

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
17 de mayo de 2018 (17.05.2018)

WIPO | PCT

(10) Número de publicación internacional
WO 2018/087415 A1

(51) Clasificación internacional de patentes:

C08F 8/10 (2006.01) C07C 273/18 (2006.01)
C07C 263/10 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2017/070751

(22) Fecha de presentación internacional:

13 de noviembre de 2017 (13.11.2017)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P 201631436 11 de noviembre de 2016 (11.11.2016) ES

(71) Solicitante: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; C/ Serrano, 117, 28006 Madrid (ES).

(72) Inventores: **REINECKE, Helmut**; INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGIA DE POLIMEROS (ICTP), C/ Juan De La Cierva, 3, 28006 Madrid (ES). **GALLARDO RUIZ, Alberto**; INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGIA DE POLIMEROS (ICTP), C/ Juan De La Cierva, 3, 28006 Madrid (ES). **NAVARRO CRESPO, Rodrigo**; INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGIA DE POLIMEROS (ICTP), C/ Juan De La Cierva, 3, 28006 Madrid (ES). **GARCÍA SÁNCHEZ, Carolina**; INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGIA DE POLIMEROS (ICTP), C/ Juan De La Cierva, 3, 28006 Madrid (ES). **MÁRQUES MATESANZ, Tamara**; INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGIA DE POLIMEROS (ICTP), C/ Juan De La Cierva, 3, 28006 Madrid (ES). **ELVIRA PUJALTE, Carlos**; INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGIA DE POLIMEROS (ICTP), C/ Juan De La Cierva, 3, 28006 Madrid (ES).

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Ángel**; Glorieta de Rubén Darío, 4, 28010 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,

MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: METHOD FOR OBTAINING POLYMERS WITH ISOCYANATE GROUPS

(54) Título: PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE POLÍMEROS CON GRUPOS ISOCIANATO

(57) Abstract: The invention relates to a method for obtaining polymers bearing isocyanate groups from amino polymers, with both aromatic and aliphatic amines, in a simple manner and under mild conditions. The polymers bearing isocyanate groups can be used as intermediates that react with compounds comprising amine, alcohol, thiol and carboxylic acid groups, in order to obtain polymers with subsequent alterations.

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



WO 2018/087415 A1

PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE POLÍMEROS CON GRUPOS ISOCIANATO

DESCRIPCIÓN

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

ESTADO DE LA TÉCNICA

15

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

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

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

35

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

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

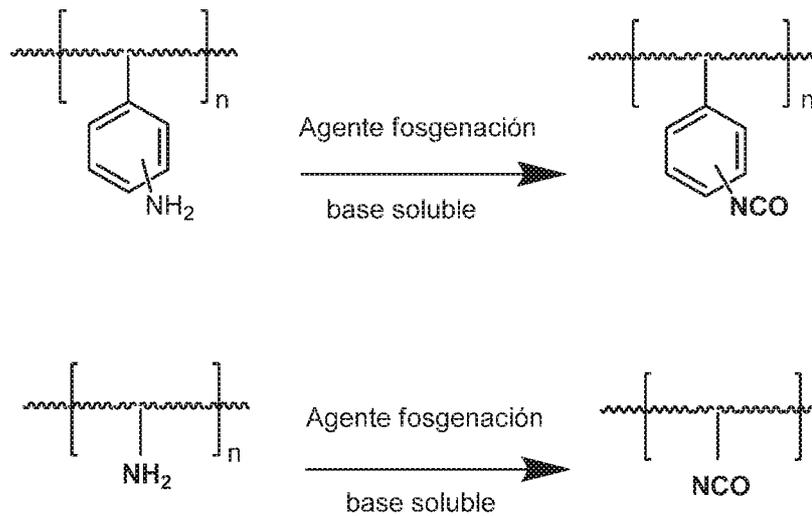
Por tanto, existe la necesidad de encontrar procesos alternativos de obtener polímeros portadores de grupos isocianato de manera simple y en condiciones suaves.

15

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

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

- El procedimiento de la invención proporciona la transformación de los grupos amina primaria ($-NH_2$) correspondientes y contenidos en las cadenas laterales del polímero
- 25 en isocianatos utilizando preferiblemente cantidades equimolares de difosgeno o trifosgeno, como agentes de fosgenación, y una amina terciaria soluble como el aceptor de ácido (esquema 1). La transformación de todos los grupos de amina se lleva a cabo simultáneamente y de forma instantánea, como se muestra por la invariabilidad del peso molecular del polímero y la ausencia de productos reticulados.
- 30 Por tanto, el grado de isocianatación de los polímeros formados se corresponde con el grado de aminación de los polímeros de partida.



Esquema 1. Esquema del procedimiento de la invención.

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

- a. preparar una disolución polimérica que comprende:
 - i. un polímero con grupos amino en sus cadenas laterales, que
 pueden ser tanto aminas primarias alifáticas como aromáticas,
 - 10 ii. una base soluble en el medio de reacción, y
 - iii. un disolvente inerte y seco,
 donde los moles de la base (ii) con respecto a un mol de los grupos amino
 del polímero (i) es mayor a 2;
- b. añadir la disolución polimérica de la etapa (a) a una disolución de
 15 fosgenación que comprende un agente de fosgenación seleccionado entre
 trifosgeno o difosgeno y un disolvente inerte y seco; y
- c. lavar con agua fría (agua a una temperatura de entre 0°C y 14°C, más
 preferiblemente entre 0°C y 7°C) y secar la fase orgánica obtenida en la
 20 etapa (b) y añadir hexano para precipitar el polímero con grupos isocianato
 obtenido.

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

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

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

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

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

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

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

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

35 El polímero aminado (i) de la etapa (a) se puede seleccionar de la lista que comprende, poliepiclorohidrina aminado, polietilenglicol aminado, polivinilpirrolidona aminado, policloruro de vinilo aminado, poliacrilato aminado, polialquilacrilato aminado,

poliestireno aminado, aminoalquilado o aminoclorado, y cualquiera de sus combinaciones en forma de copolímeros.

Los polímeros portadores de grupos isocianatos en la cadena lateral obtenidos por el procedimiento descrito en la presente invención pueden ser usados como intermedios
5 para obtener polímeros con modificaciones posteriores, debido a la alta reactividad de este grupo funcional frente a compuestos que contienen grupos con hidrógenos activos, como por ejemplo pero sin limitarse a compuestos con al menos un grupo amina, primaria o secundaria (-NH₂ o -NR'H, donde R' puede ser un grupo alquilo C₁-C₆ o un grupo arilo), alcohol (-OH), tiol (-SH) o ácido carboxílico (-COOH).

10

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

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

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

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la
35 invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la

invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

5

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

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

10

EJEMPLOS

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

15

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

20

25

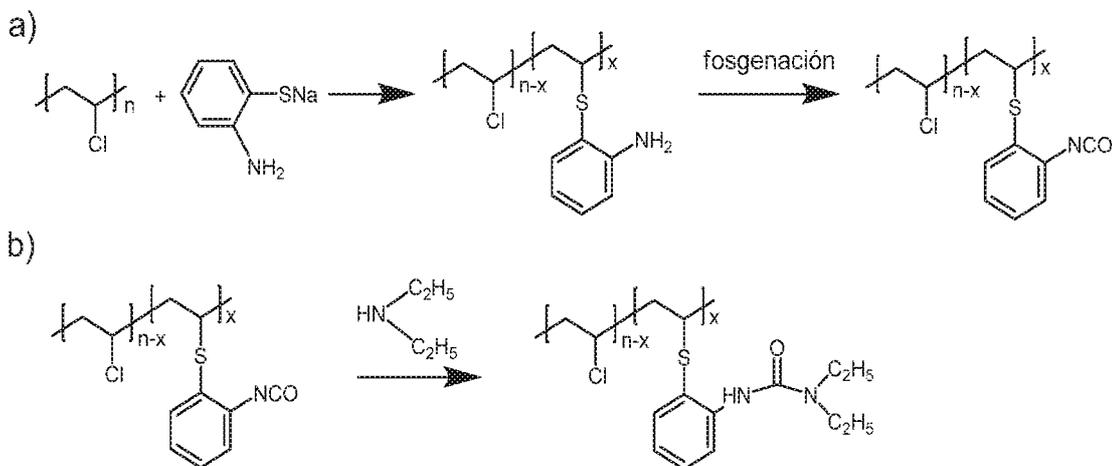
Ejemplo 2.- Preparación de PVC-NCO-10%: Se disolvió 1 gramo (14 mmol) de PVC-NH₂-10% obtenido en el ejemplo 1 en 20 ml de THF seco y 80 ml de diclorometano y se añadió 0,4 ml (2,8 mmol) de trietilamina. Esta disolución se añadió a temperatura ambiente bajo agitación a una disolución de 140 mg (0,5 mmol)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

30

35

Ejemplo 3.- Preparación de PVC-NHCON(C₂H₅)₂-8%: Se transformó 1 gramo (14 mmol) de PVC-NH₂-8% en PVC-NCO-8% en las mismas condiciones que en el ejemplo 2 anterior y se disolvieron en 50 ml de THF absoluto. Se añadió 110 mg (1,4 mmol) de dietilamina y agitó a 60°C durante 3 horas. Después se precipitó en metanol y purificó el polímero obtenido con tres ciclos de disolución-precipitación en THF-metanol(MeOH). Se obtuvieron 1 g de un polímero PVC-NHCON(C₂H₅)₂-8% cuyo H-RMN se muestra en la FIG. 2.

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



10

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

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

20 Para conseguir el objetivo de una transformación cuantitativa de todos los grupos amina y obtener un polímero lineal y soluble portador de grupos isocianatos se han realizado una serie de experimentos empleando diferentes condiciones experimentales. En particular se utilizó como agente fosgenante una disolución al 15 % en peso de fosgeno en tolueno, difosgeno y trifosgeno empleando diferentes estequiometrías con respecto al número de grupos amina en el polímero aminado.

25 Además, se emplearon diferentes tipos y cantidades de base necesaria para capturar el clorhídrico formado durante la reacción. Las condiciones experimentales ensayadas

están resumidas en la tabla 1 y corresponden al mismo protocolo de síntesis descrito en el ejemplo 2.

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

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

10	trifosgeno	0,5 mol	DABCO	2,1 mol	Conversión total, polímero soluble
11	trifosgeno	0,35 mol	Na ₂ CO ₃	2,1 mol	reacción incompleta y entrecruzamiento
12	difosgeno	0,5 mol	NEt ₃	2,1 mol	Conversión total, polímero soluble

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

Las fosgenaciones se llevaron a cabo en mezclas secas 1:4 de THF/CH₂Cl₂. Es
5 imprescindible añadir la disolución polímero/base a la disolución que contiene el agente fosgenante y no al revés. Después de la adición se diluyó con CH₂Cl₂ y extrajo dos veces con agua fría para eliminar las sales cuaternarias formadas durante la reacción entre la base y el ácido clorhídrico. Después se secó la fase orgánica y precipitó el polímero modificado en hexano. Se concluye que no es posible conseguir
10 polímeros solubles usando fosgeno en disolución, ni siquiera empleando un gran exceso con respecto al número de grupos amina. Por otro lado, el uso de 0,5 mol/mol amina de difosgeno como precursor de dos equivalentes de fosgeno o 0,35 mol/amina de trifosgeno como precursor de tres equivalentes de fosgeno permite la transformación cuantitativa de todos los grupos amina del polímero en grupos
15 isocianato cuando hay un mínimo de dos equivalentes de una base soluble en el medio de reacción. Empleando un ligero defecto de base o el uso de una base no soluble en el medio, como Na₂CO₃, no se consiguen los productos deseados.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de un polímero lineal con grupos isocianato en sus cadenas laterales, donde dicho procedimiento comprende las siguientes etapas:
 - 5 a. preparar una disolución polimérica que comprende:
 - i. un polímero con grupos amino en sus cadenas laterales,
 - ii. una base, soluble en el medio de reacción, y
 - iii. un disolvente inerte y seco,donde los moles de la base (ii) con respecto a un mol de los grupos amino del polímero (i) es mayor a 2;
 - 10 b. añadir la disolución polimérica de la etapa (a) a una disolución de fosgenación que comprende un agente de fosgenación seleccionado entre trifosgeno o difosgeno y un disolvente inerte y seco; y
 - c. lavar con agua a una temperatura de entre 0°C y 14°C, secar la fase orgánica obtenida en la etapa (b) y añadir hexano para la precipitación del polímero con grupos isocianato obtenido.
 - 15
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la base (ii) de la etapa (a) es una amina terciaria.
20
3. Procedimiento según la reivindicación 2, donde la base se selecciona de entre trietilamina, diisopropiletilamina o DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano).
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde los moles de la base (ii) con respecto a un mol de los grupos amino del polímero (i) es de entre 2,0 y 3,5.
25
5. Procedimiento según la reivindicación 4, donde los moles de la base (ii) con respecto a un mol de los grupos amino del polímero (i) es de entre 2,0 y 2,1.
30
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el disolvente (iii) de la etapa (a) o el disolvente de la disolución de fosgenación de la etapa (a) se selecciona de entre THF, CHCl₃, CH₂Cl₂, tolueno, dioxano, benceno o cualquiera de sus combinaciones.
35

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

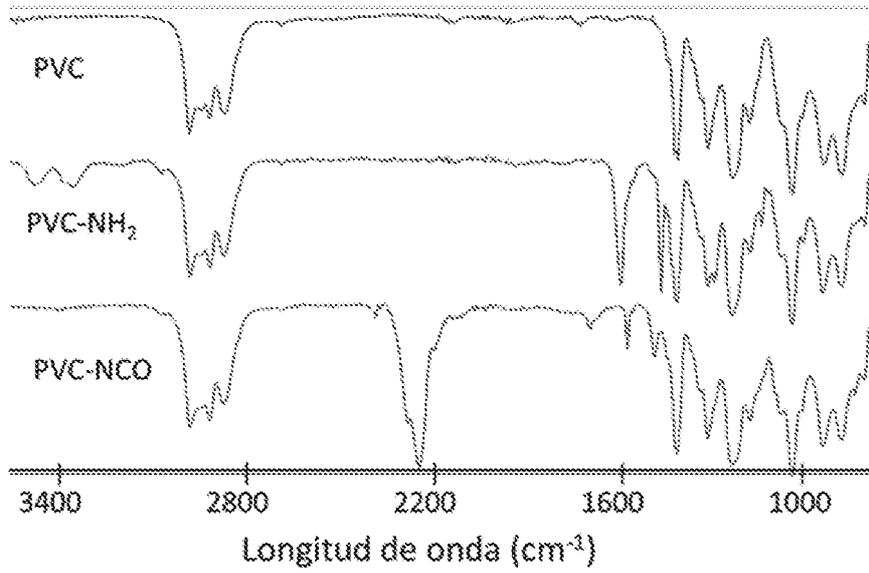


FIG. 1

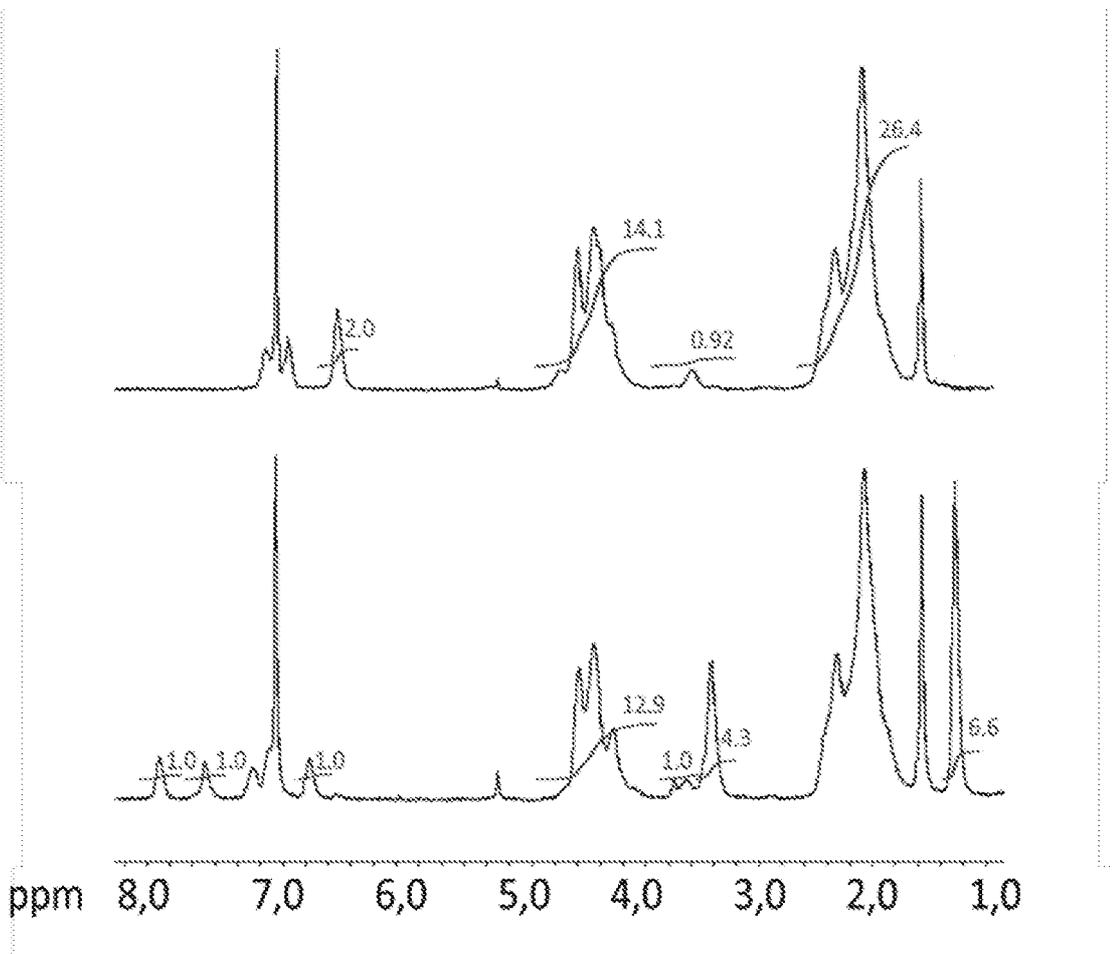


FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2017/070751

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08F, C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, TXT-DB, NPL, XPESP, CAS.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 9742230 A1 (WARNER LAMBERT CO ET AL.) 13/11/1997, page 70, example 4; page 20.	1-12
X	WO 9824760 A1 (GRAYBILL TODD L ET AL.) 11/06/1998, page 45, example 1; pages 49 and 50, example 3; figure 1.	1-12
X	WO 0183478 A2 (HOFFMANN LA ROCHE) 08/11/2001, pages 27 and 28, example 3, step (iv).	1-12
X	LIMAL D et al. "Solid-phase Synthesis of N,N'-Unsymmetrically Substituted Ureas: Application to the Synthesis of Carbaza Peptides". Tetrahedron Letters, 1999, Vol. 40, N° 14, Pages 2749 -2752, ISSN 0040-4039, <DOI: doi:10.1016/S0040-4039(99)00288-9>. See page 2751, paragraph 2, scheme 2.	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search
22/01/2018

Date of mailing of the international search report
(24/01/2018)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer
N. Martín Laso

Telephone No. 91 3493278

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2017/070751

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO9742230 A1	13.11.1997	US6506701 B1	14.01.2003
		US6306959 B1	23.10.2001
		NZ332116 A	23.06.2000
		JP2000511949 A	12.09.2000
		EP0896590 A1	17.02.1999
		CA2251700 A1	13.11.1997
		AU2746297 A	26.11.1997
		AU737428B B2	16.08.2001
		-----	-----
WO9824760 A1	11.06.1998	US6127191 A	03.10.2000
		AU7624298 A	29.06.1998
-----	-----	-----	-----
WO0183478 A2	08.11.2001	PE13132001 A1	28.12.2001
		AR034253 A1	18.02.2004
		ECSP014055 A	25.01.2002
		ZA200208370 B	26.01.2004
		UY26689 A1	30.11.2001
		US2001056191 A1	27.12.2001
		US6583288 B2	24.06.2003
		US2003225286 A1	04.12.2003
		US6784298 B2	31.08.2004
		PT1280801E E	30.11.2005
		MXPA02010746 A	10.03.2003
		JP2003531905 A	28.10.2003
		JP3842131B B2	08.11.2006
		ES2248309T T3	16.03.2006
		EP1280801 A2	05.02.2003
		EP1280801 B1	07.09.2005
		DK1280801T T3	23.01.2006
		DE60113247T T2	22.06.2006
		CN1427838 A	02.07.2003
		CN1209361C C	06.07.2005
		CA2407428 A1	08.11.2001
		CA2407428 C	02.02.2010
		BR0110492 A	08.04.2003
AU2001252270B B2	15.12.2005		
AU5227001 A	12.11.2001		
AT304011T T	15.09.2005		
-----	-----	-----	-----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2017/070751

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F8/10 (2006.01)

C07C263/10 (2006.01)

C07C273/18 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2017/070751

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
C08F, C07C

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, TXT-DB, NPL, XPESP, CAS.

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	WO 9742230 A1 (WARNER LAMBERT CO ET AL.) 13/11/1997, página 70, ejemplo 4; página 20.	1-12
X	WO 9824760 A1 (GRAYBILL TODD L ET AL.) 11/06/1998, página 45, ejemplo 1; páginas 49 y 50, ejemplo 3; figura 1.	1-12
X	WO 0183478 A2 (HOFFMANN LA ROCHE) 08/11/2001, páginas 27 y 28, ejemplo 3, paso (iv).	1-12
X	LIMAL D et al. "Solid-phase Synthesis of N,N'-Unsymmetrically Substituted Ureas: Application to the Synthesis of Carbaza Peptides". Tetrahedron Letters, 1999, Vol. 40, Nº 14, Páginas 2749 -2752, ISSN 0040-4039, <DOI: doi:10.1016/S0040-4039(99)00288-9> Ver página 2751, párrafo 2, esquema 2.	1-12

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
22/01/2018

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
24 de enero de 2018 (24/01/2018)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
N. Martín Laso
Nº de teléfono 91 3493278

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2017/070751

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO9742230 A1	13.11.1997	US6506701 B1	14.01.2003
		US6306959 B1	23.10.2001
		NZ332116 A	23.06.2000
		JP2000511949 A	12.09.2000
		EP0896590 A1	17.02.1999
		CA2251700 A1	13.11.1997
		AU2746297 A	26.11.1997
		AU737428B B2	16.08.2001
WO9824760 A1	11.06.1998	US6127191 A	03.10.2000
		AU7624298 A	29.06.1998
WO0183478 A2	08.11.2001	PE13132001 A1	28.12.2001
		AR034253 A1	18.02.2004
		ECSP014055 A	25.01.2002
		ZA200208370 B	26.01.2004
		UY26689 A1	30.11.2001
		US2001056191 A1	27.12.2001
		US6583288 B2	24.06.2003
		US2003225286 A1	04.12.2003
		US6784298 B2	31.08.2004
		PT1280801E E	30.11.2005
		MXPA02010746 A	10.03.2003
		JP2003531905 A	28.10.2003
		JP3842131B B2	08.11.2006
		ES2248309T T3	16.03.2006
		EP1280801 A2	05.02.2003
		EP1280801 B1	07.09.2005
		DK1280801T T3	23.01.2006
		DE60113247T T2	22.06.2006
		CN1427838 A	02.07.2003
		CN1209361C C	06.07.2005
CA2407428 A1	08.11.2001		
CA2407428 C	02.02.2010		
BR0110492 A	08.04.2003		
AU2001252270B B2	15.12.2005		
AU5227001 A	12.11.2001		
AT304011T T	15.09.2005		

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C08F8/10 (2006.01)

C07C263/10 (2006.01)

C07C273/18 (2006.01)