Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial

SE
SECRETARÍA DE ECONOMÍA

TÍTULO DE PATENTE NO. 330380

Titular(es): CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

Domicilio: Blvd. Enrique Reyna No. 140, 25253, Saltillo, Coahuila, MÉXICO

Denominación: PROCESO DE POLIMERIZACIÓN CONTROLADA DE INJERTOS CON GRUPOS FUNCIONALES SOBRE SUPERFICIES

Clasificación: Int.Cl.8: C08F259/00; C08F259/02; C08F291/04

Inventor(es): JOSÉ BONILLA CRUZ, TANIA ERNESTINA LA[illegible]ENICEROS, ENRIQUE SALDÍVAR GUERRA

SOLICITUD

Número:	Fecha de presentación:	Hora:
MX/a/2007/016258	18 de diciembre de 2007	11:33

PRIORIDAD

País:	Fecha:	Número:

Vigencia: Veinte años

Fecha de Vencimiento: 18 de diciembre de 2027

La patente de referencia se otorga con fundamento en los artículos 1º, 2º fracción V, 6º fracción III, y 59 de la Ley de la Propiedad Industrial.

De conformidad con el artículo 23 de la Ley de la Propiedad Industrial, la presente patente tiene una vigencia de veinte años improrrogables, contada a partir de la fecha de presentación de la solicitud y estará sujeta al pago de la tarifa para mantener vigentes los derechos.

Quien suscribe el presente título lo hace con fundamento en lo dispuesto por los artículos 6º fracciones III, y 7º bis 2 de la Ley de la Propiedad Industrial (Diario Oficial de la Federación (D.O.F.) 27/06/1991, reformada el 02/08/1994, 25/10/1996, 26/12/1997, 17/05/1999, 26/01/2004, 16/06/2005, 15/01/2006, 06/05/2009,06/01/2010, 16/04/2010, 28/06/2010, 27/01/2012, 19/04/2012); artículos 1º, 3º fracción V inciso a), 4º y 12º fracciones I y III del Reglamento del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 14/12/1999, reformado el 01/07/2002, 15/07/2004, 13/07/2004 y 7/09/2007); artículos 1º, 3º, 4º, 5º fracción V inciso a), 16 fracciones I y III y 30 del Estatuto Orgánico del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 07/12/1999, reformado el 19/10/2002, 29/07/2004, 04/08/2004 y 13/09/2007); 1º, 3º y 5º inciso a) del Acuerdo que delega facultades en los Directores Generales Adjuntos, Coordinador, Directores Divisionales, Titulares de las Oficinas Regionales, Subdirectores Divisionales, Coordinadores Departamentales y otros subalternos del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 15/12/1999, reformado el 04/02/2000, 29/07/2004, 04/08/2004 y 13/09/2007).

Fecha de expedición: 20 de marzo de 2015

LA DIRECTORA DIVISIONAL DE PATENTES

NAHANNY CANAL REYES

Arenal No. 550 Piso 1
Col. Pueblo Santa María Tepepan
Delegación Xochimilco,
C.P. 16020 México D.F.
Tel. (55) 53 34 07 00 www.impi.gob.mx

MX/2015/49137

330380-Normal
18-12-27

Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial

PROCESO DE POLIMERIZACIÓN CONTROLADA DE INJERTOS CON GRUPOS FUNCIONALES SOBRE SUPERFICIES

DESCRIPCIÓN

OBJETO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a la síntesis de injertos opcionalmente poliméricos con grupos funcionales, sobre superficies que contengan grupos hidroxilo (–OH), o carboxilo (–COOH), o amino primarios ($-NH_2$) o amino secundarios (–NHR) mediante un proceso en dos pasos que utiliza sales de oxoaminium como intermediarios de la reacción de polimerización.

ANTECEDENTES

En años recientes se han dedicado importantes esfuerzos científicos y tecnológicos para la elaboración de compositos híbridos orgánicos/inorgánicos que tienen aplicación en múltiples áreas de la nanotecnología relacionadas con materiales. El soporte inorgánico provee una estructura ordenada al material, así como estabilidad térmica y mecánica, mientras que los grupos funcionales orgánicos proveen control fino de propiedades interfaciales y globales del material, tales como porosidad, polaridad y propiedades magnéticas y ópticas.

Una familia tecnológicamente muy importante de estos compositos híbridos la constituyen materiales inorgánicos, tales como la sílice u óxidos metálicos, cuya superficie contiene injertos poliméricos enlazados covalentemente a la superficie. Las características de los injertos y su nivel de funcionalización determinan las propiedades y usos de estos materiales, como se mencionó en el párrafo anterior, por lo que es deseable contar con una

técnica que permita crecer injertos sobre superficies controlando la estructura de los mismos y su nivel de funcionalización. Las características estructurales que interesa controlar son el número de injertos, su peso molecular, su polidispersidad y microestructura (secuencias de comonómeros o de isómeros en las cadenas poliméricas). Una técnica reciente y promisoria para producir copolímeros de injerto y de bloque y controlar el peso molecular y reducir la polidispersidad (amplitud de la distribución de pesos moleculares) con una extensa variedad de monómeros en condiciones que no requieren extrema pureza, se basa en la polimerización por radicales libres vivientes, también llamados quasi-vivientes o controlados. Esta se logra modificando la receta de polimerización por radicales libres tradicionales mediante la adición de una pequeña cantidad de un agente químico (llamado genéricamente "controlador") que reduce el grado de reacciones de terminación irreversible o de transferencia de cadena, confiriendo un carácter viviente o controlado a la polimerización. Uno de los medios más conocidos de obtener este carácter – pero todavía limitado en la práctica industrial - utiliza un agente químico disponible en el mercado: 2,2,6,6 tetrametil piperidina N-oxilo, que se conoce como TEMPO (I), así como sus compuestos derivados o análogos (descritos en forma general como radicales tipo nitróxido), que actúan como radicales libres estables que bloquean y desbloquean los radicales poliméricos en forma rápida y reversible, lo que permite durante periodos cortos la propagación intermitente a través de pasos de adición de monómero. Estas técnicas de polimerización controlada que utilizan nitróxidos se denominan como polimerización mediada por nitróxidos, o NMP por sus siglas en Inglés.

Existen algunos reportes en la literatura científica en los que se describen métodos de NMP para crecer injertos poliméricos en forma controlada sobre superficies de sílice; sin

IMPI Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial

embargo estas técnicas parten de la síntesis previa de moléculas complejas que requieren de varios pasos químicos para generarse. Por ejemplo, Husseman et al. (M. Husseman, E.E Malmström, M. McNamara, M. Mate, D. Mecerreyes, D.G. Benoit, J.L. Hedrick, P. Mansky, E, Huang, T.P. Russell, C.J. Hawker, Macromolecules 1999, 32, 1424) utilizan una alcoxiamina (o nitroxiéter) que contiene en un extremo de la molécula el grupo nitróxido enlazado reversiblemente a un átomo de carbono y en el otro extremo un grupo terminal triclorosilil que se fija a la sílice. La sílice funcionalizada con esta molécula que actúa como iniciador y controlador, es capaz de crecer injertos poliméricos controlados al calentarla en presencia de algún monómero, pero la síntesis de la molécula modificadora involucra varios pasos de síntesis y resulta por ello impráctica. Un método ligeramente mejor fue propuesto por C. Bartolome y colaboradores (C. Bartolome, E. Beyou, E. Bourgeat-Lami, P. Chaumont, F. Lefebvre, N. Zydowics, Macromolecules 2005, 38, 1099) en el que primero acriloxi-propil trimetoxi-silano (APTMS por sus siglas en Inglés) se enlaza covalentemente a la sílice y en un segundo paso se forma una alcoxiamina en la superficie de la sílice haciendo reaccionar las moléculas de APTMS en la superficie de la sílice modificada del primer paso con azobisisobutironitrilo (AIBN) para generar radicales acriloxil que son atrapados por un radical estable (N-terbutil-N-[1-dietilfosfono (2,2 dimetil propil)] nitróxido) en presencia de éste. Sin embargo, esta ruta también requiere de dos pasos. Los autores reportan otra ruta de un solo paso pero su desempeño parece ser menor que los de otras rutas con más etapas de síntesis.

El sistema bimolecular nitróxido / iniciador también se ha utilizado para la síntesis controlada de injertos. Por ejemplo, J. Parvole y colaboradores (J. Parvole, L. Billon, J. P.

Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial

Montfort, Polymer International 2002, 51, 1111), revelan el uso de un iniciador tipo azo que tiene en los extremos de la molécula grupos ancla tipo trietoxi-silil. El iniciador se fija a la superficie con los grupos ancla y después se descompone generando radicales libres en presencia de monómero y calor para formar injertos poliméricos. De nuevo, la síntesis del iniciador con grupos ancla en sus extremos requiere varios pasos químicos.

N. Tsubokawa y colaboradores (N. Tsubokawa, T, Kimono, T. Endo, Polymer Bulletin, 1994, 33, 187) describen el crecimiento de injertos poliméricos sobre sílice ultrafina utilizando sales de oxoaminium (perclorato de oxoaminium) mediante un proceso en tres pasos. El primer paso consiste en la reacción de un radical libre tipo nitróxido (TEMPO) con grupos ácidos anhídrido sobre la superficie de la sílice. En un segundo paso los radicales tipo nitróxido en la superficie se tratan con ácido perclórico para producir el perclorato de oxoaminium en la superficie de la sílice. En un tercer paso estos grupos actúan como iniciadores de polimerización catiónica en presencia de un monómero. Sin embargo, éste es un procedimiento de tres pasos y está restringido a monómeros que reaccionan en forma catiónica.

En esta invención se describe un método de un solo paso para la incorporación a superficies mediante enlaces covalentes de moléculas que incluyen funcionalidad de iniciadores de polimerización por radicales libres y de controladores tipo nitróxido. En un segundo paso estas moléculas se descomponen al calentarse y en presencia de uno o varios monómeros producen injertos controlados en longitud, polidispersidad y nivel de grupos funcionales en los injertos mediante polimerización por radicales libres controlados.

Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere al proceso de síntesis de injertos poliméricos con grupos funcionales o bien de grupos funcionales no poliméricos, sobre superficies que contengan grupos hidroxilo (–OH), o carboxilo (–COOH), o amino primarios ($–NH_2$) o amino secundarios (–NHR) mediante un proceso en dos pasos.

En el primer paso se ponen en contacto una sal de oxoaminium y la superficie a modificar dispersada en una suspensión en un disolvente orgánico en presencia de una amina terciaria. En este primer paso se obtiene la superficie funcionalizada con un grupo nitróxido reversiblemente enlazado al substrato o molécula, lo cual también constituye una parte de esta invención.

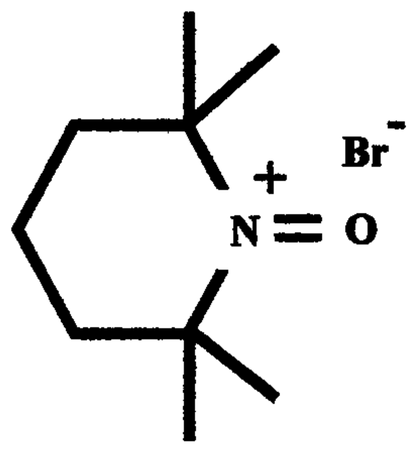
La Figura 1 ejemplifica esquemáticamente el primer paso en el que se funcionaliza una superficie que contiene grupos hidroxilo con moléculas que contienen grupos nitróxido en presencia de trietilamina (Et_3N).

En un segundo paso la superficie funcionalizada, al calentarse en presencia de monómero o monómeros polimerizables por radicales libres, permite el crecimiento controlado de ramas de polímero a partir de la superficie. El monómero o monómeros puede contener grupos químicos funcionales para posterior reacción. Sin embargo, aun cuando el monómero no contenga en su estructura grupos químicos funcionales capaces de reacción posterior, el injerto ya contendrá el grupo funcional nitróxido en el extremo de la cadena.

La Figura 2 ejemplifica esquemáticamente el segundo paso en el que la superficie funcionalizada con grupos nitróxido se calienta en presencia de dos monómeros: estireno y anhídrido maleico, produciéndose un copolímero de estos dos monómeros enlazado químicamente a la superficie.

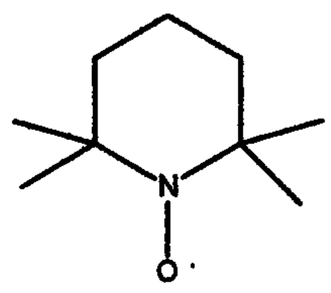
IMPI
Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial

Un ejemplo de las sales de oxoaminium que se emplean en el primer paso es el bromuro de 2,2,6,6-tetrametilpiperidinium (1).



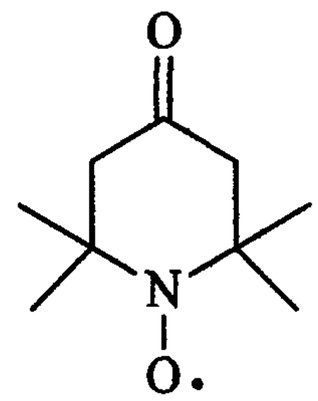
(1)

Las sales de oxoaminium útiles en esta invención son fáciles de sintetizar y purificar e involucran la unión entre un radical libre estable tipo nitróxido y un halógeno; por ejemplo la estructura (1) es el resultado de la reacción entre bromo y el radical libre estable 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-Oxil (2), también conocido como TEMPO.

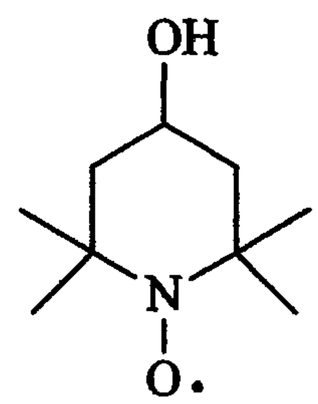


(2)

La estructura del radical libre estable tipo nitróxido que se utiliza en la formación de la sal de oxoaminium puede ser muy variada. Entre otros radicales nitróxido que se pueden utilizar en la presente invención se encuentran el 4-oxo, 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-Oxil, también conocido como 4-oxo-TEMPO (3), el 4-hidroxi, 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-Oxil, también conocido como 4-hidroxi-TEMPO (4) y otros derivados del TEMPO.

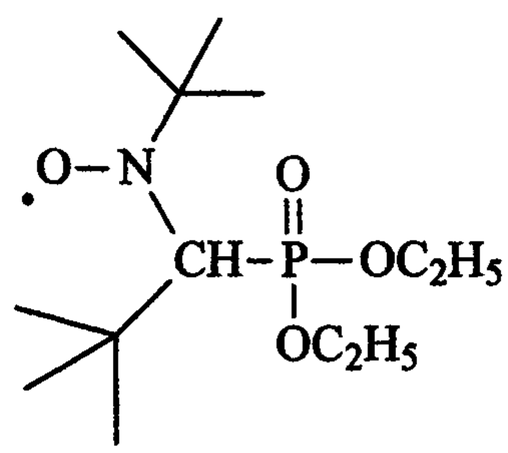


(3)

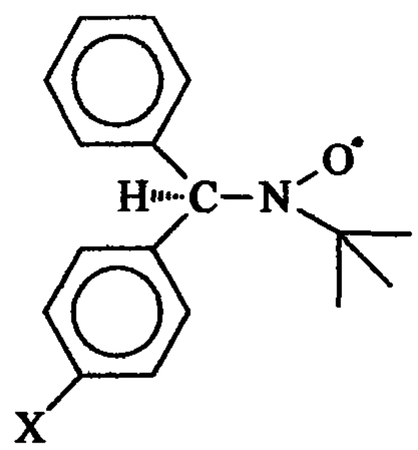


(4)

Asimismo, se pueden utilizar el DEPN (5) descrito por Grimaldi y colaboradores, (Grimaldi,S., LeMoigne, F., Finet, J.P, Tordo P, Nicol, P., Plechot, M.M.: WO96124620) y el TIPNO basado en el azahexano y descrito por Hawker y su grupo. (i)Benoit, C., Chaplinski, V., Braslau, R., Hawker, C., J. Am. Chem. Soc. 1999,121,3904; ii) Benoit, D., Harth, E., Fox, Waymouth, R:M., Hawker, C. Macromolecules, 2000, 33, 363), así como otros nitróxidos como (6) también basados en el azahexano. Hawker (Hawker, C., J., capítulo 10 en Handbook of Radical Polymerization, Ed. por K. Matyjaszewski y T. P. Davis, 2002, John Wiley and Sons) proporciona un catálogo de nitróxidos reportados en la literatura que pueden utilizarse para formar la sal de oxoaminium que se utiliza en esta invención.



(5)



(6)

Las sales de oxoaminium que se utilizan en esta invención son halogenuros de oxoaminium y su formación es fácil y bien conocida en la literatura abierta (D.H. Hunter, J. S. Racok, A. W. Rey, Y. Z. Ponce, Journal of Organic Chemistry, 1988, 53, 1278), e involucra típicamente la lenta adición o burbujeo de un halógeno (cloro, bromo, flúor o yodo) a una solución del radical libre tipo nitróxido con la formación casi instantánea de un precipitado que se separa del resto de la solución mediante filtración. Las sales de oxoaminium se conocen ampliamente como agentes oxidantes. Por ejemplo, se ha descrito su uso para formar grupos aldehídos y cetonas a partir de la oxidación de alcoholes. También se ha reportado su uso como iniciadores de polimerización catiónica, pero no se tienen antecedentes de su empleo para generar injertos sobre superficies mediante NMP. La idea de funcionalizar moléculas y sustratos con sales de oxoaminium es versátil y se logra en un solo paso (previa síntesis de la sal) en comparación con las rutas existentes. Todas las rutas

IMPI
Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial

sintéticas reportadas en la literatura científica se basan en la síntesis previa de elaboradas estructuras conteniendo grupos nitróxido. Dichas estructuras involucran muchos pasos sintéticos y complejos métodos de purificación. Por otra parte, en la mayoría de los casos los nitróxidos empleados no son comerciales, lo que limita en gran medida su aplicación industrial. Adicionalmente, la presente invención tiene la ventaja sobre otras técnicas existentes que la polimerización del injerto procede por un mecanismo de radicales libres controlados, lo cual permite polimerizar un número muy grande de monómeros vinílicos.

Las superficies a modificar en la presente invención se pueden presentar en un extremo del espectro como formadas por múltiples partículas y en el otro extremo como un monolito amorfo o con cualquier forma geométrica regular, o bien en formas intermedias entre estos dos extremos. En cualquier caso, y por generalidad y facilidad de descripción, nos referiremos a la superficie a modificar como formada por partículas, pero se entenderá que la superficie puede incluir cualquiera de las presentaciones mencionadas.

Las superficies a modificar en la presente invención pueden ser de carácter orgánico o inorgánico, siempre y cuando presenten alguno de los grupos químicos ya mencionados (hidroxilo, carbonilo, amina primaria o secundaria). En el caso de superficies inorgánicas algunos ejemplos típicos incluidos en la invención, aunque no limitada a éstos, son la sílice y los óxidos o hidróxidos metálicos. Ya se mencionó la aplicación de la presente invención para la formación de compositos híbridos orgánicos / inorgánicos cuando la superficie a injertar es inorgánica; sin embargo, cuando la superficie es orgánica, la injerción de la misma tiene múltiples aplicaciones en el campo de la modificación química de polímeros para utilizarse como compatibilizantes, dispersantes y otros usos.

Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial

En el primer paso del proceso de injerción, que constituye además una de las partes de esta invención, se dispersa en un disolvente la superficie o sustrato a modificar con grupos hidroxilo (–OH), o carboxilo (–COOH), o amino primarios ($-NH_2$) o amino secundarios (–NHR). El disolvente puede ser cualquier disolvente orgánico polar o medianamente polar en el que sea soluble la sal de oxoaminium, entre los que se encuentran, pero no limitándose la presente invención a ellos, el diclorometano, el acetonitrilo, el cloroformo y el tetrahidrofurano, de los cuales se prefiere el uso de diclorometano o acetonitrilo. La concentración de la dispersión puede ser de 1 miligramo de sustrato en 2 a 500 mL de disolvente, preferentemente de 1 mg de sustrato en 40 a 200 mL de disolvente. La temperatura de funcionalización puede ser desde -10 °C hasta 130 °C, preferentemente temperaturas menores a 110 °C, aunque más preferentemente desde temperatura ambiente hasta 80 °C. A la dispersión de las partículas cuya superficie se desea funcionalizar se le añaden una amina terciaria y una solución en el disolvente elegido de sal de oxoaminium previamente formada, ésta última se puede añadir completamente en una sola adición o gotearse lentamente en un periodo de 1 a 30 minutos, preferentemente en un periodo de 5 a 20 minutos. La cantidad de amina terciaria a añadir será en relaciones molares equivalentes o ligeramente mayores a la cantidad en moles de grupos –OH, -COOH o amina (primaria, secundaria) a modificar en la superficie, aunque se prefiere agregar cantidades ligeramente en exceso, en una relación de 1.05 a 1.5 moles de amina terciaria con respecto a los grupos químicos a modificar en la superficie. Como ejemplos de aminas terciarias que pueden utilizarse, aunque no limitándose la presente invención al uso de ellas, se encuentran la trimetil amina, la trietil amina y la tripropil amina. La cantidad de sal de oxoaminium será equivalente o mayor a la cantidad en moles de amina terciaria,

Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial

aunque se prefiere agregar cantidades molares en exceso, preferentemente de 1.1 a 3 moles de sal de oxoaminium por mol de amina terciaria añadida. La reacción puede realizarse con o sin agitación bajo condiciones ambientales o en atmósfera inerte, preferentemente en atmósfera inerte. La reacción puede efectuarse con o sin agitación, preferentemete con agitación. El tiempo de reacción puede ser desde 1 h hasta 72 h, preferentemente de 24 a 48 h. El producto de la reacción es un precipitado colorido cuyo color depende del nitróxido utilizado, el cual se filtra y se lava primero con disolvente y después con agua desionizada. Típicamente la cuantificación de grupos funcionales en el sustrato a modificar se puede realizar por métodos termogravimétricos bien conocidos en el arte, tales como el descrito en J. Bonilla-Cruz y colaboradores (J. Bonilla-Cruz, T. Lara-Ceniceros, E. Saldívar-Guerra, E. Jiménez-Regalado, Macromolecular Rapid Communications, 2007, 28, 1397).

En el segundo paso del proceso de injerción se toma el sustrato funcionalizado del paso anterior y se pone en contacto con uno o más monómeros vinílicos polimerizables por radicales libres y se calienta para efectuar la reacción de injerción. Opcionalmente, los monómeros pueden contener grupos funcionales orgánicos. Como ejemplos de monómeros a utilizarse en la presente invención, aunque no limitándose a ellos, se tienen monómeros de estireno o estireno sustituido, ésteres acrílicos o metacrílicos, acrilonitrilo, anhídrido maleico, acrilamida y dienos o combinaciones de ellos. En el caso del anhídrido maleico éste no homopolimeriza, por lo que si se utiliza como monómero único dará lugar a injertos con sólo una molécula de anhídrido maleico enlazada a la superficie por cada sitio donde existía un hidroxilo o un carbonilo o un grupo amino primario o secundario. La reacción puede efectuarse desde 60°C hasta 150 °C, preferentemente a temperaturas menores a 140°C y más preferentemente entre 90 °C y 130 °C. La reacción de injerción controlada se

Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial

puede llevar a cabo en un proceso en masa, pero también se puede añadir un disolvente, especialmente si alguno o algunos de los monómeros es sólido en condiciones ambientales. La polimerización se puede llevar a cabo en atmósfera inerte o en condiciones ambientales, pero preferentemente en atmósfera inerte. Opcionalmente se puede añadir una cantidad adicional de radical libre estable tipo nitróxido en una proporción de 0.1 a 1 moles, preferentemente de 0.3 a 0.5 moles, con respecto a las moles de grupos funcionales originalmente presentes en la superficie. El tiempo de reacción será de 5 minutos hasta 72 horas, preferentemente de 30 minutos a 24 horas y más preferentemente de 2 horas a 6 horas. La superficie funcionalizada se separa del monómero no reaccionado y del disolvente por métodos tradicionales bien conocidos en el arte, tales como precipitación en un no-solvente seguida de filtración o ultracentrifugación.

Una teoría, a la que no necesariamente nos apegamos, que explica el mecanismo por medio del cual se logra la funcionalización de la superficie en el primer paso del proceso de la presente invención, se ilustra en la Figura 1. En ella los grupos OH en una superficie reaccionan con el bromuro de oxoaminium para formar un enlace peroxídico por medio del cual se une el grupo nitróxido a la superficie. El paso 2 se ilustra en la Figura 2 en la que la misma teoría sugiere que el grupo peroxídico se rompe al calentarse y genera radicales libres que inician la polimerización desde la superficie desprendiendo un radical libre estable tipo nitróxido que actúa como controlador o regulador de la polimerización. Como resultado se obtienen cadenas de polímero injertadas polimerizadas en forma controlada o pseudo-viviente y unidas covalentemente a la superficie.

A continuación se describe lo que se entiende por polimerización controlada.

Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial

Las patentes americanas US 5,322,912, 1994 y US 5,401,804, 1995, de Georges, M.K., Veregin, R.P.N., Kazmaier, P.M., Hamer, G.K., que se incorporan aquí como referencia, propusieron el uso del TEMPO (I) y describen un proceso de polimerización controlada o pseudo-viviente para producir polímeros de baja polidispersidad y copolímeros en bloque via un proceso de polimerización por radicales libres empleando un iniciador de radicales libres y compuestos derivados de TEMPO.

El mecanismo de polimerización por radicales libres controlado por nitróxidos (NMP) se ha reportado (Greszta, D.; Matyjaszewski, K. Macromolecules 1996, 29, 7661) que procede de acuerdo al siguiente esquema cinético para el caso del estireno:

Iniciación

$$3M \xrightarrow{k_{th}} 2P\bullet$$

Propagación:

$$P\bullet + M \xrightarrow{k_p} P\bullet$$

Terminación reversible de los radicales libres con el radical estable

$$P\text{-}N \underset{k_c}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} P\bullet + \bullet N$$

Terminación

$$P\bullet + P\bullet \xrightarrow{k_t} D$$

Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial

donde M significa monómero, P• un radical libre (ya sea del iniciador o polimérico), N• representa el radical nitróxido, P-N una alcoxiamina polimérica y D el polímero muerto. Los nitróxidos se usan ampliamente en estudios de resonancia del spin del electrón o resonancia paramagnética del electrón (EPR por sus siglas en Inglés). El desarrollo de polimerización mediada por nitróxidos se inició por Rizzardo y Georges, quienes introdujeron un radical estable en el sistema monómero iniciador. El radical fue capaz de establecer un equilibrio formando una alcoxiamina que es lábil térmicamente, y controló el crecimiento de las cadenas.

Originalmente, Solomon y colaboradores (Solomon D.H, Rizzardo, E., Cacioli, P., patente americana US 4,581,429, 1986) propusieron el uso de alcoxiaminas (compuestos relacionados a los nitróxidos) para controlar la polimerización y sintetizar copolímeros en bloque y de injerto. Posteriormente, Georges y colaboradores, en las patentes ya mencionadas (US 5,322,912, 1994 y US 5,401,804, 1995) propusieron el uso del TEMPO (I), primer nitróxido que se usó como radical estable en combinación con un iniciador generador de radicales libres para lograr los objetivos de la polimerizacion viviente, esto es, control de peso molecular y polidispersidad y síntesis de copolímeros en bloque y de injerto. Durante el segundo paso de la presente invención se forma reversiblemente una alcoxiamina que al disociarse genera un radical libre que crece añadiendo unidades monoméricas y permitiendo el crecimiento controlado de las cadenas poliméricas injertadas a la superficie.

Ejemplos

Ejemplo 1. Preparación de sílice funcionalizada con grupos nitróxido (Si-O-TEMPO).

Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial

Preparación de sal: La sal de oxoaminium bromide (Br-TEMPO) se preparó por métodos conocidos siguiendo la estrategia de Hunter (op. cit.), con la cual se sintetizó bromuro de 2,2,6,6-tetrametil-1-oxopiperidium (^{1}H RMN ($CDCl_3$): 2.3-2.7 (m,6H), 1.7-2 (s, metil, 12H)). En general, una cantidad de bromo fue adicionado lentamente a una solución de nitróxido en tetracloruro de carbono. Instantáneamente un precipitado color café fue observado, el cual fue separado por filtración y lavado con tetracloruro de carbono limpio Funcionalización de sílice: Una solución de Br-TEMPO en exceso (0.0042 mol en 40 ml de diclorometano) fue adicionada por goteo a una suspensión de sílice (0.55g en 20 mL de diclorometano) en presencia de trietilamina (0.0049 mol) empleada como captor del ácido bromhídrico formado durante la reacción. La suspensión fue agitada durante 48 h a temperatura ambiente. Posteriormente fue lavada con agua destilada y diclorometano. La sílice funcionalizada fue caracterizada por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) en un espectrofotómetro "Nexus 470 Spectrometer" de 4000 - 400 cm^{-1} usando 32 scans y 4 cm^{-1} de resolución. La sílice modificada con sales de oxoaminium (Si-O-TEMPO) presentó dos nuevas señales en 2925 $cm^{-1}(\nu_{as},CH_2)$ y 2851 $cm^{-1}(\nu_s,CH_2)$, respectivamente, las cuales fueron atribuidas a los estiramientos simétricos y asimétricos de los carbonos alifáticos del TEMPO. También, alrededor de 1453 cm^{-1} una nueva señal fue observada y atribuida a vibraciones asimétricas de tensión de los grupos metilenos (ν_{as},CH3) del TEMPO. La presencia de grupos TEMPO en la superficie de la sílice también fue detectada por análisis termogravimétricos (TGA) los cuales fueron llevados a cabo en un analizador "Q500 TGA" usando una rampa de calentamiento de 2 °C/min hasta 75 °C, 30 min a 75 °C y por último 5 °C/min hasta 200 °C bajo un flujo de nitrógeno de 50 mL/h. La primera pérdida de peso correspondiente a la sílice funcionalizada con grupos TEMPO

(Si-O-TEMPO), fue atribuible a la pérdida de agua físicamente adsorbida en la rampa de temperatura hasta 75 °C. La pérdida de peso que ocurre en el intervalo 100 °C - 180 °C. (2.64 % peso) sugiere la remoción de TEMPO, ya que este nitróxido es bien conocido por exhibir alta volatilidad con tendencias a sublimarse a temperatura ambiente

Ejemplo 2. Preparación de sílice funcionalizada con grupos nitróxido (Si-O-TEMPO) en acetonitrilo.

Una solución de Br-TEMPO (0.465 g en 10 ml de acetonitrilo) obtenida en forma similar a la descrita en el ejemplo 1, fue adicionada por goteo a una suspensión de sílice (0.25g en 25 mL de acetonitrilo) en presencia de trietilamina (0.225 g) empleada como captor del ácido bromhídrico formado durante la reacción. La suspensión fue agitada durante 18 h a 60 °C. Posteriormente la sílice funcionalizada fue lavada con agua destilada y acetonitrilo limpio. La sílice modificada obtenida se caracterizó por FTIR y termogravimetría como en el ejemplo 1, comprobándose la presencia de los grupos nitróxido enlazados a la superficie.

Ejemplo 3. Preparación de injertos controlados de estireno-anhídrido maleico (SMA) sobre Si-O-TEMPO.

Una solución desgasificada de 0.70 g de Si-O-TEMPO obtenida en el Ejemplo 1 en 10 mL de monómero de estireno, en presencia de 0.2 mL de dimetil formamida (DMF) y 0.450 g de anhídrido maleico fue calentada en un reactor enchaquetado con agitación a 126 °C por 2 h. El material injertado (Si-*g*-SMA-TEMPO) se analizó por FT-IR exhibiendo nuevas bandas de absorción en las regiones de: 3000-3100 cm^{-1}, y 2980-2850 cm^{-1}, correspondientes a las vibraciones aromáticas (ν_s,C-H) y de los metilenos ($\nu_s CH_2$) del poliestireno. También, una fuerte banda de absorción en 1736 cm^{-1} se observó y atribuyó a las vibraciones características del grupo carbonilo del anhídrido maleico (ν_s,C=O). Por su

Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial

parte, el análisis termogravimétrico llevado a cabo hasta 200 °C, reveló un máximo local atribuido a la degradación parcial de material orgánico. Esta degradación principalmente fue atribuida a la separación de polímero del sustrato orgánico y/o a la apertura del anillo del grupo maleico presente en el SMA (rompimiento de cadenas). Para confirmar la degradación del polímero, las muestras injertadas se analizaron hasta 500 °C, en donde una perdida en peso a 371 °C, fue atribuida a la completa degradación del polímero de SMA.

Ejemplo 4. Preparación de injertos controlados de estireno-anhídrido maleico sobre Si-O-TEMPO en presencia de TEMPO adicional.

Una solución de 0.037 g de Si-O-TEMPO del Ejemplo 1 conteniendo 0.0009 g de TEMPO, en 10 mL de monómero de estireno, se calentó en presencia de 0.2 mL de DMF, 0.0904 g de anhídrido maleico y un exceso de TEMPO (0.0891 g) en un reactor enchaquetado con agitación a 126 °C por 4 h.

La sílice injertada se caracterizó por FTIR y termogravimetría como en el ejemplo 3, comprobándose la presencia del copolímero enlazado a la superficie de sílice.

IMPI Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial

REIVINDICACIONES

Habiendo descrito suficiente mi invención, considero como una novedad y por lo tanto reclamo como de mi exclusiva propiedad, lo contenido en las siguientes cláusulas:

1. Un primer proceso para la síntesis de injertos poliméricos sobre superficies que contengan grupos hidroxilo (–OH), o carboxilo (–COOH), o amino primarios (–NH2) o amino secundarios (–NHR) caracterizado porque comprende dos pasos:
   a) poner en contacto la superficie a modificar ya sea sílice, óxido o hidróxido metálico con una solución de una sal de oxoamonio, haluro de 4-oxo-2,2,6,6, tetrametilpiperidonio, y una amina terciaria, trietilamina, en un disolvente orgánico, diclorometano o acetonitrilo, filtrar y lavar.
   b) calentar el producto en presencia de monómeros vinílicos, preferentemente estireno, dienos conjugados, acroleína, acetato de vinilo, ésteres acrílicos o alquil acrílicos, alquil acrilamida y acrilonitrilo, en presencia de un radical libre estable de nitróxido y un disolvente.

2. Un proceso para la síntesis de injertos poliméricos sobre superficies que contengan grupos hidroxilo (–OH), o carboxilo (–COOH), o amino primarios (–NH2) o amino secundarios (–NHR) como el descrito en la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de reacción del primer paso es entre -10°C a 130°C y el período de tiempo de reacción es entre 1 a 30 minutos, y en cuyo segundo paso la temperatura de reacción es entre 60°C a 150°C por un período de tiempo entre 10 minutos a 72 horas.

3. Un proceso para la síntesis de injertos poliméricos sobre superficies que contengan grupos hidroxilo (–OH), o carboxilo (–COOH), o amino primarios (–NH2) o amino secundarios (–NHR) de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la superficie a modificar consiste en partículas o superficies de otras formas diferentes a partículas, de dióxido de silicio, silica o derivados de óxidos de silicio.

Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial

4. Un proceso para la síntesis de injertos poliméricos sobre superficies que contengan grupos hidroxilo (–OH), o carboxilo (–COOH), o amino primarios (–NH2) o amino secundarios (–NHR) como el descrito en la reivindicación 1, caracterizado porque en el paso uno, en lugar de utilizar como sal de oxoamonio el haluro de 4-oxo-2,2,6,6, tetrametilpiperidonio, se utiliza el haluro de 4-hidroxi-2,2,6,6, tetrametilpiperidonio o el haluro de 2,2,6,6, tetrametilpiperidonio.

5. Un proceso para la síntesis de injertos poliméricos sobre superficies que contengan grupos hidroxilo (–OH), o carboxilo (–COOH), o amino primarios (–NH2) o amino secundarios (–NHR) como el descrito en la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente empleado para solubilizar la sal de oxoamonio y para dispersar las partículas o superficies a modificar es cloroformo o tetrahidrofurano en lugar de diclorometano o acetonitrilo.

6. Un proceso para la síntesis de injertos poliméricos sobre superficies que contengan grupos hidroxilo (–OH), o carboxilo (–COOH), o amino primarios (–NH2) o amino secundarios (–NHR) como el descrito en la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de sílice, dióxido de silicio o derivados de éstos, es preferentemente de 1 miligramo en 500 mL hasta 1 miligramo en 2 mL del disolvente empleado para solubilizar la sal de oxoamonio y para dispersar las partículas o superficies a modificar.

7. Un proceso para la síntesis de injertos poliméricos sobre superficies que contengan grupos hidroxilo (–OH), o carboxilo (–COOH), o amino primarios (–NH2) o amino secundarios (–NHR) como el descrito en la reivindicación 1, caracterizado porque la amina terciaria a añadir es preferentemente pero no limitada a trietilamina.

8. Un proceso para la síntesis de injertos poliméricos sobre superficies que contengan grupos hidroxilo (–OH), o carboxilo (–COOH), o amino primarios (–NH2) o amino secundarios (–NHR) como el descrito en la reivindicación 1, caracterizado porque el segundo paso se puede llevar a cabo en ausencia de

disolvente (polimerización en masa, en donde el monómero es el medio de reacción) o en presencia de disolvente, preferentemente: diclorometano, acetonitrilo, cloroformo y tetrahidrofurano.

Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial

9. Un proceso para la síntesis de injertos poliméricos sobre superficies que contengan grupos hidroxilo (–OH), o carboxilo (–COOH), o amino primarios (–NH2) o amino secundarios (–NHR) como el descrito en la reivindicación 1, caracterizado porque los radicales libres estables de tipo nitróxido (N) apropiados para esta invención tienen la estructura general R'R''N-O•.

10. Un proceso para la síntesis de injertos poliméricos sobre superficies que contengan grupos hidroxilo (–OH), o carboxilo (–COOH), o amino primarios (–NH2) o amino secundarios (–NHR) como el descrito en la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar de sal de oxoamonio empleada preferentemente es de 1.1 a 3 moles por mol de amina utilizada.

11. Un proceso para la síntesis de injertos poliméricos sobre superficies que contengan grupos hidroxilo (–OH), o carboxilo (–COOH), o amino primarios (–NH2) o amino secundarios (–NHR) como el descrito en la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de amina terciaria preferentemente se encuentra en una relación molar de 1.05 a 1.5 moles de amina por moles de grupos funcionales a modificar.

12. Un segundo proceso para la funcionalización con grupos nitróxidos de superficies que contengan grupos hidroxilo (–OH), o carboxilo (–COOH), o amino primarios (–NH2) o amino secundarios (–NHR), que consiste en poner en contacto la superficie a modificar con una solución de una sal de oxoamonio, haluro de 4-oxo-2,2,6,6, tetrametilpiperidonio, y una amina terciaria, trietilamina, en un disolvente orgánico, diclorometano o acetonitrilo, filtrar y lavar para obtener como producto la superficie funcionalizada con grupos nitróxido.

Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial

RESUMEN

Esta invención pertenece al campo de la injerción de cadenas poliméricas con grupos funcionales en superficies que posean grupos hidroxilo o carbonilo o amina primaria o secundaria. Los métodos previamente disponibles para efectuar esta injerción requieren varios pasos químicos para llevarse a cabo y no son prácticos. Por ello se generó la presente invención en la que se requieren sólo dos pasos para crecer cadenas poliméricas a partir de la superficie. En el primer paso la superficie se pone en contacto con una solución de una sal de oxoaminium y de una amina terciaria en un disolvente orgánico. En un segundo paso se calienta el producto del paso anterior en presencia de uno o varios monómeros vinílicos, posiblemente conteniendo grupos funcionales adicionales, por varias horas y opcionalmente en presencia de un radical libre estable tipo nitróxido y opcionalmente de un disolvente.

Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial

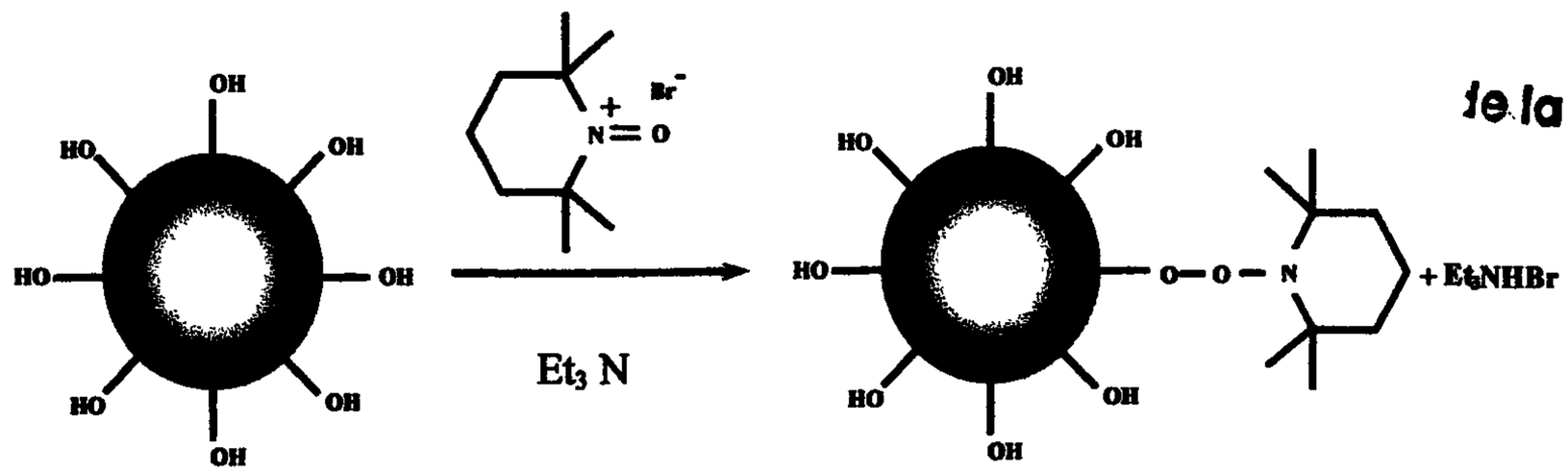


Figura 1

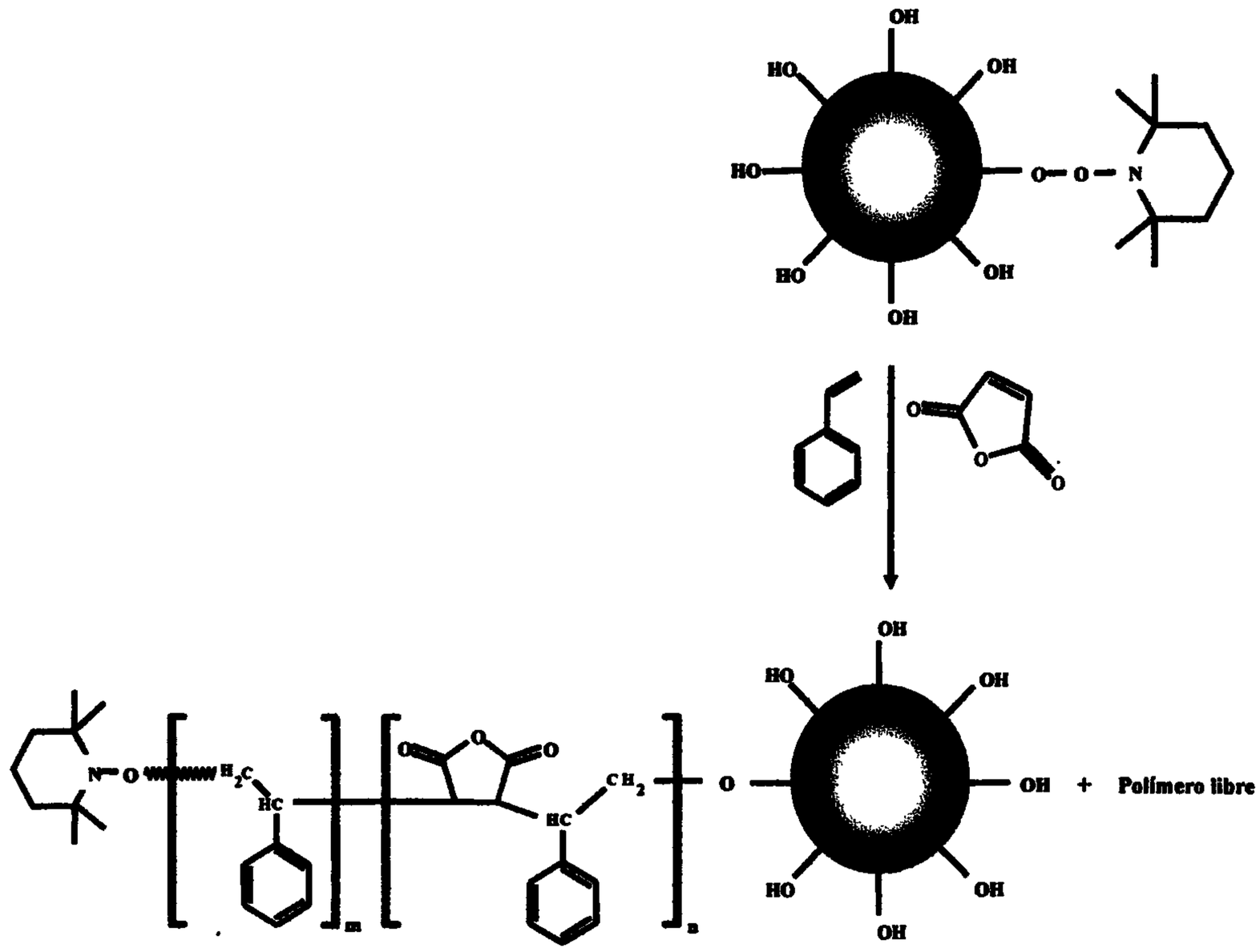


Figura 2