroxiopropoxi)benzenometanol. En el artículo científico *Appita* 1982, 3, 192-196, se hizo reaccionar 4-(3-hidroxiopropil)-2-metoxifenol con óxido de etileno para dar 3-(4-(2-hidroxietoxi)-3-metoxifenil)propan-1-ol.

De acuerdo con ello, un objeto de la presente invención es proporcionar el uso de monómeros derivados de 4-hidroxiálquilfenol de lignina como dioles en la síntesis de poliuretanos termoplásticos (TPU), en donde dichos monómeros derivados de 4-hidroxiálquilfenol de lignina se pueden representar mediante la fórmula I

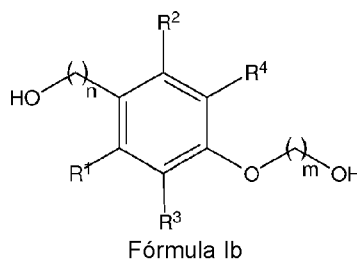
Fórmula I



R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente H o alquilo; en particular H o alquilo C<sub>1-6</sub>; más en particular H o CH<sub>3</sub>  
 R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan independientemente H u oxialquilo; en particular H u oxialquilo C<sub>1-6</sub>; más en particular H u OCH<sub>3</sub>  
 R<sup>5</sup> representa H o hidroxialquilo; en particular H o hidroxialquilo C<sub>1-12</sub>  
 n = 0-3

Sumario de la invención

La despolimerización de la lignina puede llevar a los monómeros de 4-hidroxiálquilfenol descritos en la fórmula Ia. Estos compuestos también se pueden sintetizar a partir de productos químicos derivados del petróleo. Los monómeros de 4-hidroxiálquilfenol se pueden funcionalizar para tener dos dioles alifáticos, produciendo los monómeros de 4-hidroxiálquilfenol funcionalizados (fórmula Ib). Se pueden usar los 4-hidroxiálquilfenoles (fórmula Ia anterior) o el producto de su derivatización (fórmula Ib) como dioles de cadena corta (denominados también extensores de cadena) o como parte de la mezcla de polioles en la síntesis de TPU.



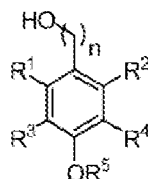
En donde;

- 5 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente H o alquilo; en particular H o alquilo C<sub>1-6</sub>; más en particular H o CH<sub>3</sub>;  
 R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan independientemente H u oxialquilo; en particular H u oxialquilo C<sub>1-6</sub>; más en particular H u  
 OCH<sub>3</sub>;  
 n = 0-3;  
 m = 1-12

10 Los monómeros derivados de lignina o los productos de su funcionalización, comúnmente definidos como en la fórmula  
 I, son uno de los componentes de la mezcla de reacción que también incluye un diisocianato y un diol de cadena larga  
 (denominado también poliol). Si los monómeros derivados de lignina se usan como extensores de cadena, la  
 15 composición también puede incluir un extensor de cadena adicional. Opcionalmente, se añaden uno o más  
 catalizadores. Variando el tipo y la proporción de los diferentes reactivos se puede obtener un ajuste fino de las  
 propiedades químicas y físicas del TPU. El método para sintetizar el TPU se puede realizar utilizando equipos de  
 procesamiento, catalizadores y procesos convencionales. En este proceso, los diferentes componentes pueden ser  
 de origen biológico.

20 Las técnicas de polimerización útiles para preparar los TPU de esta invención incluyen métodos convencionales, tales  
 como extrusión reactiva, proceso discontinuo, polimerización en solución, moldeo por inyección reactiva y  
 polimerización por colada. El TPU de origen biológico (o parcialmente de origen biológico) puede servir como sustituto  
 del TPU derivado del petróleo.

25 En un primer aspecto, la presente invención proporciona el uso de monómeros derivados de lignina, compuestos  
 modelo de lignina o los productos de su respectiva funcionalización de acuerdo con la fórmula I, en la síntesis de un  
 poliuretano termoplástico (TPU); en donde



Fórmula I

- 30 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente H o alquilo; en particular H o alquilo C<sub>1-6</sub>; más en particular H o CH<sub>3</sub>  
 R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan independientemente H u oxialquilo; en particular H u oxialquilo C<sub>1-6</sub>; más en particular H u  
 OCH<sub>3</sub>  
 R<sup>5</sup> representa H o hidroxialquilo; en particular H o hidroxialquilo C<sub>1-12</sub>  
 n = 0-3

35 En otro aspecto, la presente invención proporciona el poliuretano termoplástico (TPU) obtenido de estos, es decir, que  
 comprende monómeros derivados de lignina, compuestos modelo de lignina o los productos de su respectiva  
 funcionalización de acuerdo con la fórmula I.

40 La síntesis del poliuretano termoplástico (TPU) de acuerdo con la invención comprende al menos el producto de  
 reacción de (a) una composición de isocianato; (b) monómeros derivados de lignina, compuestos modelo de lignina o  
 los productos de su respectiva funcionalización de acuerdo con una cualquiera de las fórmulas I, Ia, o Ib y (c) una  
 composición de poliol. En esta reacción los monómeros derivados de lignina, compuestos modelo de lignina o los  
 45 productos de su respectiva funcionalización de acuerdo con una cualquiera de las fórmulas I, Ia, o Ib, funcionan como  
 extensores de cadena. En una realización, no se usan otros extensores de cadena. En otra realización, se usan  
 extensores de cadena adicionales.

50 En el proceso de despolimerización de la lignina, polioles que comprenden los monómeros derivados de lignina,  
 compuestos modelo de lignina o los productos de su respectiva funcionalización de acuerdo con una cualquiera de las  
 fórmulas I, Ia, o Ib, podrían obtenerse igualmente. En la síntesis del poliuretano termoplástico (TPU) de acuerdo con  
 la invención, tales polioles se podrían usar como uno de los reactivos, por tanto, en una realización el TPU de acuerdo  
 con la invención es el producto de reacción de (a) un isocianato; (b) una composición de poliol que contiene  
 55 monómeros derivados de lignina, compuestos modelo de lignina o los productos de su respectiva funcionalización de  
 acuerdo con una cualquiera de las fórmulas I, Ia, o Ib como unidad de repetición; (c) un extensor de cadena. Dichos  
 polioles se pueden usar aislados o combinados con otros polioles. Así, en una realización adicional, el TPU es el  
 producto de reacción de (a) un isocianato; (b) una mezcla de polioles, en la que al menos uno de los polioles contiene  
 monómeros derivados de lignina, compuestos modelo de lignina o los productos de su respectiva funcionalización de  
 acuerdo con una cualquiera de las fórmulas I, Ia, o Ib como unidad de repetición; (c) un extensor de cadena.

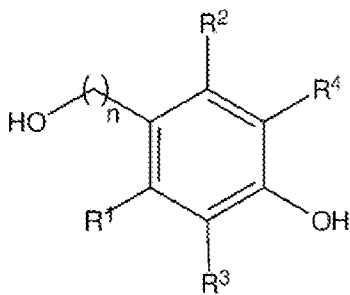
60 En cuanto al poliol, también el extensor de cadena podría ser monómeros derivados de lignina, compuestos modelo

de lignina o los productos de su respectiva funcionalización de acuerdo con una cualquiera de las fórmulas I, la, o Ib, o una combinación con otros extensores de cadena. En una realización, el poliuretano termoplástico (TPU) de acuerdo con la invención comprende el producto de reacción de (a) un isocianato; (b) una mezcla de polioles, en la que al menos uno de los polioles contiene monómeros derivados de lignina, compuestos modelo de lignina o los productos de su respectiva funcionalización de acuerdo con una cualquiera de las fórmulas I, la, o Ib como unidad de repetición; (c) monómeros derivados de lignina, compuestos modelo de lignina o los productos de su respectiva funcionalización de acuerdo con una cualquiera de las fórmulas I, la, o Ib que actúan como extensores de cadena; opcionalmente en combinación con un extensor de cadena adicional.

En la síntesis del poliuretano termoplástico (TPU) de acuerdo con la invención, la composición de isocianato comprende preferentemente un diisocianato aromático, un diisocianato alifático, un diisocianato cicloalifático o una mezcla de cualquiera de ellos.

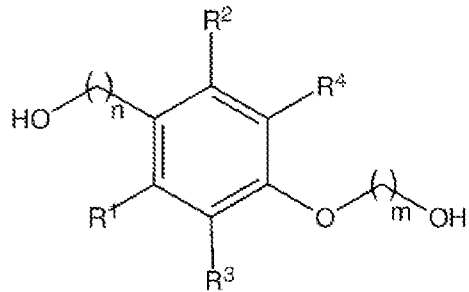
En una realización particular de acuerdo con la invención, los monómeros derivados de lignina, los compuestos modelo de lignina o el producto de su respectiva funcionalización utilizados en la síntesis de los TPU de acuerdo con la invención comprenden las siguientes estructuras

Monómero derivado de lignina



Fórmula Ia

Monómero derivado de lignina funcionalizado



Fórmula Ib

En donde;

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente H o alquilo; en particular H o alquilo C<sub>1-6</sub>; más en particular H o CH<sub>3</sub>;  
 R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan independientemente H u oxialquilo; en particular H u oxialquilo C<sub>1-6</sub>; más en particular H u OCH<sub>3</sub>;  
 n = 0-3;  
 m = 1-12

En una realización particular, los monómeros derivados de lignina o los productos de su funcionalización tal como se definen en las diferentes realizaciones anteriores del presente documento, están presentes como un extracto de lignina despolimerizada que comprende al menos un 80 % en peso de monómeros derivados de lignina de fórmula I, la o Ib; más en particular como un extracto de lignina despolimerizada que comprende al menos un 80 % en peso; aún más en particular al menos un 90 % en peso de monómeros derivados de lignina de fórmula III.

En una realización particular, la composición de polirol usada en la síntesis de los TPU de acuerdo con la invención comprende un poliéter polirol, poliéster polirol, poliacrilato polirol, policarbonato polirol, polisiloxano polirol o mezclas de estos, con un peso molecular de 200 a 8000.

Tal como se ha mencionado anteriormente, la composición de polirol podría estar basada o comprender monómeros derivados de lignina, compuestos modelo de lignina o los productos de su respectiva funcionalización de acuerdo con la fórmula I, la o Ib como unidad de repetición. Así, en una realización, la composición de polirol comprende monómeros derivados de lignina, compuestos modelo de lignina o los productos de su respectiva funcionalización de acuerdo con una cualquiera de las fórmulas I, la, o Ib como unidad de repetición, comprendiendo opcionalmente además poliéter polirol, poliéster polirol, poliacrilato polirol, policarbonato polirol, polisiloxano polirol o mezclas de estos, con un peso molecular de 200 a 8000.

Los monómeros derivados de lignina o los productos de su funcionalización tal como se definen en las diferentes realizaciones del presente documento, actúan como extensores de cadena en la síntesis de los TPU de acuerdo con la invención, opcionalmente en combinación con extensores de cadena adicionales. En una realización particular, la composición del extensor de cadena adicional comprende dioles, diaminas y combinaciones de estos con de 2 a 12 átomos de carbono.

Basándose en materiales a base de lignina, uno, varios o todos los componentes en los TPU de acuerdo con la

invención podrían ser o son de origen biológico. Los equivalentes de diisocianato con respecto a los componentes que contienen hidrógeno activo están normalmente en intervalos de 0,3 a 2. La relación molar del componente de polioliol con respecto a los extensores de cadena totales (monómeros derivados de lignina + extensores de cadena adicionales) normalmente varía de 99:1 a 1:99. En una realización, la relación molar de monómero derivado de lignina (funcionalizado) con respecto al extensor de cadena adicional varía de 99:1 a 1:99.

Los TPU descritos en el presente documento se podrían obtener mediante extrusión reactiva, proceso discontinuo, polimerización en solución, moldeo por inyección de reacción y polimerización por colada; y se pueden usar en diferentes aplicaciones, principalmente como sustitutos de los poliuretanos termoplásticos derivado del petróleo.

En una realización adicional, la presente invención proporciona un extracto de aceite de lignina despolimerizada que comprende al menos un 80 % en peso; en particular al menos un 90 % en peso de monómeros de acuerdo con la fórmula III; así como el uso de dichos extractos o del monómero o monómeros definidos en el presente documento, es decir, el compuesto de fórmula (I), la, o lb, en la síntesis de poliuretanos termoplásticos.

Descripción detallada de la invención

El TPU de la presente invención incluye en su composición monómeros derivados de lignina, compuestos modelo de lignina o los productos de su respectiva funcionalización. Tal como ya se ha mencionado anteriormente en el presente documento, en esta invención, los monómeros derivados de lignina, compuestos modelo de lignina o los productos de su respectiva funcionalización, representados generalmente por la fórmula I y denominados monómeros derivados de 4-hidroxiálquilfenol de lignina, se usan como dioles de cadena corta (denominados también extensores de cadena) o como parte de la mezcla de polioles, en la síntesis de TPU.

En una primera realización, el TPU de la presente invención incluye el producto de reacción de (a) un isocianato; (b) monómeros derivados de 4-hidroxiálquilfenol de lignina tal como se definen en una cualquiera de las fórmulas I, la o lb; y (c) un diol de cadena larga opcional (diol polimérico, denominado también polioliol en el campo).

Además de los monómeros derivados de lignina, también se podrían usar otros extensores de cadena en la síntesis de los TPU. Así, en una segunda realización, el TPU de la presente invención incluye el producto de reacción de (a) un isocianato; (b) monómeros derivados de 4-hidroxiálquilfenol de lignina tal como se definen en una cualquiera de las fórmulas I, la, o lb; (c) un diol de cadena larga (diol polimérico, denominado también polioliol en el campo); y (d) un extensor de cadena adicional.

En una tercera realización, el TPU de la presente invención incluye el producto de reacción de (a) un isocianato; (b) un diol de cadena larga (diol polimérico, denominado también polioliol en el campo) que contiene monómeros derivados de 4-hidroxiálquilfenol de lignina tal como se definen en una cualquiera de las fórmulas I, la, o lb como unidad de repetición; y (c) un extensor de cadena.

En una cuarta realización, el TPU de la presente invención incluye el producto de reacción de (a) un isocianato; (b) una mezcla de dioles de cadena larga (dioles poliméricos, denominados también polioles en el campo) de los cuales al menos uno contiene monómeros derivados de 4-hidroxiálquilfenol de lignina tal como se definen en la fórmula I como unidad de repetición; y (c) un extensor de cadena.

En una quinta realización, el TPU de la presente invención incluye el producto de reacción de (a) un isocianato; (b) una mezcla de dioles de cadena larga (dioles poliméricos, denominados también polioles en el campo) de los cuales al menos uno contiene monómeros derivados de 4-hidroxiálquilfenol de lignina tal como se definen en la fórmula I como unidad de repetición; y (c) monómeros derivados de 4-hidroxiálquilfenol de lignina tal como se definen en una cualquiera de las fórmulas I, la, o lb que actúan como extensores de cadena.

En cada una de las realizaciones anteriores, los monómeros derivados de 4-hidroxiálquilfenol de lignina pueden ser 4-hidroxiálquilfenoles (fórmula Ia); sus derivados (fórmula Ib) o incluso combinaciones de estos. En una realización particular, los monómeros derivados de 4-hidroxiálquilfenol de lignina usados en la síntesis de los TPU pueden ser 4-hidroxiálquilfenoles de acuerdo con la fórmula Ia; o un derivado de acuerdo con la fórmula Ib.

En cada una de las realizaciones anteriores, variando el tipo y la proporción de los diferentes reactivos se puede obtener un ajuste fino de las propiedades químicas y físicas del TPU. El método para sintetizar el TPU se puede realizar utilizando equipos de procesamiento, catalizadores y procesos convencionales. En este proceso, los diferentes componentes pueden ser de origen biológico.

#### Composición de diisocianato

En una realización, el isocianato adecuado para sintetizar el TPU es cualquiera de los isocianatos previamente divulgados como adecuados en la preparación del TPU, e incluyen diisocianatos alifáticos, aromáticos y cicloalifáticos, y mezclas de estos.

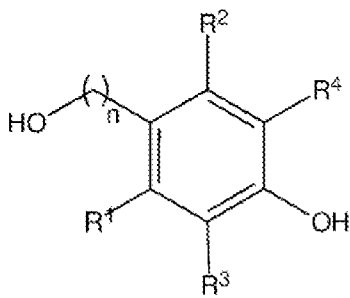
Diisocianatos ilustrativos incluyen, pero sin limitación, metilenobis(isocianato de fenilo), incluido el isómero 4,4', el isómero 2,4' y sus mezclas; diisocianato de 2,4-tolueno y 2,6-tolueno y mezclas de estos; diisocianatos de *m*-fenileno y *p*-fenileno; diisocianatos de clorofenileno; diisocianato de *a,a'*-xilileno; diisocianato de *o*-tolidina; diisocianato de 1,5-naftaleno; 1,6-diisocianato de hexametileno; 1,5-diisocianato de pentametileno; diisocianato de 1,4-butano; diisocianato de isoforona; metilenobis(isocianato de ciclohexilo), incluido el isómero 4,4', el isómero 2,4' y sus mezclas; diisocianatos de ciclohexileno (1,2-, 1,3-, o 1,4- y mezclas de estos. También se incluyen las formas modificadas del metilenobis(isocianato de fenilo) que les permiten ser líquidos estables a temperatura ambiente. Se pueden usar también dímeros y trímeros de los diisocianatos anteriores en la síntesis de TPU.

Más preferentemente, los diisocianatos se seleccionan entre metilenobis(isocianato de fenilo) incluido el isómero 4,4', el isómero 2,4' y sus mezclas; diisocianato de 2,4-tolueno y 2,6-tolueno y mezclas de estos; 1,6-diisocianato de hexametileno; 1,5-diisocianato de pentametileno; metilenobis(isocianato de ciclohexilo), incluido el isómero 4,4', el isómero 2,4' y sus mezclas.

Los monómeros derivados de lignina

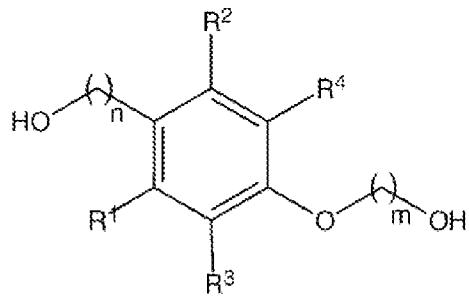
En una realización, los monómeros derivados de lignina de fórmula la y/o los productos de su funcionalización (fórmula lb), se usan como extensores de cadena en la síntesis de TPU. En una realización particular, los monómeros derivados de lignina son los definidos en la fórmula III y los monómeros derivados de lignina funcionalizados son los definidos en la fórmula IV

Monómero derivado de lignina



Fórmula III

Monómero derivado de lignina funcionalizado



Fórmula IV

En donde;

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente H o CH<sub>3</sub>; R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan independientemente H o OCH<sub>3</sub>; n = 0-3; y m = 1-12

En una realización, los monómeros derivados de lignina tal como se definen en una cualquiera de las fórmulas I, la o Ib se usan como tales en la síntesis de TPU. La composición de monómeros en la lignina despolimerizada dependerá del tipo de lignocelulosa que se seleccione como material de partida y de las condiciones y reacciones de despolimerización. Algunos tipos de métodos de despolimerización, métodos catalíticos especialmente reductores, permiten el aislamiento de 4-hidroxilalquilfenoles tal como se definen en las fórmulas I, la o Ib con buenos rendimientos.

Normalmente, sin embargo, los 4-hidroxilalquilfenoles tal como se definen en las fórmulas I, la o III se obtienen como una mezcla de monómeros (variación en las posiciones R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>) en donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno independientemente H o CH<sub>3</sub> y R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son cada uno independientemente H u OCH<sub>3</sub>. Los monómeros de 4-hidroxilalquilfenoles más frecuentes son aquellos de acuerdo con la fórmula la en donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> = H; R<sup>3</sup> = OCH<sub>3</sub>; R<sup>4</sup> = H u OCH<sub>3</sub>; n = 3. Estas mezclas de monómeros se pueden usar en el protocolo descrito.

Sin embargo, la despolimerización de la lignina no produce únicamente este tipo de monómeros, a saber, 4-hidroxilalquilfenoles, sino también otros monómeros tales como 4-alquilfenoles (R = CH<sub>3</sub>) y moléculas de mayor peso molecular (dímeros, oligómeros). Los 4-hidroxilalquilfenoles se pueden separar de los 4-alquilfenoles por medios químicos o físicos, aunque es posible que queden algunos 4-alquilfenoles en la mezcla de monómeros. Por otro lado, si hay monómeros u oligómeros trifuncionales en la mezcla, estos pueden actuar como elementos de ramificación, dando lugar a un polímero ramificado o parcialmente reticulado. Cuando se utiliza la mezcla de monómeros enriquecida en 4-hidroxilalquilfenoles como extensor de cadena, se puede obtener un material termoplástico reduciendo la proporción del polioli con respecto al diisocianato por debajo de 1. Además de los monómeros derivados de lignina, se pueden usar compuestos modelo de lignina. Los compuestos modelo de lignina son compuestos derivados del petróleo cuya estructura reproduce las moléculas derivadas de la lignina. Así, aunque su origen es diferente, su estructura molecular, y por tanto las propiedades del polímero resultante, son iguales. En consecuencia, en esta patente, estos se incluyen en la expresión "monómeros derivados de lignina".

En una realización, los monómeros derivados de lignina se funcionalizan para obtener un diol dialifático (fórmulas Ib). Esta reacción se puede llevar a cabo con diferentes productos químicos, tales como, pero sin limitación, éteres cíclicos tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano o 5-metil-tetrahidrofurano; carbonatos cíclicos tales como carbonato de etileno y carbonato de propileno; haloalcoholes tales como 2-cloroetanol, 2-yodoetanol, 3-cloro-1-propanol, 3-bromo-1-propanol y 4-clorobutanol, 5-bromo-1-pentanol, 6-clorohexanol, 8-cloro-1-octanol, 10-cloro-1-decanol.

La funcionalización selectiva del grupo hidroxilo fenólico se puede lograr de diferentes maneras. Una opción es usar una base que desprotona el hidroxilo fenólico pero no el hidroxilo alifático. Ejemplos de bases comunes que cumplen con este criterio incluyen, pero sin limitación: amoníaco, hidróxidos metálicos  $M(OH)_x$ , preferentemente hidróxidos de metales alcalinos (tales como NaOH o KOH); sales carbonato de fórmula  $M_x(CO_3)_y$  (tales como  $Na_2CO_3$  o  $K_2CO_3$ ).

En una realización, los monómeros derivados de lignina y los monómeros derivados de lignina funcionalizados se podrían transformar en aminoalcoholes o diaminas. Estos también se pueden usar en la síntesis de TPU.

#### El diol de cadena corta (extensor de cadena)

En algunas realizaciones, los monómeros derivados de lignina actúan como extensores de cadena. En otras realizaciones, se usa un diol de cadena corta convencional (extensor de cadena). En otras realizaciones, hay dos extensores de cadena, uno convencional y uno que es los monómeros derivados de lignina. En este último caso, la relación molar de los monómeros derivados de 4-hidroxialquilfenol de lignina con respecto al extensor de cadena adicional podría estar entre 99:1 y 1:99, preferentemente entre 90:10 y 10:90, lo más preferentemente entre 80:20 y 20:80. Los extensores de cadena adicionales comprenden dioles, diaminas y combinaciones de estos con de 2 a 12 átomos de carbono.

Extensores de cadena ilustrativos incluyen, pero sin limitación, etilenglicol; dietilenglicol; propilenglicol; dipropilenglicol; 1,4-butanodiol; 1,6-hexanodiol; 1,3-butanodiol; 1,5-pentanodiol; neopentilglicol; 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol; 1,4-ciclohexanodimetanol; hexametilenglicol; heptanodiol; nonanodiol; dodecanodiol; bencenodimetanol (1,2-; 1,3-; o 1,4- y mezclas de estos); bis(2-hidroxietoxi)benceno (1,2-; 1,3-; o 1,4- y mezclas de estos); etilendiamina; butanodiamina; 1,2-propilendiamina; 1,6-hexametilendiamina; piperazina; etanolamina; N-metil-dietanolamina; N-etildietanolamina; N-fenilpropanolamina y mezclas de estas.

#### El diol de cadena larga (poliol)

En algunas realizaciones, el componente diol de cadena larga (denominado también poliol) adecuado para sintetizar el TPU podría ser cualquiera de las categorías de poliéter polioles, poliéster polioles, poliacrilato polioles, policarbonato polioles o polisiloxano polioles o mezclas de estos con un peso molecular preferentemente de 200 a 8000, más preferentemente de 300 a 4000 y lo más preferentemente de 400 a 2000.

En una realización, el poliol puede comprender un poliéter poliol. Los poliéter polioles adecuados pueden incluir poliéter polioles derivados de un diol o poliol que se ha hecho reaccionar con un éter que comprende un óxido de alquileo, normalmente óxido de etileno u óxido de propileno o mezclas de estos. Poliéter polioles ilustrativos incluyen, pero sin limitación, poli(etilenglicol); poli(propilenglicol); poli(tetrametilen éter glicol), también conocido como politetrahidrofurano. Poliéter polioles adecuados también incluyen polieteraminas, especialmente diaminas y aductos de poliamida tales como el producto de reacción de etilendiamina y óxido de propileno. También se podrían usar en la invención copoliésteres de la reacción del tetrahidrofurano y el óxido de etileno o el óxido de propileno. La composición de poliéter podría incluir una mezcla de poliésteres.

En una realización, el poliol podría comprender un poliéster poliol. Los poliéster polioles se producen mediante una reacción de esterificación de uno o más glicoles con uno o más ácidos o anhídridos dicarboxílicos; o mediante una reacción de transesterificación de uno o más glicoles con ésteres de ácidos dicarboxílicos. Los ácidos dicarboxílicos del poliéster deseado pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o combinaciones de estos. Ejemplos ilustrativos de ácidos carboxílicos incluyen, pero sin limitación: succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, dodecanodioico, isoftálico, tereftálico, ciclohexano dicarboxílico y mezclas de estos. También pueden usarse anhídridos de los ácidos dicarboxílicos anteriores tales como anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico y mezclas de estos. Los glicoles que se hacen reaccionar para formar un intermedio de poliéster deseable pueden ser alifáticos, aromáticos o combinaciones de estos, incluyendo cualquiera de los glicoles descritos anteriormente en la sección de extensores de cadena. Ejemplos ilustrativos incluyen etilenglicol; 1,2-propanodiol; 1,3-propanodiol; 1,3-butanodiol; 1,4-butanodiol; 1,5-pentanodiol; 1,6-hexanodiol; neopentilglicol; 1,4-ciclohexanodimetanol; decametilenglicol; dodecametilenglicol y mezclas de estos.

En una realización, el poliol podría comprender poliacrilato polioles.

En una realización, el poliol podría comprender un policarbonato poliol. Los policarbonato polioles se pueden producir haciendo reaccionar dioles, tales como propilenglicol, 1,4-butanodiol o 1,6-hexanodiol o mezclas de ellos con

carbonatos de diarilo.

5 En una realización, el polioliol podría comprender polisiloxano polioliol. Los polisiloxano polioliol se pueden producir mediante la reacción de deshidrogenación entre un hidruro de polisiloxano y un alcohol polihídrico alifático o un alcohol de polioxiálquileno. Ejemplos ilustrativos incluyen poli(dimetilsiloxano) terminado en alfa-omega-hidroxi-propilo; poli(dimetilsiloxano) terminado en alfa-omega-amino-propilo; copolímeros de materiales de poli(dimetilsiloxano) con un poli(óxido de alquileno).

10 En una realización, el polioliol de cualquiera de las categorías enumeradas anteriormente (poliéter polioliol, poliéster polioliol, poliacrilato polioliol, policarbonato polioliol o polisiloxano polioliol) comprende monómeros derivados de 4-hidroxiálquifenol de lignina tal como se definen en la fórmula I como al menos una de las unidades de repetición. Los polioliol que contienen monómeros derivados de lignina se podrían sintetizar de acuerdo con cualquiera de los métodos utilizados para transformar dioles en polioliol.

15 En una realización, el polioliol es una mezcla de polioliol de cualquiera de las categorías enumeradas anteriormente (poliéter polioliol, poliéster polioliol, poliacrilato polioliol, policarbonato polioliol o polisiloxano polioliol) donde al menos uno de ellos comprende monómeros derivados de 4-hidroxiálquifenol de lignina tal como se definen en la fórmula I como al menos una de las unidades de repetición.

20 Formulación de TPU

25 La relación del equivalente total del diisocianato total con respecto al equivalente total de los componentes que contienen hidrógeno activo (los monómeros derivados de lignina que actúan como diol de cadena corta, el opcional diol de cadena corta adicional (extensor de cadena) y el diol de cadena larga (polioliol)) varía de 0,3 a 2, más preferentemente de 0,5 to 1,5 y lo más preferentemente de 0,7 a 1,2. Cuando se usan mezclas derivadas de lignina enriquecidas en 4-hidroxiálquifenoles que contienen moléculas (dímeros, oligómeros) con funcionalidad > 2, se usa una proporción de diisocianato con respecto a los grupos reactivos con isocianato inferior a 1. Las relaciones molares del polioliol con respecto a los dioles de cadena corta totales (monómeros derivados de lignina más extensores de cadena opcionales) podrían variar preferentemente de 99:1 a 1:99, más preferentemente de 90:10 a 10:90 y lo más preferentemente de 80:20 a 20:80. Cuanto mayor sea la proporción de dioles de cadena corta, más duro será el TPU resultante.

35 No son obligatorios los catalizadores que aceleran la reacción entre los grupos isocianato y los grupos reactivos con isocianato (hidroxilo o amina), aunque se podrían usar. Se pueden usar dos tipos de catalizadores de forma independiente. Aminas terciarias, tales como, pero sin limitación, trietilamina; trietilendiamina; dimetilciclohexilamina; N-metilmorfolina; N-etilmorfolina; N,N,N',N'-tetrametiletildiamina; N,N,N',N'-tetraetiletildiamina; N,N-dimetiletanolamina; N,N-dietiletanolamina; N,N'-dimetilpiperazina; N,N,N',N'-tetrametilguanidina; N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina; 2-(dimetilaminoetoxi)etanol diazabicyclo[2.2.2]octano y mezclas de estos. Compuestos organometálicos, tales como, pero sin limitación, octoato estannoso; oleato estannoso; octoato de plomo; dioctoato de dibutilestaño; diluarato de dibutilestaño; diacetato de dibutilestaño; acetilacetato de hierro(III); acetil acetato de magnesio; neodecanoato de bismuto y mezclas de estos. La cantidad de catalizador usado está generalmente dentro del intervalo del 0,0001 al 1,0 por ciento en peso, basado en el peso total de los reactivos.

45 Además de los catalizadores, también se puede añadir auxiliares y aditivos habituales a los componentes, a la mezcla de reacción o después de preparar el TPU. Ejemplos de estos incluyen, pero sin limitación, retardantes de llama, antioxidantes, agentes de nucleación, estabilizadores frente a la hidrólisis, la luz, el calor, la oxidación o la decoloración, sustancias tensioactivas, lubricantes y agentes desmoldantes, colorantes y pigmentos, inhibidores, agentes antimicrobianos, modificadores de impacto, modificadores reológicos, absorbentes de UV, cargas inorgánicas y/u orgánicas, materiales de refuerzo y plastificantes. Opcionalmente se pueden añadir reguladores de cadena. Estos compuestos tienen solamente un grupo funcional reactivo frente a los isocianatos.

50 Las técnicas de polimerización útiles para preparar los TPU de esta invención incluyen métodos convencionales, tales como extrusión reactiva, proceso discontinuo, polimerización en solución, moldeo por inyección reactiva y polimerización por colada.

55 El TPU de origen biológico (o parcialmente de origen biológico) puede servir como sustituto del TPU derivado del petróleo, por ejemplo, pero sin limitación, en artículos deportivos, dispositivos médicos, dispositivos electrónicos móviles, protectores de teclado para portátiles, paneles de instrumentos para automóviles, ruedas giratorias, herramientas eléctricas, calzado, películas de rendimiento, cubierta para alambres y cables, aplicaciones de adhesivos y revestimientos textiles e impresión 3D.

**Ejemplos**

Monómeros derivados de lignina

65 Los monómeros derivados de lignina se pueden extraer de la lignina o se pueden sintetizar a partir de productos

químicos derivados del petróleo. La extracción del 4-(3-hidroxiopropil)-2-metoxifenol (alcohol dihidroconiferílico, DCA) o el 4-(3-hidroxiopropil)-2,6-dimetoxifenol (alcohol dihidrosinapílico, DSA) se podría realizar de acuerdo con el siguiente método:

5 El DCA y/o el DSA se pueden extraer del aceite de lignina despolimerizada que contiene estos compuestos, siguiendo un protocolo de extracción.

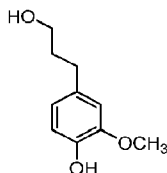
10 En una realización, el DCA y/o el DSA del aceite de lignina despolimerizada se extraen con agua. El aceite de lignina se mezcla con agua en una proporción en masa preferentemente de 1:1 a 1:100 gramos por ml, más preferentemente de 1:2 a 1:50, lo más preferentemente de 1:5 a 1:20. La mezcla de lignina en agua se puede calentar hasta el punto de ebullición del agua, y se mantiene en agitación durante un tiempo determinado de entre 5 min y 72 h, preferentemente entre 10 min y 48 h, lo más preferentemente entre 20 min y 24 h. Después del tiempo correspondiente, la mezcla se deja enfriar y sedimentar, y la capa de agua se recoge y se filtra. La lignina restante se podría someter de nuevo a otra extracción. Se pueden realizar varios ciclos de extracción para aumentar el rendimiento del monómero extraído. Las capas de agua combinadas se mezclan y se elimina el agua, lo que da lugar a una mezcla altamente enriquecida en DCA y/o DSA, junto con algunos dímeros de DCA y/o DSA. De manera alternativa, se puede realizar la extracción del DCA de la fase acuosa usando un disolvente orgánico y concentrar este después. La mezcla se puede purificar adicionalmente mediante cromatografía en columna o mediante cristalización.

20 En otra realización, el aceite de lignina despolimerizada se podría fraccionar en primer lugar usando un disolvente orgánico en el que el DCA y/o el DSA sean solubles, tal como, pero sin limitación, éter dietílico, acetato de etilo, metanol, etanol, tetrahidrofurano, dioxano, diclorometano, acetona, etil metil cetona. Los disolventes apolares tales como hexanos y tolueno no son adecuados. El fraccionamiento implica agitar una cantidad de lignina en un volumen de disolvente, preferentemente en una proporción de 1:1 a 1:100 gramos por ml, más preferentemente de 1:2 a 1:50, lo más preferentemente de 1:5 a 1:20. La mezcla de lignina en el disolvente se puede calentar hasta el punto de ebullición del disolvente. El tiempo de agitación es de entre 10 min y 72 h, preferentemente entre 1 h y 48 h, lo más preferentemente entre 2 h y 24 h. La fracción soluble se recoge después de la filtración y se elimina el disolvente. Fraccionamientos secuenciales, usando diferentes disolventes, son posibles. La lignina fraccionada con un disolvente se enriquecerá en DCA y/o DSA en comparación con el aceite de lignina inicial. Esta fracción se fracciona después con agua. El aceite de lignina se mezcla con agua en una proporción en masa preferentemente de 1:1 a 1:100 gramos por ml, más preferentemente de 1:2 a 1:50, lo más preferentemente de 1:5 a 1:20. La mezcla de lignina en agua se puede calentar hasta el punto de ebullición del agua, y se mantiene en agitación durante un tiempo determinado de entre 5 min y 72 h, preferentemente entre 10 min y 48 h, lo más preferentemente entre 20 min y 24 h. Después del tiempo correspondiente, la mezcla se deja enfriar y sedimentar, y la capa de agua se recoge y se filtra. La lignina restante se podría someter de nuevo a otra extracción. Se pueden realizar varios ciclos de extracción para aumentar el rendimiento del monómero extraído. Las capas de agua combinadas se mezclan y se elimina el agua, lo que da lugar a una mezcla altamente enriquecida en DCA y/o DSA, junto con algunos dímeros de DCA y/o DSA (Figura 1 - RMN 1H de una mezcla altamente enriquecida en DCA extraído de lignina). De manera alternativa, se puede realizar la extracción del DCA y/o el DSA de la fase acuosa usando un disolvente orgánico y concentrar este después. El material se puede purificar adicionalmente mediante cromatografía en columna, destilación o cristalización (Figura 2 - RMN 1H de DCA puro extraído de lignina).

45 El DCA y el DSA también se pueden sintetizar a partir de productos químicos derivados del petróleo (Ejemplos 1 y 2, respectivamente)

Ejemplo 1

4-(3-hidroxiopropil)-2-metoxifenol, alcohol dihidroconiferílico (DCA)



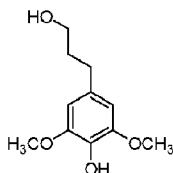
50 Siguiendo un procedimiento de la bibliografía modificado (*Can. J. Chem.* 1971, 49, 3394-3395) en atmósfera anhidra se disolvió eugenol (18,9 ml, 122,0 mmol) en THF anhidro. La mezcla se enfrió hasta 0 °C, seguido de la adición gota a gota de complejo de borano y sulfuro de dimetilo (15 ml, 158,2 mmol) durante 20 minutos. Después de la agitación durante una hora a 0 °C, la mezcla de reacción se inactivó cuidadosamente usando agua (40 ml). Se añadió una solución acuosa de hidróxido de sodio (3 M, 48 ml) y la mezcla de reacción se enfrió de nuevo a 0 °C. Se añadió cuidadosamente una solución acuosa de peróxido de hidrógeno (30 %, 28 ml), se dejó calentar la solución hasta temperatura ambiente y se dejó en agitación durante 1,5 horas. A continuación, la mezcla se vertió en un vaso de precipitados y se añadió éter dietílico provocando la precipitación de la sal. Las dos capas se decantaron en un embudo de separación y se realizaron extracciones usando éter dietílico. Después de dos extracciones, la solución acuosa se acidificó usando ácido clorhídrico, seguido de dos extracciones más usando éter dietílico. Todas las capas orgánicas

se combinaron y se lavaron usando salmuera. El disolvente se secó usando sulfato de magnesio, se filtró y se eliminó al vacío. El producto bruto obtenido se purificó mediante recrystalización en una mezcla de cloroformo/disulfuro de carbono. Se obtuvieron cristales incoloros con un rendimiento del 73 %. RMN <sup>1</sup>H (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 6,83 (d, *J* = 7,9 Hz, 1H), 6,72-6,67 (m, 2H), 3,87 (s, 3H), 3,68 (t, *J* = 6,4 Hz, 2H), 2,64 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H), 1,91-1,83 (m, 2H).

5

## Ejemplo 2

4-(3-hidroxiopropil)-2,6-dimetoxifenol, alcohol dihidrosináplico (DSA)



10

En atmósfera anhidra, se disolvió ácido dihidrosinápico (8 gramos, 35 mmol) en THF anhidro y se enfrió a 0 °C. Se añadió en porciones hidruro de litio y aluminio (3,00 gramos, 79 mmol) durante 1 hora. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante una noche. La reacción se inactivó vertiéndola lentamente en acetato de etilo, seguido de la adición de agua. La capa acuosa se extrajo con acetato de etilo, las capas orgánicas se combinaron y se lavaron usando salmuera. El disolvente se secó usando sulfato de magnesio, se filtró y se eliminó al vacío. Se obtuvo el producto en forma de un líquido amarillo con un rendimiento del 91 %. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 6,42 (s, *J* = 3,8 Hz, 2H), 3,86 (s, *J* = 6,2 Hz, 6H), 3,67 (t, *J* = 6,4 Hz, 2H), 2,63 (t, 2H), 1,91-1,82 (m, 2H).

15

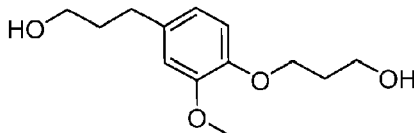
20 Funcionalización de monómeros derivados de lignina

Ya sean sintéticos o derivados de la lignina, los 4-hidroxiarquilfenoles se pueden funcionalizar.

## Ejemplo 3

25

3-(4-(3-hidroxiopropoxi)-3-metoxifenil)propan-1-ol, BA-DCA



30

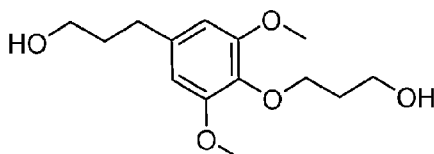
Se disolvió 4-(3-hidroxiopropil)-2-metoxifenol (4,00 gramos, 22 mmol) en alcohol isopropílico, seguido de la adición de hidróxido de sodio (1 gramo, 26,5 mmol, 1,2 eq). La mezcla se agitó durante 30 minutos, antes de añadir 3-cloro-1-propanol (2,4 ml, 28 mmol, 1,3 eq). Después de la adición del 3-cloro-1-propanol, el matraz de reacción se llevó a reflujo durante al menos 24 horas. Cuando la reacción terminó, se eliminó el disolvente y se añadió agua. La mezcla ahora acuosa se extrajo usando acetato de etilo y las fases orgánicas se combinaron y se lavaron usando salmuera. El disolvente se secó usando sulfato de magnesio, se filtró y se eliminó al vacío. El producto bruto se purificó mediante cromatografía en columna, usando acetato de etilo como fase móvil. El producto se obtuvo en forma de un líquido transparente con un rendimiento del 86 % y se solidificó después en forma de un sólido blanco. RMN <sup>1</sup>H (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 6,82 (d, *J* = 7,7 Hz, 1H), 6,73-6,70 (m, 2H), 4,16 (t, *J* = 5,8 Hz, 2H), 3,87 (t, *J* = 5,5 Hz, 2H), 3,83 (s, 3H), 3,67 (t, *J* = 6,4 Hz, 2H), 2,75 (a), 2,65 (t, *J* = 7,5 Hz, 2H), 2,05 (tt, *J* = 5,8, 5,5 Hz, 2H), 1,87 (tt, *J* = 7,5, 6,4 Hz, 2H), 1,71 (a). RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 149,44, 146,40, 135,38, 120,37, 113,60, 112,08, 68,71, 62,29, 61,58, 55,90, 34,49, 31,89, 31,86.

35

40

## Ejemplo 4

45 3-(4-(3-hidroxiopropoxi)-3,5-dimetoxifenil)propan-1-ol, BA-DS



50

Se sintetizó siguiendo el procedimiento descrito anteriormente para el ejemplo 3 usando 4-(3-hidroxiopropil)-2,6-dimetoxifenol como material de partida. El producto se obtuvo con un rendimiento del 17 %. RMN <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 6,42 (s, 2H), 4,11 (t, *J* = 5,6 Hz, 2H), 3,91 (t, *J* = 5,5 Hz, 2H), 3,83 (s, 6H), 3,69 (t, *J* = 6,4 Hz, 2H), 3,37 (s, 1H), 2,66 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H), 2,06 (s, 1H), 1,99-1,84 (m, 4H). RMN <sup>13</sup>C (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 153,02, 138,00, 135,03, 105,36,

72,20, 62,17, 61,38, 56,09, 34,36, 32,64, 32,16.

#### Síntesis de los polímeros

5 Utilizando los monómeros derivados de lignina antes mencionados (DCA y/o DSA) o los monómeros derivados de lignina funcionalizados antes mencionados (BA-DCA y/o BA-DSA), se pueden sintetizar los TPU de acuerdo con el siguiente protocolo general: En un matraz de fondo redondo seco, el polioli (diol de cadena larga) se disolvió en DMF  
 10 seco y se agitó entre y aproximadamente 80 °C o 100 °C. A esta solución se le añadió el diisocianato (MDI o HDI) y se mantuvo reaccionando durante 10-30 minutos. A continuación, se añadió el extensor de cadena (monómero derivado de lignina y, si estaba presente, el extensor de cadena adicional), seguido del catalizador (octanoato de estaño, 1 % en moles). La mezcla se mantuvo reaccionando durante 10 min-20 h; en particular durante al menos 3 h; más en particular durante 3 h -20 h; y luego se precipitó en agua, y los sólidos, es decir, el polímero, se separaron mediante filtración. El polímero resultante se secó después en una estufa de vacío o, de manera alternativa, el polímero filtrado se disolvió en THF, se vertió en un molde y se secó en una estufa de vacío.

15 Algunos de los polímeros se caracterizaron mediante cromatografía de permeación en gel y calorimetría diferencial de barrido. Los polímeros a veces mostraron dos temperaturas de transición vítrea, una de las cuales, correspondiente a la fase dura, era muy débil. Esta no aparece en la tabla.

Reacción	Monómero	Extensor de cadena adicional	Poliol	Diisocianato	MW	Tg
PO-295	DCA (0,5)		PolyTHF1000 (0,5)	MDI (1,05)		-47
PO-296	DCA (0,5)		PolyTHF1000 (0,5)	MDI (1,05)	Mw = 11800 Mn = 3830 D = 3,080	-35
PO-297	1,4-butanodiol (0,5)		PolyTHF1000 (0,5)	MDI (1,05)	Mw = 9320 Mn = 2370 D = 3,933	-42
PO-300	DCA (0,75)		PolyTHF1000 (0,25)	MDI (1,05)	Mw = 5960 Mn = 1780 D = 3,347	-30
PO-301	DCA (0,25)		PolyTHF1000 (0,75)	MDI (1,05)		
PO-301-R	DCA (0,25)		PolyTHF1000 (0,75)	MDI (1,05)	Mw = 27900 Mn = 5160 D = 5,411	-52
PO-302	DSA (0,5)		PolyTHF1000 (0,5)	MDI (1,05)	Mw = 12100 Mn = 2330 D = 5,205	-52
PO-303	BA-DCA (0,25)		PolyTHF1000 (0,75)	MDI (1,05)	Mw = 33000 Mn = 4310 D = 7,647	-49
PO-304	BA-DCA (0,5)		PolyTHF1000 (0,5)	MDI (1,05)	Mw = 40300 Mn = 17500 D = 2,306	-43
PO-305	BA-DCA (0,75)		PolyTHF1000 (0,25)	MDI (1,05)	Mw = 10500 Mn = 1910 D = 5,505	-8, 107
PO-306	DCA (0,25)	Etilenglicol (0,25)	PolyTHF1000 (0,5)	MDI (1,05)	Mw = 16700 Mn = 4240 D = 3,940	-45
PO-307	DCA (0,5)		PPG 1000 (0,5)	MDI (1,05)	Mw = 11500 Mn = 4810 D = 2,387	-19
PO-308 PO-321	DCA (0,5)		PolyTHF1000 (0,5)	HDI (1,05)	Mw = 13700 Mn = 5380 D = 2,538	-1

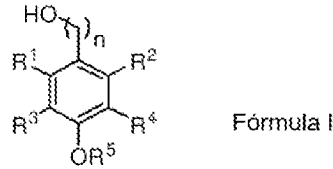
ES 2 976 857 T3

(continuación)

Reacción	Monómero	Extensor de cadena adicional	Poliol	Diisocianato	MW	Tg
PO-320	BA-DCA (0,75)		PPG 1000 (0,25)	MDI (1,05)	Mw = 12400 Mn = 4550 D = 2,713	-12
PO-322	DCA (0,5)		PolyTHF1000 (0,5)	MDI (0,525) HDI (0,525)	Mw = 23800 Mn = 6450 D = 3,691	
PO-323	DCA de aceite de lignina (0,5)		PolyTHF1000 (0,5)	MDI (1,05)	Mw = 27600 Mn = 7330 D = 3,771	-39
PO-325	BA-DCA (0,5)		PolyTHF1000 (0,5)	MDI (1,05)	Mw = 21800 Mn = 7030 D = 3,095	-35
PO-327	BA-DSA (0,5)		PolyTHF1000 (0,5)	MDI (1,05)	Mw = 23300 Mn = 9790 D = 2,380	-35
PO-328	BA-DCA (0,875)		PolyTHF1000 (0,125)	MDI (1,05)	Mw = 15600 Mn = 7170 D = 2,171	25
PO-329	DCA (0,5)		PolyTHF1000 (0,5)	MDI (0,7875) HDI (0,2625)	Mw = 23500 Mn = 8230 D = 2,856	
PO-330-1	DCA (0,5)		PolyTHF650 (0,5)	MDI (0,7875) HDI (0,2625)	Mw = 14700 Mn = 5260 D = 2,796	
PO-330-2	DCA (0,5)		PolyPPG725 (0,5)	MDI (0,7875) HDI (0,2625)	Mw = 18900 Mn = 6160 D = 3,064	2
PO-330-3	DCA (0,5)		PEG600 (0,5)	MDI (0,7875) HDI (0,2625)		
PO-338-1	DCA (0,5)		PolyPPG725 (0,5)	MDI (0,79) HDI (0,26)		-1
PO-338-2	DCA (0,25)		PolyPPG725 (0,75)	MDI (0,92) HDI (0,13)		-14
PO-338-3	DCA (0,75)		PolyPPG725 (0,25)	MDI (0,66) HDI (0,39)		12
PO-338-4	DCA (0,875)		PolyPPG725 (0,125)	MDI (0,59) HDI (0,46)		
PO-339	DCA (1)			MDI (1,05)		
PO-340-1	DCA (0,25)	1,4-butanodiol (0,25)	PolyTHF1000 (0,5)	MDI (1,05)		-33
PO-340-2	BA-DCA (0,25)	1,4-butanodiol (0,25)	PolyTHF1000 (0,5)	MDI (1,05)		-28
PO-343	DCA (0,75)		PolyPPG 2000 (0,25)	MDI (1,05)		-21
PO-344	BA-DCA (0,75)		PolyPPG 2000 (0,25)	MDI (1,05)		-21

REIVINDICACIONES

1. Un poliuretano termoplástico (TPU) que comprende monómeros derivados de lignina, compuestos modelo de lignina o los productos de su respectiva funcionalización de acuerdo con la fórmula I;



R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente H o alquilo; en particular H o alquilo C<sub>1-6</sub>; más en particular H o CH<sub>3</sub>  
 R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan independientemente H u oxialquilo; en particular H u oxialquilo C<sub>1-6</sub>; más en particular H u OCH<sub>3</sub>  
 R<sup>5</sup> representa H o hidroxialquilo; en particular H o hidroxialquilo C<sub>1-12</sub>  
 n = 0-3

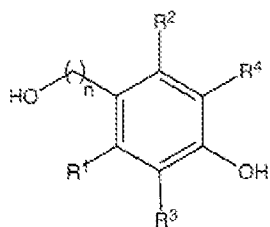
2. Un poliuretano termoplástico (TPU) de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende el producto de reacción de (a) una composición de isocianato; (b) monómeros derivados de lignina, compuestos modelo de lignina o los productos de su respectiva funcionalización de acuerdo con la fórmula I y (c) una composición de poliol.

3. Un poliuretano termoplástico (TPU) de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende el producto de reacción de (a) una composición de isocianato; (b) monómeros derivados de lignina, compuestos modelo de lignina o los productos de su respectiva funcionalización de acuerdo con la fórmula I; (c) una composición de poliol y (d) un extensor de cadena adicional.

4. Un TPU de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, en donde la composición de isocianato comprende un diisocianato aromático, un diisocianato alifático, un diisocianato cicloalifático o una mezcla de cualquiera de ellos.

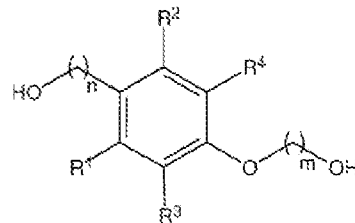
5. El TPU de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los monómeros derivados de lignina, los compuestos modelo de lignina o el producto de su respectiva funcionalización comprenden las siguientes estructuras

Monómero derivado de lignina



Fórmula Ia

Monómero derivado de lignina funcionalizado



Fórmula Ib

En donde;

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente H o alquilo;  
 R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> representan independientemente H u oxialquilo;  
 n = 0-3;  
 m = 1-12

6. El TPU de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde los monómeros derivados de lignina están presentes como un extracto de lignina despolimerizada que comprende al menos un 80 % en peso; en particular al menos un 90 % en peso de monómeros derivados de lignina de fórmula Ib.

7. El TPU de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, en donde la composición de poliol comprende un poliéter poliol, poliéster poliol, poliácilato poliol, policarbonato poliol, polisiloxano poliol o mezclas de estos, con un peso molecular de 200 a 8000.

8. El TPU de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, en donde la composición de poliol comprende monómeros derivados de lignina, compuestos modelo de lignina o los productos de su respectiva funcionalización de acuerdo con la fórmula I como unidad de repetición.

## ES 2 976 857 T3

9. El TPU de acuerdo con la reivindicación 3, en donde la composición del extensor de cadena adicional comprende dioles, diaminas y combinaciones de estos con de 2 a 12 átomos de carbono.
- 5 10. El TPU de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, en donde los equivalentes de diisocianato con respecto a los componentes que contienen hidrógeno activo varían de 0,3 a 2.
- 10 11. El TPU de acuerdo con la reivindicación 3, en donde la relación molar del componente de polioliol con respecto a los extensores de cadena totales (monómeros derivados de lignina + extensores de cadena adicionales) varía de 99:1 a 1:99.
- 15 12. El TPU de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el producto se obtiene mediante extrusión reactiva, proceso discontinuo, polimerización en solución, moldeo por inyección reactiva y polimerización por colada.
13. El uso del TPU de acuerdo con la reivindicación 1 como sustituto de poliuretanos termoplásticos derivados del petróleo.
14. El uso del monómero o monómeros tal como se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la síntesis de poliuretanos termoplásticos, que comprende la reacción de dicho monómero o monómeros derivados de lignina con una composición de isocianato y una composición de polioliol.

Figura 1

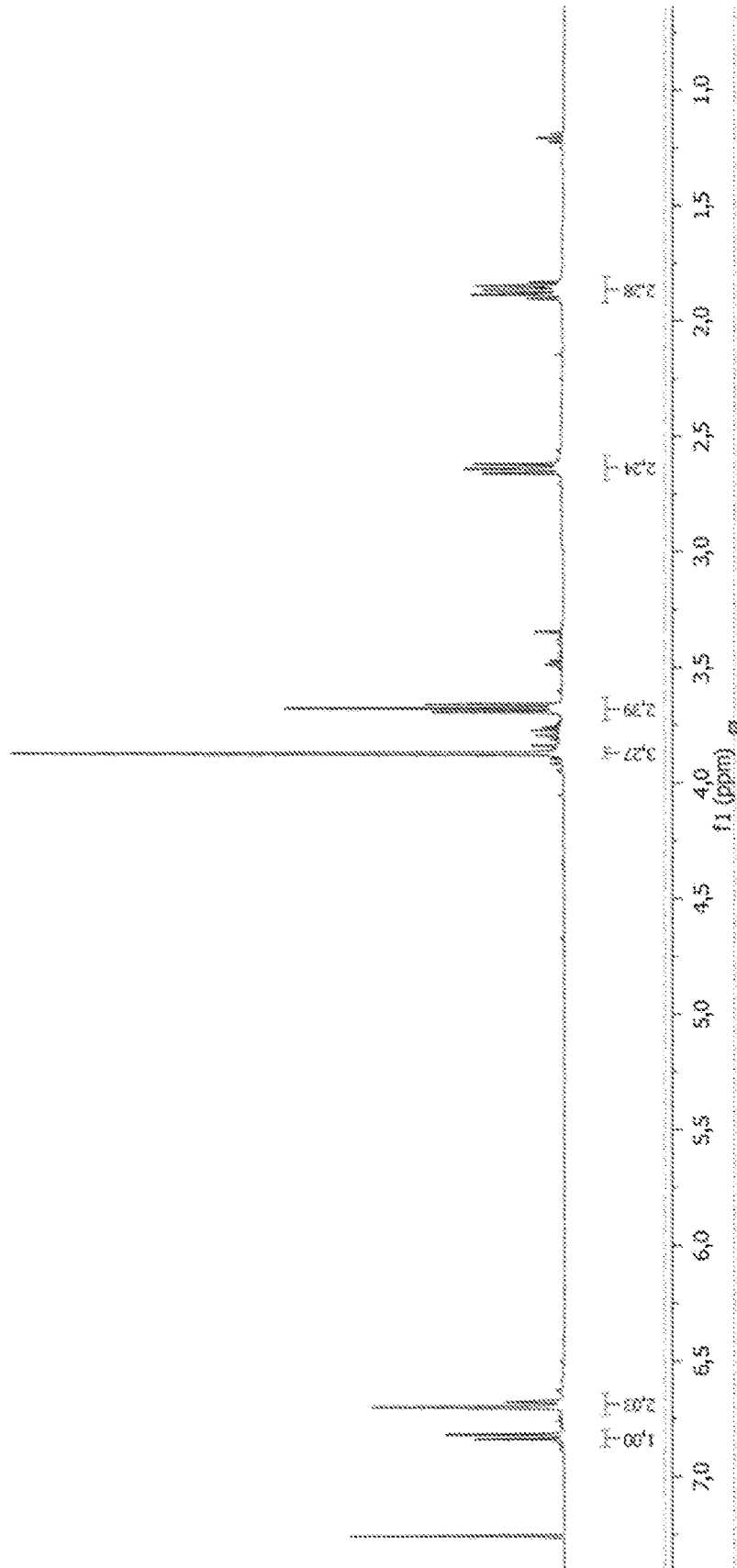


Figura 2

