



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 102013020211-8 B1



(22) Data do Depósito: 08/08/2013

(45) Data de Concessão: 01/12/2020

(54) Título: MÉTODO DE OBTENÇÃO DE POLÍMEROS E COPOLÍMEROS A PARTIR DE ADUTOS DIENO-DIENÓFILO BIFUNCIONAIS

(51) Int.Cl.: C08G 67/02; C08G 18/00; C08G 73/10.

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP.

(72) Inventor(es): ANTONIO JOSÉ FELIX DE CARVALHO; ALESSANDRO GANDINI; TALITA MARTINS LACERDA; ADRIANE DE MEDEIROS FERREIRA.

(57) Resumo: MÉTODO DE OBTENÇÃO DE POLÍMEROS E COPOLÍMEROS A PARTIR DE ADUTOS DIENO-DIENÓFILO BIFUNCIONAIS. A presente invenção descreve um método de obtenção de polímeros e copolímeros, a partir de adutos do tipo dienodienófilo bifuncionais, por meio de reações Diels-Alder (DA) e retro-Díeis-Alder (RDA). Os polímeros e copolímeros obtidos permitem o preparo de materiais sem limite do número ou proporção relativa de comonômeros em sua estrutura, com ampla gama de aplicação como materiais termorreversíveis. O material obtido pode, opcionalmente, sofrer aromatização do aduto e, dessa forma, gerar polímeros estáveis mesmo em temperaturas elevadas

**MÉTODO DE OBTENÇÃO DE POLÍMEROS E COPOLÍMEROS A PARTIR DE
ADUTOS DIENO-DIENÓFILO BIFUNCIONAIS**

Campo da invenção:

[001] A presente invenção se insere no campo dos polímeros e copolímeros e descreve um método de obtenção de polímeros e copolímeros a partir de adutos do tipo dieno-dienófilo bifuncionais, ou seja, moléculas que têm funções químicas complementares e que contêm dieno e dienófilo, por meio de reações Diels-Alder (DA) e retro-Diels-Alder (rDA).

[002] Os polímeros e copolímeros obtidos permitem o preparo de materiais sem limite do número ou proporção relativa de comonômeros em sua estrutura.

Fundamentos da invenção:

[003] A tecnologia atual de polímeros permite, de um modo geral, o preparo de uma gama de estruturas e composições de materiais poliméricos, incluindo copolímeros formados por duas ou mais unidades monoméricas distintas na mesma estrutura, o que os torna um dos materiais mais versáteis disponíveis no mercado.

[004] Apesar da grande variedade de materiais poliméricos e da infinidade de composições passíveis de serem obtidas, a busca por novas estruturas continua sendo uma atividade de grande importância, uma vez que muitas estruturas já são previstas ou obtidas por técnicas específicas e de pouca viabilidade prática.

[005] Em função dos custos elevados ou da impossibilidade técnica de produção, opta-se pela mistura de materiais distintos na obtenção de combinações poliméricas que tenham propriedades distintas dos polímeros separadamente e que, ao mesmo tempo, atendam às necessidades

técnicas.

[006] Muitas vezes, no entanto, tais combinações não são viáveis por problemas de miscibilidade e/ou compatibilidade entre os componentes.

[007] A presente invenção visa a obtenção de polímeros e copolímeros a partir de adutos do tipo dieno-dienófilo bifuncionais, ou seja, moléculas que têm funções químicas complementares e que contêm dieno e dienófilo, por meio de reações Diels-Alder (DA) e retro-Diels-Alder (rDA).

[008] O método de obtenção ora proposto baseia-se em pelo menos quatro etapas fundamentais.

[009] A primeira etapa corresponde à síntese de monômeros bifuncionais, ou seja, moléculas que apresentam duas funções (que podem ser do mesmo grupo químico ou de dois grupos distintos) e compreendem pelo menos um aduto entre os referidos grupos funcionais, sendo este formado pela reação dieno/dienófilo.

[0010] Os monômeros bifuncionais da invenção são sintetizados via reação de Diels-Alder (DA), que corresponde a um dos métodos mais importantes na preparação de alquenos cílicos de seis membros. Esta reação envolve a adição 1,4 de um alqueno a um dieno conjugado, através de um processo que envolve a conversão de duas ligações π a duas ligações σ .

[0011] Reações que seguem este modelo também são chamadas de ciclo-adições [4+2], pois há a combinação de um sistema de quatro elétrons π (o dieno) com um sistema de dois elétrons π (o alqueno, chamado de dienófilo).

[0012] Este método pode também ser aplicado para monômeros contendo grupo vinílico, em que o produto formado

pode ser ramificado, conduzindo, assim, a um polímero reticulado.

[0013] Em uma segunda etapa, é realizada a polimerização do monômero ou monômeros para formar um polímero ou copolímero termorreversível.

[0014] Estes polímeros, além dos grupos funcionais formados, conterão, na sua cadeia principal, o aduto dieno/dienófilo, que confere a característica termorreversível.

[0015] Como o aduto é um alqueno cílico de seis membros, o dieno deve estar na configuração s-cis para que a reação ocorra. Por serem estereoespecíficos, os dienos cílicos estão fixos nesta conformação e, portanto, reagem rapidamente como dienos em reações de Diels-Alder (DA).

[0016] Em uma terceira etapa, misturas dos polímeros formados são aquecidas a temperaturas suficientes para que ocorra uma despolimerização via reação de retro-Diels-Alder (rDA), formando monômeros distintos daqueles obtidos na síntese dos monômeros funcionais.

[0017] Na quarta etapa, a temperatura do sistema é reduzida para favorecer a reação Diels-Alder (DA) e promover a repolimerização da mistura monomérica, sendo, portanto, as funções dieno e dienófilo os grupos reativos.

[0018] Desse modo, podem-se combinar polímeros distintos, em quaisquer proporções desejadas, para se obter um copolímero inovador.

[0019] Em uma quinta etapa opcional, pode ser realizada a aromatização dos adutos Diels-Alder (DA), a fim de produzir um polímero ou copolímero termicamente estável.

[0020] As temperaturas das reações dependem da

estrutura do dieno e do dienófilo. Para o sistema furano/maleimida, por exemplo, a temperatura para a reação Diels-Alder (DA) deve ser inferior a 70°C e a retro-Diels-Alder (rDA) ocorre acima de 110°C, preferencialmente.

[0021] Existe hoje um consenso sobre o fato de atribuir um caráter de “química click” à reação de Diels-Alder (DA), o que significa que esta permite sua modulação para garantir grande abrangência e altos rendimentos, além da minimização de subprodutos ou geração de subprodutos inofensivos e facilmente removíveis por técnicas não-cromatográficas.

[0022] Reações do tipo “click” devem ser estereoespecíficas, requererem condições simples (idealmente, o processo deve ser insensível a oxigênio e água), com materiais iniciais e reagentes altamente disponíveis.

[0023] Adicionalmente, caso haja a necessidade do uso de solventes, estes devem ser ecologicamente benignos ou facilmente removíveis. Além destes critérios, o produto deve, também, ser facilmente isolado.

[0024] Uma característica muito importante das reações de Diels-Alder (DA) é seu caráter termorreversível, ou seja, a possibilidade de direcionar a reação para o sentido dos produtos ou para o sentido dos reagentes pelo controle da temperatura do meio reacional. Neste caso, as temperaturas ótimas dependem, fundamentalmente, do sistema dieno - dienófilo em questão.

[0025] Este cenário favorável vem sendo explorado na síntese de polímeros termorreversíveis e demanda o estudo de novos materiais que possuem propriedades interessantes de

auto-reparação, de modo inovador na preparação de novas estruturas que não são facilmente preparadas pelas técnicas correntes.

[0026] O documento de anterioridade US 4.739.017 descreve o processo de grafitização de polímeros a partir das reações de Diels-Alder (DA), no qual o aduto é associado a substratos de poliolefinas ou polímeros vinílicos e, subsequentemente, decomposto termicamente para formar monômeros insaturados que são grafitizados com o substrato polimérico.

[0027] O mecanismo Diels-Alder (DA)/retro-Diels-Alder (rDA) foi usado apenas como agente de grafitização, mostrando a sua versatilidade na síntese de novos polímeros.

Antecedentes da invenção:

[0028] Na US 6.403.753, é descrito um método de síntese de poliuretanas termicamente removíveis pela polimerização de uma mistura de compostos derivados de furano e maleimida, com grupos funcionais álcool e isocianato, de modo que as funções reajam para formar ligações uretana e os grupos furano e maleimida reajam para formar o aduto Diels-Alder (DA).

[0029] A poliuretana é então despolimerizada (removida) pelo aquecimento do sistema, ocorrendo a reação de retro-Diels-Alder (rDA). Esta invenção se destina apenas à reversão de um sistema polimérico nos seus monômeros iniciais e não para o preparo de novas estruturas.

[0030] A patente WO 2005/056636A2 descreve um método de preparação de polímeros hidrossolúveis e não peptídicos, constituídos de grupos maleimida, mais especificamente, polímeros do tipo polietilenoglicol com funções maleimida

terminais.

[0031] Já a patente WO 2010/033028 A1 descreve a produção de um polímero entrecruzado, no qual o entrecruzamento é dado por adutos do tipo Diels-Alder (DA) obtidos por um furano substituído, isto é, pela reação de um amino furano com um copolímero de monóxido de carbono e um composto olefínico insaturado.

[0032] Apesar dos avanços consideráveis nos métodos de síntese de polímeros e copolímeros, certas estruturas e composições de copolímeros não são facilmente sintetizadas e, considerando o atual estado da técnica, ainda não são disponíveis.

[0033] Dessa forma, o desenvolvimento de novos materiais poliméricos continua sendo um grande desafio e, neste contexto, está inserido o objetivo da presente invenção.

[0034] Dentre os desafios, a inserção de diferentes estruturas em uma mesma cadeia molecular apresenta grandes limitações. Assim, o método ora proposto representa um grande avanço no que diz respeito à síntese de materiais poliméricos originais e inovadores, com novas propriedades e possibilidades de aplicação.

Sumário da invenção:

[0035] A presente invenção descreve um método de obtenção de polímeros e copolímeros, a partir de adutos do tipo dieno-dienófilo bifuncionais, por meio de reações Diels-Alder (DA) e retro-Diels-Alder (rDA).

[0036] Os polímeros e copolímeros obtidos permitem o preparo de materiais sem limite do número ou proporção relativa de comonômeros em sua estrutura.

Breve descrição das figuras:

[0037] A presente invenção pode ser mais bem entendida mediante referência as figuras anexas e suas descrições:

[0038] A Figura 1 apresenta um fluxograma do método de obtenção da presente invenção.

[0039] As Figuras 2A, 2B, 2C, 2D e 2E mostram estruturas de bismaleimidas típicas que podem ser empregadas na síntese dos adutos Diels-Alder (DA) da presente invenção.

[0040] As Figuras 3A, 3B e 3C apresentam estruturas típicas de compostos furânicos que podem ser utilizados na síntese dos adutos Diels-Alder (DA) da presente invenção.

[0041] A Figura 4 apresenta a reação envolvida no processo de aromatização do aduto.

[0042] A Figura 5 apresenta os espectros de infravermelho dos monômeros com função do tipo Diels-Alder (DA) preparados de acordo com o Exemplo 1.

[0043] A Figura 6 apresenta espectros de ressonância magnética nuclear de próton ($^1\text{HRMN}$) dos monômeros com função aduto do tipo Diels-Alder (DA) preparados de acordo com o Exemplo 1.

[0044] A Figura 7 representa esquematicamente uma das possíveis sequências de reações envolvidas na obtenção de um polímero do tipo poliéster de acordo com a presente invenção.

[0045] A Figura 8 representa esquematicamente uma das possíveis sequências de reações envolvidas na obtenção de um polímero do tipo poliuretano de acordo com a presente invenção.

[0046] As Figuras 9A, 9B e 9C apresentam espectros

de infravermelho dos polímeros poliéster (A) e poliuretano (B) e do copolímero preparados de acordo com o Exemplo 1.

[0047] As Figuras 10A e 10B apresentam espectros de ressonância magnética nuclear de próton ($^1\text{H}\text{RMN}$) dos polímeros poliuretana e poliéster, respectivamente, preparados de acordo com o Exemplo 1.

[0048] A Figura 11 apresenta o termograma de calorimetria diferencial de varredura (DSC) dos polímeros poliéster (A) e poliuretano (B) e do copolímero preparados de acordo com o Exemplo 1.

[0049] A Figura 12 apresenta curvas de módulo em função da temperatura obtidas por análise dinâmico-mecânica (DMA) dos polímeros poliéster (A) e poliuretano (B) e do copolímero preparados de acordo com o Exemplo 1.

[0050] A Figura 13 apresenta a curva de tangente de delta em função da temperatura obtida por análise dinâmico-mecânica (DMA) dos polímeros poliéster (A) e poliuretano (B) e do copolímero preparados de acordo com o Exemplo 1.

[0051] A Figura 14 é uma representação esquemática das etapas de reação do processo de preparação dos monômeros empregando o aduto furano-anidrido maleico, uma amina funcionalizada e um derivado furânico, preparados de acordo com o Exemplo 2.

Descrição detalhada da invenção:

[0052] A presente invenção descreve um método de obtenção de polímeros e copolímeros a partir de adutos do tipo dieno-dienófilo bifuncionais, ou seja, moléculas que têm funções químicas complementares e que contêm dieno e dienófilo, por meio de reações Diels-Alder (DA) e retro-Diels-Alder (rDA).

[0053] O método compreende as etapas de:

- a) sintetizar monômeros bifuncionais pela reação de Diels-Alder (DA);
- b) polimerizar os monômeros obtidos na etapa (a) por polimerização em etapas ou por adição;
- c) combinar os diferentes polímeros obtidos na etapa (b) e aquecê-los a uma temperatura superior à temperatura de despolimerização para produzir monômeros com funções dieno e dienófilo reativas pela reação retro-Diels-Alder (rDA);
- d) resfriar o produto obtido na etapa (c) para promover a polimerização via reação de Diels-Alder (DA).

[0054] O método da presente invenção está representado no fluxograma da Figura 1.

[0055] Adicionalmente, o método ainda compreende uma etapa opcional (e), na qual o produto obtido na etapa (d) é aromatizado pela conversão do aduto em um grupo aromático termicamente estável.

[0056] Alternativamente, na etapa (c), o tempo e/ou as condições de temperatura podem ser ajustados para promover uma despolimerização incompleta e, assim, gerar trechos menores de cadeias no lugar de monômeros.

[0057] Os trechos podem ser repolimerizados para dar origem a copolímeros em bloco no lugar de copolímeros estatísticos, com blocos de tamanho variável em função das condições experimentais de temperatura e/ou de tempo de reação escolhidas.

[0058] Abaixo, as etapas do método de obtenção de polímeros e copolímeros são mais bem descritas:

- Síntese dos monômeros bifuncionais pela reação de Diels-Alder (DA) :

[0059] Os monômeros bifuncionais da invenção são sintetizados a partir de moléculas com funções complementares contendo dieno e dienófilo, por meio da reação de Diels-Alder (DA).

[0060] Os monômeros obtidos conforme a etapa (a) contêm pelo menos um aduto termorreversível do tipo dieno-dienófilo na parte central da molécula e, pelo menos dois grupos funcionais que podem ser empregados em processos de polimerização por etapas (como ácido carboxílico, amina, hidroxila, isocianato e epóxido) ou de adição (como grupos vinílicos, acrílicos, dentre outros).

[0061] Os dois grupos funcionais podem ser iguais (tal como um diisocianato) ou podem reagir entre si (tal como um grupo ácido e um grupo hidroxila).

[0062] No caso dos monômeros contendo grupo vinílicos, o produto formado poderá ser ramificado, conduzindo, assim, a um polímero reticulado ou em forma de rede tridimensional.

[0063] Em modalidades preferidas da invenção, os dienos empregados na síntese dos adutos pertencem a classe dos compostos furânicos e os dienófilos empregados na síntese dos adutos pertencem a classe das maleimidas.

[0064] Mais especificamente, o método ora proposto engloba a reação Diels-Alder (DA) entre uma molécula de bismaleimida e duas moléculas de álcoois derivados de furano ou entre uma molécula de bismaleimida e duas moléculas de aminas derivadas de furano ou entre um difurano e dois derivados de maleimida, de acordo com a função química que se deseja adicionar, formando monômeros com duas estruturas do tipo aduto Diels-Alder (DA) em seu interior.

[0065] As moléculas de bismaleimidas que podem ser utilizadas na síntese dos monômeros descritos na presente patente são selecionadas dentre: 4,4'-difenilmetano bismaleimida, bis-(3-etil-5-metil-4-maleimidofenil) metano, 2,2'-bis-[4-(4-maleimido fenoxi) fenil] propano, N,N'-(1,3-fenil eno) dimaleimida, 1,1'-(metilenedi-4,1-fenileno)bismaleimida, N,N'-(4-metil-1,3-fenileno)bismaleimida, 1,1'-(3,3'-dimetil -1,1'-bifenil-4,4'-diil) bismaleimida e 1,4-di(maleimido) butano. As Figuras 2A, 2B, 2C, 2D e 2E mostram estruturas de bismaleimidas típicas que podem ser empregadas.

[0066] Os compostos furânicos são selecionados dentre álcool furfurílico, fururilamina, furfurilisocianato, vinilfurano e furfurilacrilato. As Figuras 3A, 3B e 3C apresentam estruturas de compostos furânicos que podem ser utilizados.

[0067] Os diisocianatos passíveis de uso na síntese dos homopolímeros são selecionados dentre 2,4-tolueno diisocianato (TDI), 2,6-tolueno diisocianato (TDI), bem como suas misturas 65:35 e 80:20 (2,4:2,6), 4,4'-difenil metano diisocianato (MDI), 2,4'-difenil metano diisocianato (MDI), 2,2'-difenil metano diisocianato (MDI), 1,6-hexametileno diisocianato (HDI), 5-isocianato-1-(metilisocianato)-1,3,3'- trimetil ciclohexano (isoforona diisocianato (IPDI)), bis (isocianato-1-metil- 1-etil)-1,3-benzeno (meta-tetrametilxileno diisocianato (TMXDI)), 4,4'-diciclohexilmetano diisocianato (HMDI)/1,1'-metileno-bis(4-isocianato ciclohexano), trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato/1,1',1"-metilenotris (4 isocianato benzeno), naftaleno 1,5-diisocianato (NDI)/1,5 diisocianato naftaleno.

[0068] Há, ainda, a possibilidade de produzir monômeros a partir de trismaleimidas, que são passíveis de reações de Diels-Alder (DA) com as proporções estequiométricas de espécies do tipo furano-OH, furano-NH₂, dentre outras, resultando em monômeros bifuncionais que contém um grupo do tipo aduto Diels-Alder (DA) em seu interior.

[0069] As reações são conduzidas em condições que favoreçam a reação de Diels-Alder (DA), condições estas que variam de acordo com o sistema dieno-dienófilo em questão.

[0070] No caso do sistema furano-maleimida, a reação de Diels-Alder (DA) é favorecida na temperatura que varia entre 10 e 80°C, preferencialmente entre 35 e 70°C, mais preferencialmente entre 50 e 60°C.

[0071] O solvente escolhido deve ser um bom solvente para os derivados de furano e maleimida, mas um mau solvente para o produto da reação de Diels-Alder (DA), a fim de facilitar o isolamento do produto, ou em massa, caso a mistura de dieno e dienófilo seja líquida em temperaturas inferiores a 70°C.

[0072] Solventes são selecionados do grupo que consiste em: tolueno, N, N-dimetilformamida, N-metil-pirolidona, dimetil sulfóxido, etileno glicol, glicerol, acetato de butila, acetato de etila, diacetona álcool e misturas destes em quaisquer proporções.

- Polimerização dos monômeros obtidos na etapa (a) por polimerização em etapas ou por adição:

[0073] Na etapa (b), o monômero sintetizado em (a) é polimerizado via processo de polimerização por etapas, resultando em polímeros com funções como poliuretanos,

poliésteres, poliamidas, poliimidas, polibases de Schiff, resinas epóxido e poliimidas, intercaladas com o aduto Diels-Alder (DA).

[0074] No caso dos monômeros isocianato e hidroxila, será gerado um polímero cuja unidade repetitiva é representada por:

- (aduto - NHC = O) -

[0075] Alternativamente, o monômero é polimerizado por um processo de polimerização por adição como, por exemplo, a partir de unidades vinílicas ou acrílicas intercaladas com o aduto Diels-Alder (DA), de modo que a estrutura gerada apresente alternadamente as funções obtidas na polimerização e o aduto Diels-Alder (DA), levando a redes estirênicas tridimensionais.

[0076] A reação de polimerização não interfere no aduto, de modo que a função termorreversível da molécula é, então, preservada.

[0077] As reações de polimerização devem ser realizadas seguindo os princípios clássicos de polimerização em etapas ou por adição, ou seja, os parâmetros básicos de tempo e temperatura.

[0078] Na polimerização de derivados de álcool bifuncionais e derivados de cloretos de ácido bifuncionais, a reação de polimerização deve ser conduzida em solventes clorados, preferencialmente 1,1,2,2-tetracloroetano, na presença de piridina, trietilamina, ou outra base similar, a fim de neutralizar o ácido clorídrico formado com o avanço da reação.

[0079] As reações de polimerização em etapas devem ser feitas em atmosfera de nitrogênio, e no momento da adição

de um monômero ao outro, o frasco de reação deve ser mantido em temperaturas próximas de 0°C. Ao final da adição, a temperatura é elevada até 80°C.

- Combinação dos diferentes polímeros obtidos na etapa (b) e aquecimento destes a uma temperatura superior a temperatura de despolimerização para produzir monômeros com funções dieno e dienófilo reativas pela reação retro-Diels-Alder (rDA) :

[0080] Na etapa (c), diferentes polímeros obtidos na etapa (b) foram combinados e aquecidos a uma temperatura superior à temperatura de despolimerização.

[0081] A temperatura promove a quebra do aduto retro-Diels-Alder (rDA) para produzir uma mistura de monômeros com as funções dieno e dienófilo reativas, conservando as funções químicas geradas durante a polimerização.

[0082] A reação de despolimerização ocorre na presença de um solvente comum aos polímeros misturados ou na ausência de solventes.

[0083] Caso o polímero de partida seja um poliuretano, o monômero formado terá a seguinte forma geral:

- (dieno - R - NH(C = O) - O - R' - dienófilo) -

[0084] No caso da combinação furano-maleimida, devem ser empregadas temperaturas superiores a 110°C. De um modo geral, a reação de despolimerização ocorre em temperaturas que variam entre 100 e 200°C, preferencialmente entre 110 e 180°C.

[0085] É importante notar que os monômeros formados desta vez não serão os mesmos monômeros utilizados na síntese destes polímeros, mas sim monômeros cujas funções reativas correspondem a estruturas dieno/dienófilo geradas pela reação

de retro-Diels-Alder (rDA), favorecida a altas temperaturas.

[0086] Alternativamente, tanto o tempo quanto as condições de temperatura podem ser ajustados para promover uma despolimerização incompleta e, assim, gerar trechos menores de cadeias no lugar de monômeros.

- Resfriamento do produto obtido na etapa (c) para promover a polimerização via reação de Diels-Alder (DA):

[0087] Na etapa (d), os produtos obtidos na etapa (c) são misturados e resfriados em temperatura inferior a 100°C, preferencialmente inferior a 70°C, para promover a repolimerização via Diels-Alder (DA) e produzir copolímeros estatísticos termorreversíveis, com as funções químicas dos polímeros de partida.

[0088] Em modalidades preferenciais da invenção, a reação de repolimerização via Diels-Alder (DA) ocorre em temperaturas que variam de 0 e 100°C, preferencialmente entre 25 e 65 °C.

[0089] É importante que a mistura permaneça líquida durante todo o processo reacional. Caso os polímeros sejam sólidos na temperatura necessária para a polimerização, um solvente deve ser utilizado de modo que tanto os polímeros de partida como o copolímero formado sejam solúveis na temperatura de polimerização via Diels-Alder (DA).

[0090] A característica termorreversível é conferida devido à presença de adutos dieno-dienófilo na cadeia principal.

[0091] Quando os polímeros são despolimerizados de forma incompleta, os trechos menores de cadeias formados são repolimerizados para dar origem a copolímeros em bloco no lugar de copolímeros estatísticos, com blocos de tamanho

variável em função das condições experimentais de temperatura e/ou de tempo de reação escolhidas.

- Aromatização do produto obtido na etapa (d) pela conversão do aduto em um grupo aromático termicamente estável:

[0092] Por fim, há a possibilidade de, opcionalmente, uma vez produzido o copolímero desejado, convertê-lo em uma estrutura termicamente estável por meio da aromatização do aduto.

[0093] Dessa forma, o polímero e copolímero obtido pelo método da invenção resistirá à altas temperaturas, sem a ocorrência da termorreversibilidade aos monômeros de partida.

[0094] A aromatização é conduzida na presença de um agente desidratante fraco, como o anidrido acético, em temperaturas superiores a 80°C e 150°C e está representado na Figura 4.

Exemplos da invenção:

- Exemplo 1:

[0095] O exemplo abaixo se refere ao método de obtenção de um copolímero aleatório com as funções éster e uretano.

(i) *Síntese de um diol constituído por duas funções DA internas:*

[0096] Em um balão de fundo redondo de 25 ml, dissolve-se 1 g (3 mmol) de 1,1-metilenodi-4,1-fenileno bismaleimida em 5 ml de clorofórmio.

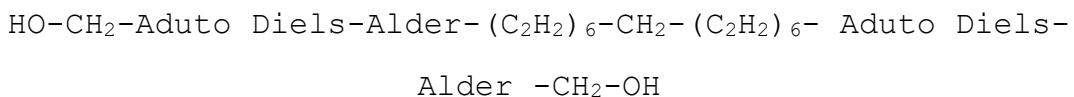
[0097] A esta solução, são adicionados 0,7 ml (9 mmol) de álcool furfurílico. A mistura é aquecida a 55°C e mantida sob agitação magnética durante 24 horas.

[0098] Ao final deste período, o balão de reação é

mantido a -20°C por 24 horas. O produto é isolado por cristalização em condições de baixa temperatura e, depois, lavado com éter etílico e seco em alto vácuo (em uma pressão de aproximadamente 10 mbar), sendo que a água e o éter etílico liberados são recolhidos em uma armadilha ("trap") resfriada com N₂ líquido.

[0099] O rendimento da reação é de aproximadamente 70 %.

[00100] O produto da reação corresponde a um monômero bifuncional constituído por duas unidades do tipo aduto Diels-Alder em seu interior, cuja estrutura é:



[00101] As Figuras 5 e 6 mostram, respectivamente, espectros de infravermelho e espectros de ressonância magnética nuclear de próton (¹HRMN) dos monômeros obtidos.

(ii) Sínteses dos homopolímeros:

ii.a - Poliéster:

[00102] Em um balão de fundo redondo de 50 ml, são dissolvidos 1,8 g (3,6 mmol) do diol descrito em (i) em 13 ml de 1,1,2,2-tetracloroetano (TCE) e 7 ml de piridina, sendo o sistema mantido a 0°C.

[00103] À solução, são adicionadas, gota a gota, 0,70 g (3,8 mmol) de dicloreto de adipóila dissolvido em 5 ml de TCE. A solução é mantida sob agitação magnética por 2 horas, a temperatura ambiente. O produto da reação é precipitado em metanol e filtrado, com rendimento de aproximadamente 40 %.

ii.b - Poliuretano:

[00104] Em um balão de fundo redondo de 50 ml, são dissolvidos 0,60 g (3,5 mmol) de hexametileno diisocianato

em 3,5 ml de N,N-dimetilformamida (DMF).

[00105] Em seguida, são adicionadas gotas de catalisador (no caso, dilaurato de dibutilestanho) e 1,5 g (3,14 mmol) do diol descrito em (i), previamente dissolvido em 9 ml de TCE.

[00106] A solução é mantida sob agitação magnética por um período de 4 horas, a 57°C. O produto é precipitado em metanol e filtrado, com rendimento de aproximadamente 60 %.

(iii) Síntese do copolímero:

[00107] Em um balão de fundo redondo de 25 ml, são adicionados 0,5 g do poliéster descrito em (ii.a) e 0,5 g da poliuretana descrita em (ii.b).

[00108] Estes polímeros são previamente dissolvidos em 5 ml de DMF e mantidos sob agitação magnética por 2 horas a 120°C, temperatura que favorece a reação de retro-Diels-Alder (rDA).

[00109] Após 2 horas, a temperatura da solução é reduzida para 65°C, temperatura em que a reação de Diels-Alder é favorecida, e permanece constante por 4 horas. O material é precipitado em metanol e filtrado.

[00110] As Figuras 7 e 8 mostram, respectivamente, um esquema de uma das possíveis sequências de reações envolvidas na obtenção de um polímero do tipo poliéster e um polímero do tipo poliuretano de acordo com a invenção.

[00111] As Figuras 9A, 9B e 9C mostram espectros de infravermelho dos polímeros poliéster e poliuretana e do copolímero preparados conforme o presente exemplo. As Figuras 10A e 10B apresentam espectros de ressonância magnética nuclear de próton (1HRMN) dos mesmos polímeros.

[00112] As Figuras 11, 12 e 13, respectivamente, apresentam o termograma de calorimetria diferencial de varredura (DSC), as curvas de módulo em função da temperatura obtidas por análise dinâmico-mecânica (DMA) e a curva de tangente de delta em função da temperatura obtida por análise dinâmico-mecânica (DMA) dos polímeros e copolímero obtidos.

- Exemplo 2:

[00113] O exemplo abaixo se refere a um método alternativo de obtenção de um copolímero aleatório com as funções éster e uretano.

[00114] A Figura 14 é uma representação esquemática das etapas de reação do processo de preparação dos monômeros por uma rota alternativa, a qual emprega o aduto furano-anidrido maleico, uma amina funcionalizada e um derivado furânico.

(i) *Síntese de um diol constituído por uma função Diels-Alder interna:*

[00115] Em um balão de fundo redondo de 25 ml, dissolve-se 1 g (6 mmol) de 3,6-epoxi-1,2,3,6-tetrahidro anidrido ftálico (aduto furano-anidrido maleico) em 5 ml de metanol seco.

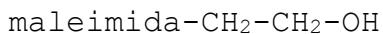
[00116] A esta solução, são adicionados 0,37 g (6 mmol) de furfuralamina. A mistura é aquecida a 65°C e mantida a refluxo e sob agitação magnética durante 24 horas.

[00117] Ao final deste período, o balão de reação é mantido a -20°C por 24 horas. O produto é isolado por cristalização em condições de baixa temperatura e, depois, lavado com éter etílico e seco em alto vácuo (pressão de aproximadamente 10 mbar), sendo que a água e o éter etílico residuais são recolhidos em uma armadilha ("trap") resfriada

com N₂ líquido.

[00118] O produto é, posteriormente, submetido à reação de retro-Diels-Alder para eliminação da porção furano do aduto furano-anidrido maleico, em refluxo de tolueno, por 24 horas.

[00119] O produto corresponde, portanto, a uma maleimida de estrutura:



[00120] Por fim, em uma reação de Diels-Alder, reage-se 1 g (7 mmol) da maleimida com 0,69 g (7 mmol) de álcool furfurílico, em 5 ml de acetato de etila, a 65°C, por 24 horas.

[00121] O produto da reação corresponde a um monômero bifuncional constituído por uma unidade do tipo aduto Diels-Alder em seu interior, cuja estrutura é:



(ii) Sínteses dos homopolímeros:

ii.a - Poliéster:

[00122] Em um balão de fundo redondo de 50 ml, é dissolvido 1 g (4 mmol) do diol descrito em (i) em 13 ml de 1,1,2,2-tetracloroetano (TCE) e 7 ml de piridina, sendo o sistema mantido a 0°C.

[00123] À solução, são adicionadas, gota a gota, 0,73 g (4 mmol) de cloreto de adipóila dissolvido em 5 ml de TCE. A solução é mantida sob agitação magnética por 2 horas, a temperatura ambiente. O produto da reação é precipitado em metanol e filtrado, com rendimento de aproximadamente 50 %.

ii.b - Poliuretano:

[00124] Em um balão de fundo redondo de 50 ml, são dissolvidos 0,60 g (3,5 mmol) de hexametileno diisocianato

em 3,5 ml de N,N-dimetilformamida (DMF).

[00125] Em seguida, são adicionadas gotas de catalisador (no caso, dilaurato de dibutilestanho) e 1,5 g (3,14 mmol) do diol descrito em (i), previamente dissolvido em 9 ml de TCE.

[00126] A solução é mantida sob agitação magnética por um período de 4 horas, a 57°C. O produto é precipitado em metanol e filtrado, com rendimento de aproximadamente 60%.

(iii) Síntese do copolímero:

[00127] Em um balão de fundo redondo de 25 ml, são adicionados 0,5 g do poliéster descrito em (ii.a) e 0,5 g da poliuretana descrita em (ii.b).

[00128] Estes polímeros são previamente dissolvidos em 5 ml de DMF e mantidos sob agitação magnética por 2 horas a 120°C, temperatura que favorece a reação de retro-Diels-Alder (rDA).

[00129] Após 2 horas, a temperatura da solução é reduzida para 65°C, temperatura em que a reação de Diels-Alder (DA) é favorecida, e permanece constante por 4 horas. O material é precipitado em metanol e filtrado.

[00130] As Figuras 7 e 8 mostram, respectivamente, um esquema de uma das possíveis sequências de reações envolvidas na obtenção de um polímero do tipo poliéster e um polímero do tipo poliuretano de acordo com a invenção.

[00131] Como é possível observar, os polímeros e copolímeros obtidos permitem o preparo de materiais sem limite do número ou proporção relativa de comonômeros em sua estrutura.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de obtenção de polímeros e copolímeros a partir de adutos dieno-dienófilo bifuncionais **caracterizado** por compreender as etapas de:

a) sintetizar monômeros bifuncionais pela reação de Diels-Alder (DA);

b) polimerizar os monômeros sintetizados na etapa (a) por polimerização em etapas ou por adição, resultando em polímeros com funções como poliuretanos, poliésteres, poliamidas, poliimidas, polibases de Schiff, resinas epóxido e poliimidas ou redes poliméricas derivadas de grupos vinílicos ou acrílicos, de modo que a polimerização não interfere no aduto;

c) combinar os diferentes polímeros obtidos na etapa (b) e aquecê-los a uma temperatura superior a temperatura de despolimerização pela reação retro-Diels-Alder (rDA); sendo que os monômeros obtidos apresentam funções dieno e dienófilo reativas e conservam as funções químicas geradas durante a etapa (b); e

d) resfriar o produto obtido na etapa (c) para promover a polimerização via reação de Diels-Alder (DA).

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de ainda compreender uma etapa (e), na qual o produto obtido na etapa (d) é aromatizado pela conversão do aduto em um grupo aromático termicamente estável.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que, na etapa (a), os monômeros bifuncionais são obtidos a partir de bismaleimidas ou trismaleimidas, compostos furânicos ou diisocianatos.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que os monômeros bifuncionais são obtidos a partir de uma molécula de bismaleimida e duas moléculas de álcoois derivados de furano ou entre uma molécula de bismaleimida e duas moléculas de aminas derivadas de furano ou entre um difurano e dois derivados de maleimida.

5. Método, de acordo com as reivindicações 3 ou 4, **caracterizado** pelo fato de que as moléculas de bismaleimidas são selecionadas do grupo que consiste em: 4,4'-difenilmetano bismaleimida, bis-(3-etil-5-metil-4-maleimidofenil) metano, 2,2'-bis-[4-(4-maleimido fenoxi) fenil] propano, N,N'-(1,3-fenil eno) dimaleimida, 1,1'-(metilenedi-4,1-fenileno)bismaleimida, N,N'-(4-metil-1,3-fenileno)bismaleimida, 1,1'-(3,3'-dimetil -1,1'-bifenil-4,4'-diil) bismaleimida e 1,4-di(maleimido) butano.

6. Método, de acordo com as reivindicações 3 ou 4, **caracterizado** pelo fato de que os compostos furânicos são selecionados do grupo que consiste em álcool furfurílico, fururilamina, furfurilisocianato, vinilfurano e furfurilacrilato.

7. Método, de acordo com as reivindicações 3 ou 4, **caracterizado** pelo fato de que os diisocianatos passíveis de uso na síntese dos homopolímeros são selecionados do grupo que consiste em 2,4-tolueno diisocianato (TDI), 2,6-tolueno diisocianato (TDI), bem como suas misturas 65:35 e 80:20 (2,4:2,6), 4,4'-difenil metano diisocianato (MDI), 2,4'-difenil metano diisocianato (MDI), 2,2'-difenil metano diisocianato (MDI), 1,6-hexametileno diisocianato (HDI), 5-isocianato-1-(metilisocianato)-1,3,3'- trimetil ciclohexano (isoforona diisocianato (IPDI)), bis (isocianato-1-metil- 1-

etil)-1,3-benzeno (meta-tetrametilxileno diisocianato (TMXDI)), 4,4'-diciclohexilmetano diisocianato (HMDI)/1,1'-metileno-bis(4-isocianato ciclohexano), trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato/1,1',1"-metilenotris (4 isocianato benzeno), naftaleno 1,5-diisocianato (NDI)/1,5 diisocianato naftaleno.

8. Método, de acordo com as reivindicações 1 ou 3, **caracterizado** pelo fato de que os monômeros bifuncionais da etapa (a) contêm pelo menos um aduto termorreversível do tipo dieno-dienófilo na parte central da molécula e pelo menos dois grupos funcionais selecionados dentre ácido carboxílico, amina, hidroxila, isocianato, epóxido e grupos vinílicos ou acrílicos.

9. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a reação de Diels-Alder (DA) é executada na temperatura que varia entre 10 e 80°C, preferencialmente entre 35 e 70°C, mais preferencialmente entre 50 e 60°C.

10. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o solvente utilizado na etapa (a) é selecionados do grupo que consiste em: tolueno, N, N-dimetilformamida, N-metil-pirolidona, dimetil sulfóxido, etileno glicol, glicerol, acetato de butila, acetato de etila, diacetona álcool e misturas destes em quaisquer proporções.

11. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que na etapa b) a reação de despolimerização ocorre na presença de um solvente comum aos polímeros misturados ou na ausência de solventes.

12. Método, de acordo com as reivindicações 1 ou 11 ,

caracterizado pelo fato de que a reação de despolimerização ocorre em temperaturas que variam entre 100 e 200°C, preferencialmente entre 110 e 180°C.

13. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que, alternativamente, na etapa (c), os polímeros obtidos na etapa (b) são aquecidos por tempos reduzidos na temperatura de despolimerização (rDA) e/ou temperaturas menores para gerar trechos menores de cadeias.

14. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que, na etapa (d), a reação de repolimerização via Diels-Alder (DA) ocorre em temperaturas que variam de 0 e 100°C, preferencialmente entre 25 e 65 °C.

15. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que na etapa d) os trechos menores de cadeias são repolimerizados em condições de temperatura e / ou de tempo de reação para dar origem a copolímeros em bloco de tamanho variável.

16. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 ou 15, **caracterizado** pelo fato de que a mistura permanece líquida durante todo o processo reacional.

17. Método, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de que a aromatização do aduto é conduzida na presença de um agente desidratante fraco, em temperaturas superiores a 80 e 150°C.

18. Método, de acordo com a reivindicação 17, **caracterizado** pelo fato de que o agente desidratante fraco é o anidrido acético.

19. Método, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 ou 18, **caracterizado** pelo fato de que os polímeros obtidos não apresentam limite do número ou proporção relativa de comonômeros em sua estrutura.

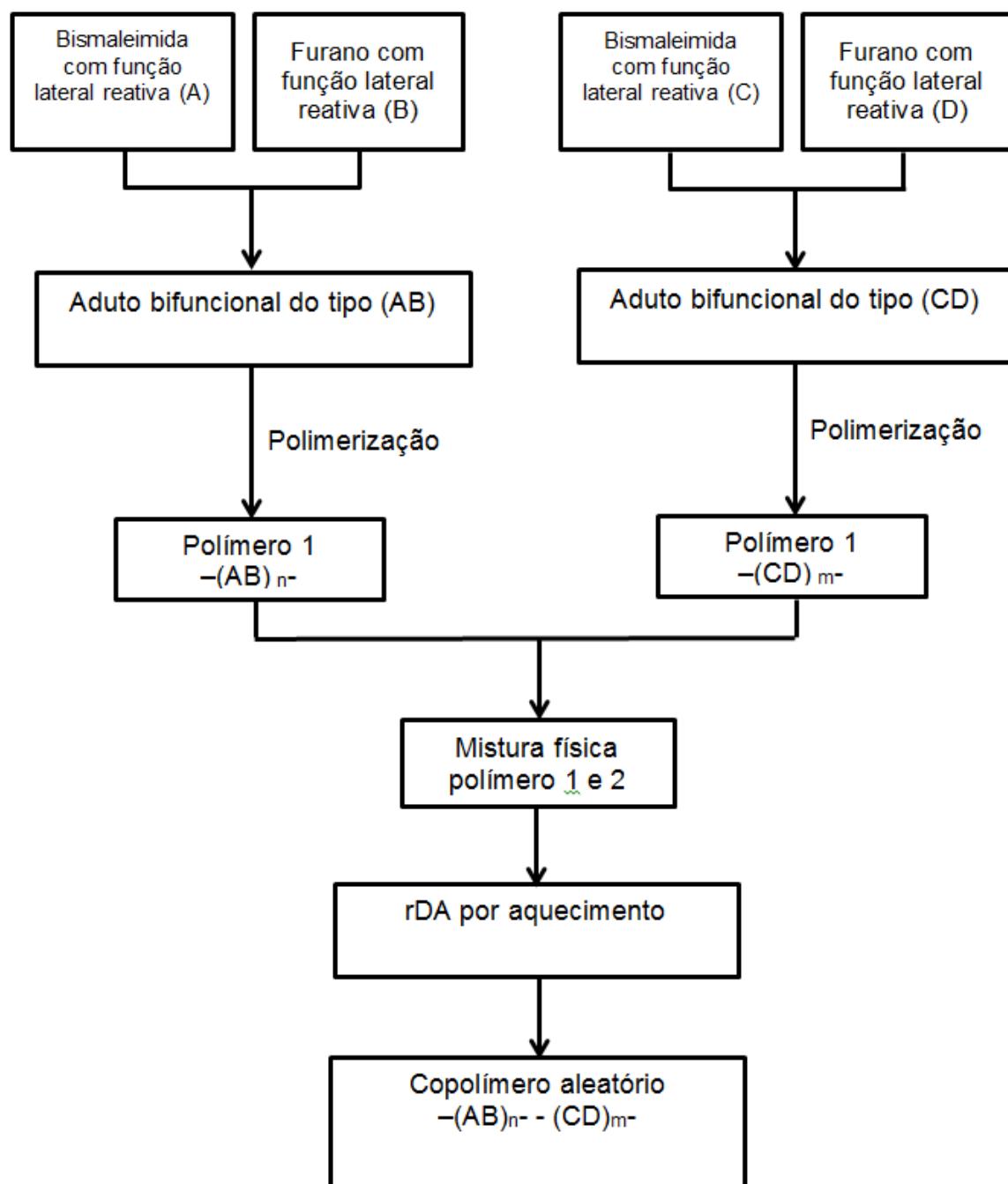
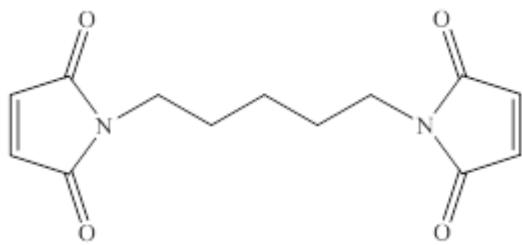
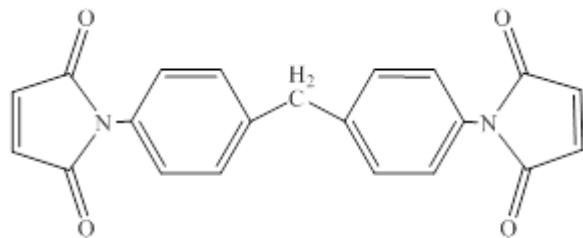
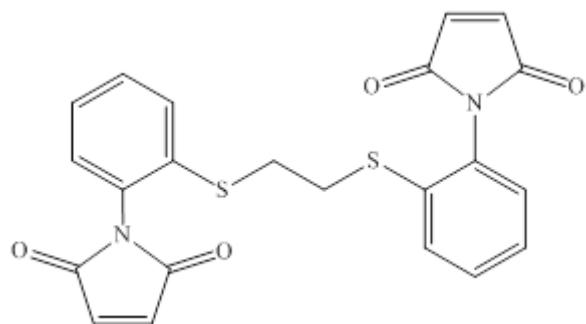
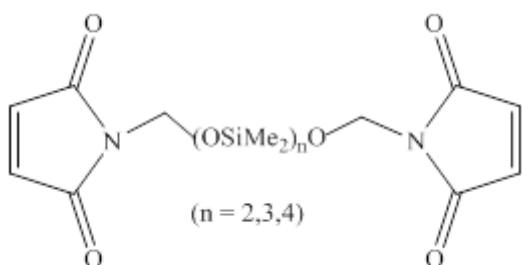
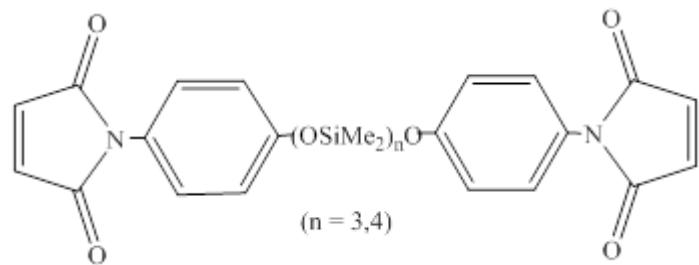


FIGURA 1

**FIGURA 2A****FIGURA 2B****FIGURA 2C****FIGURA 2D****FIGURA 2E**

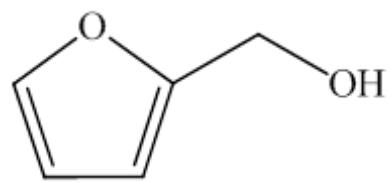


FIGURA 3A

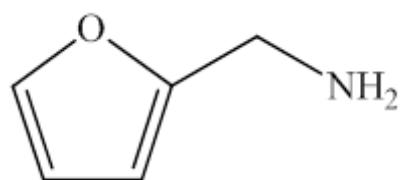


FIGURA 3B

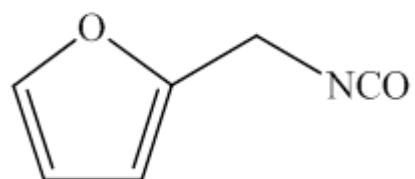


FIGURA 3C

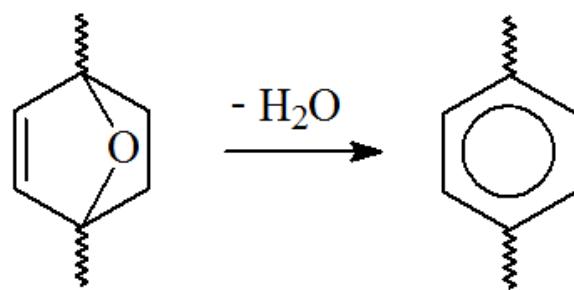
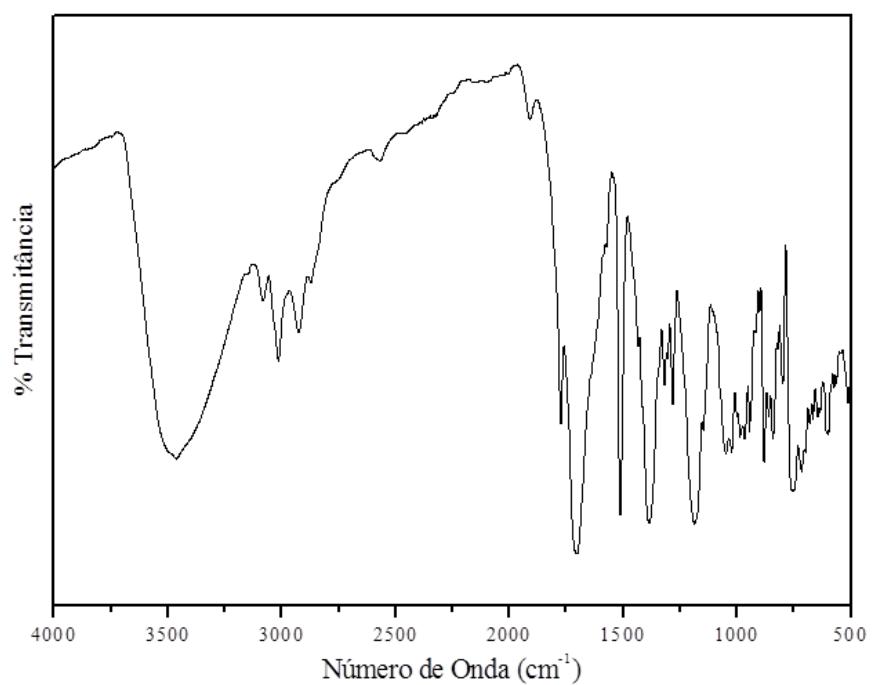
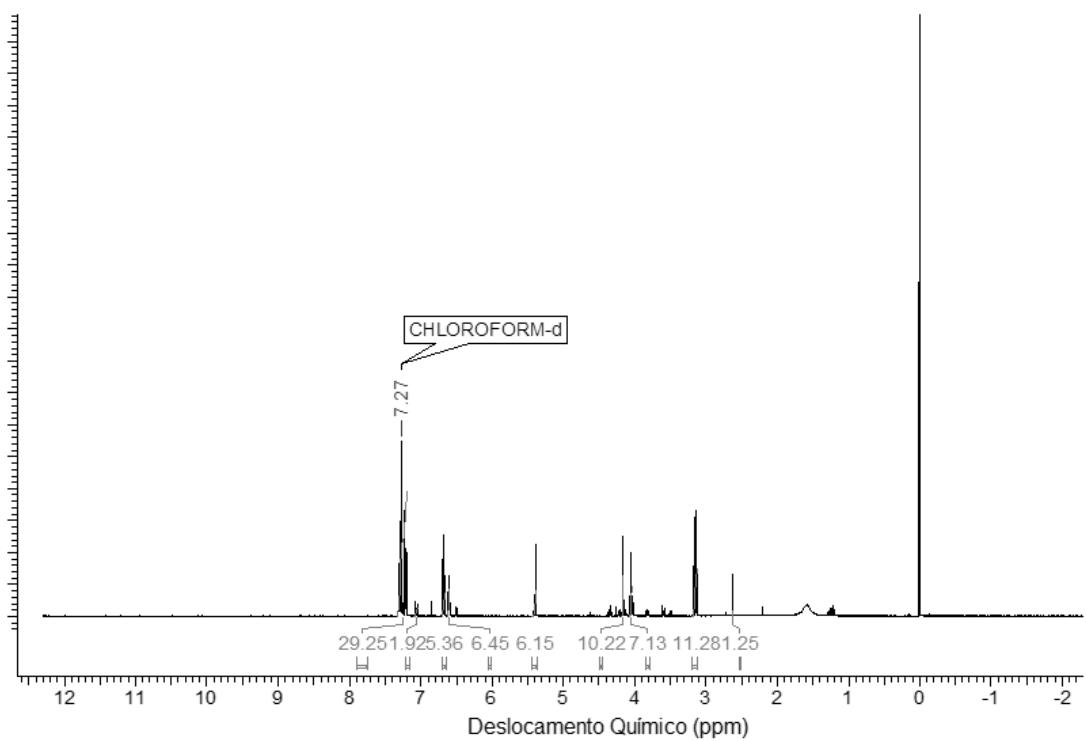


FIGURA 4

**FIGURA 5****FIGURA 6**

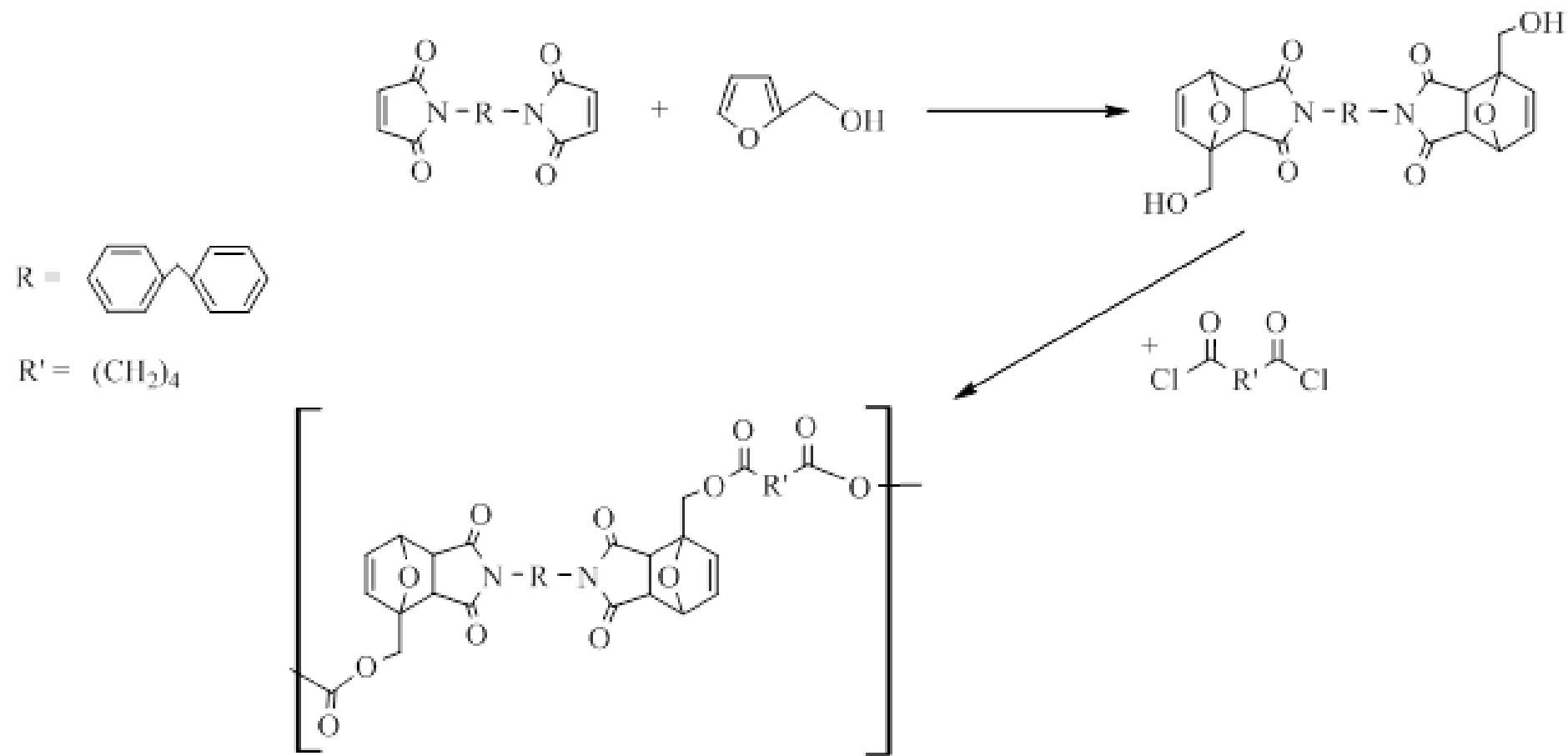


FIGURA 7

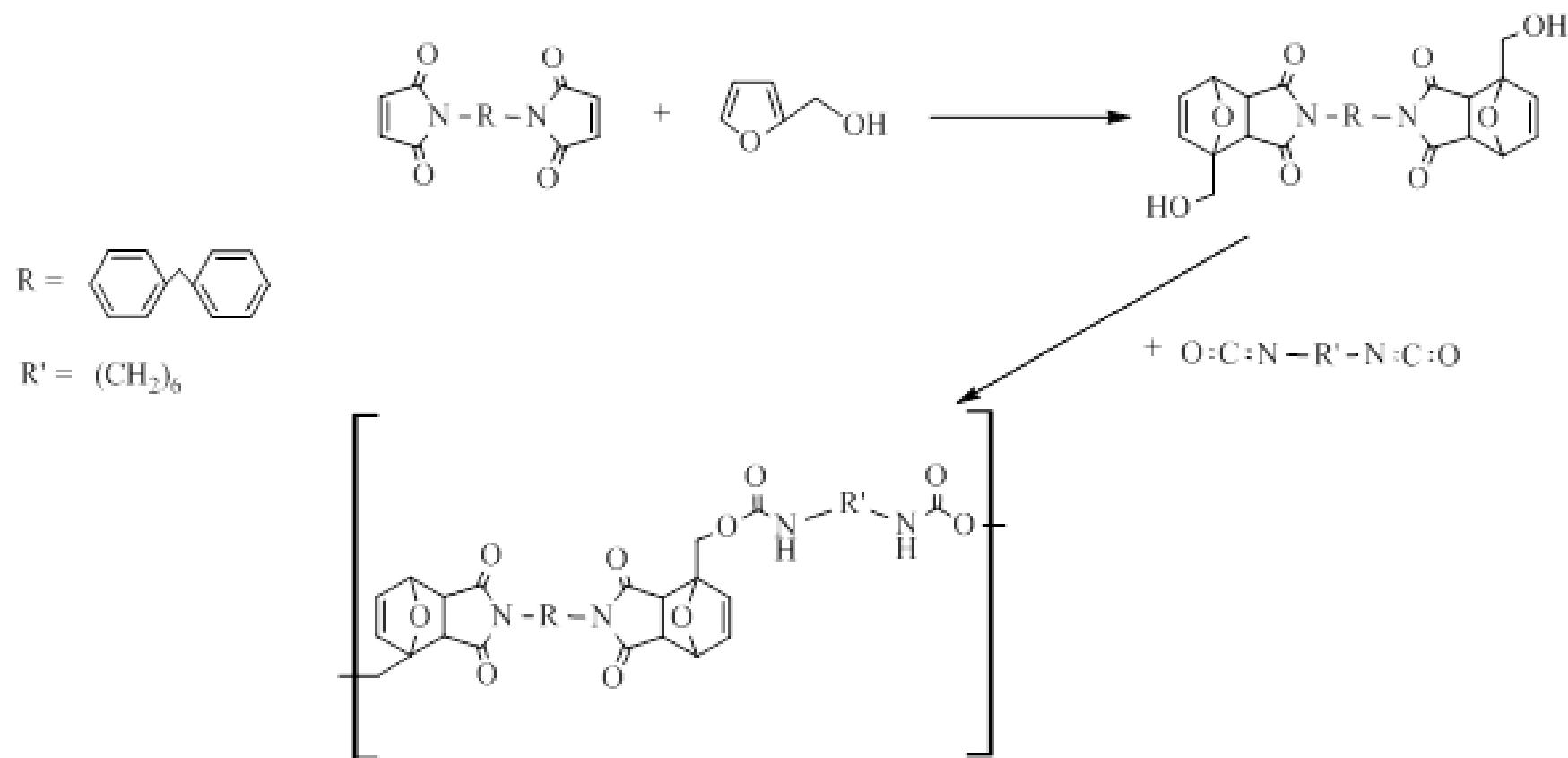
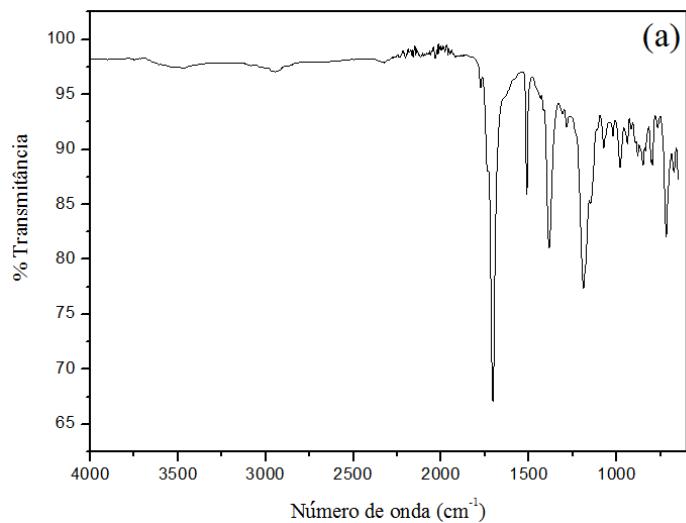
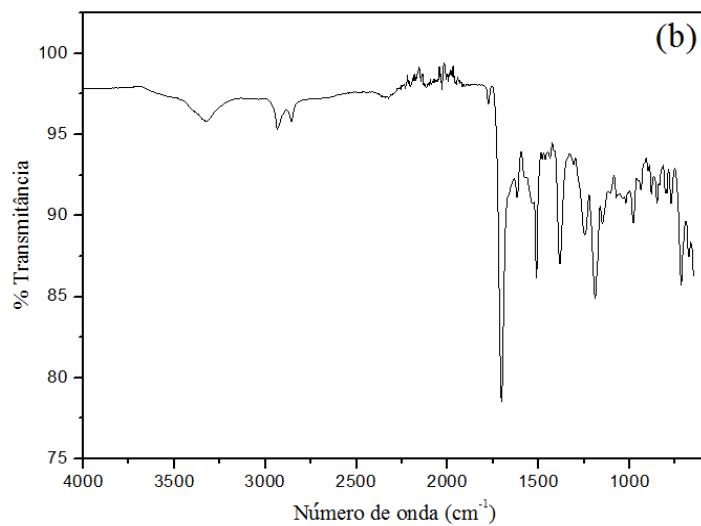
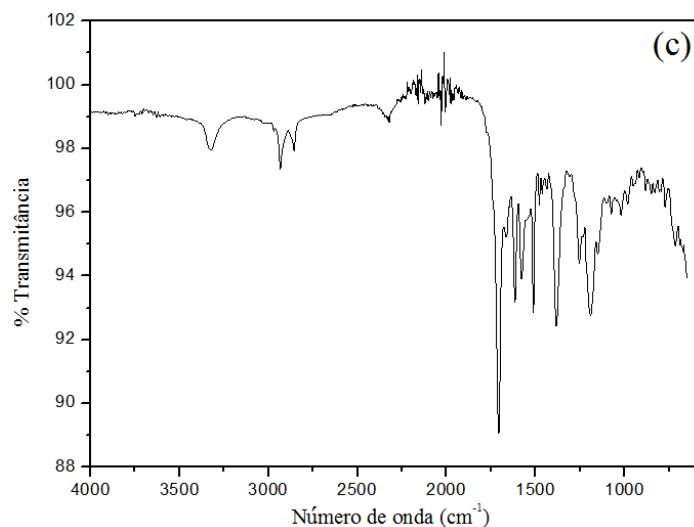
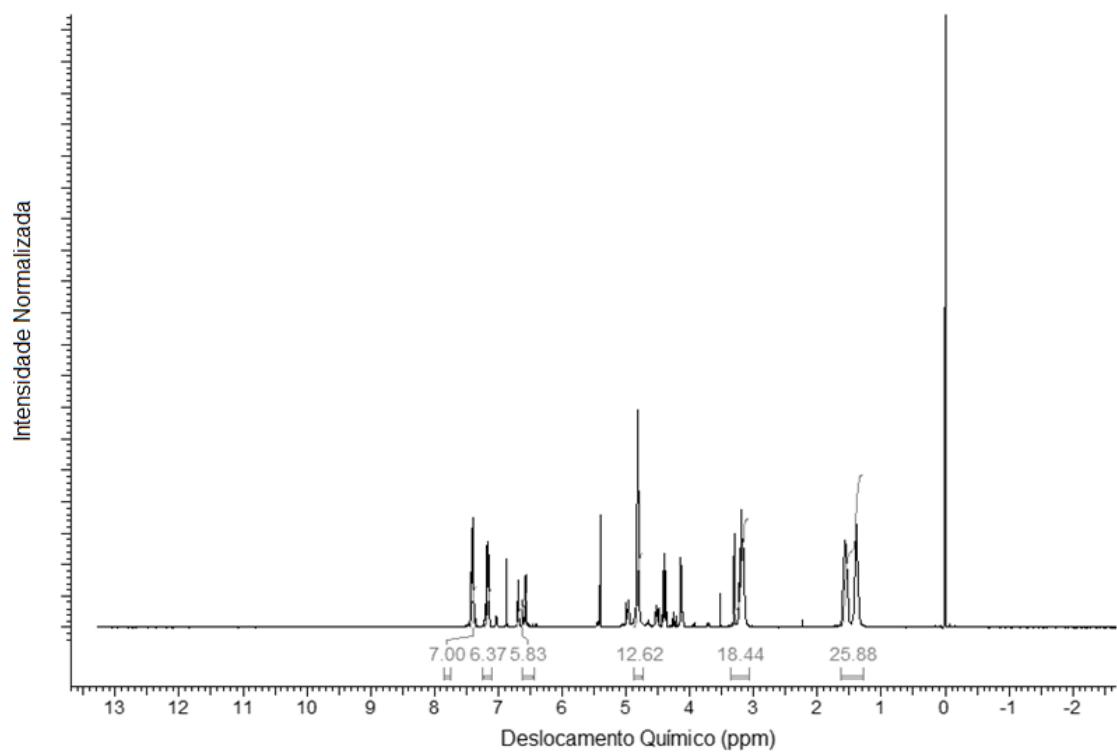
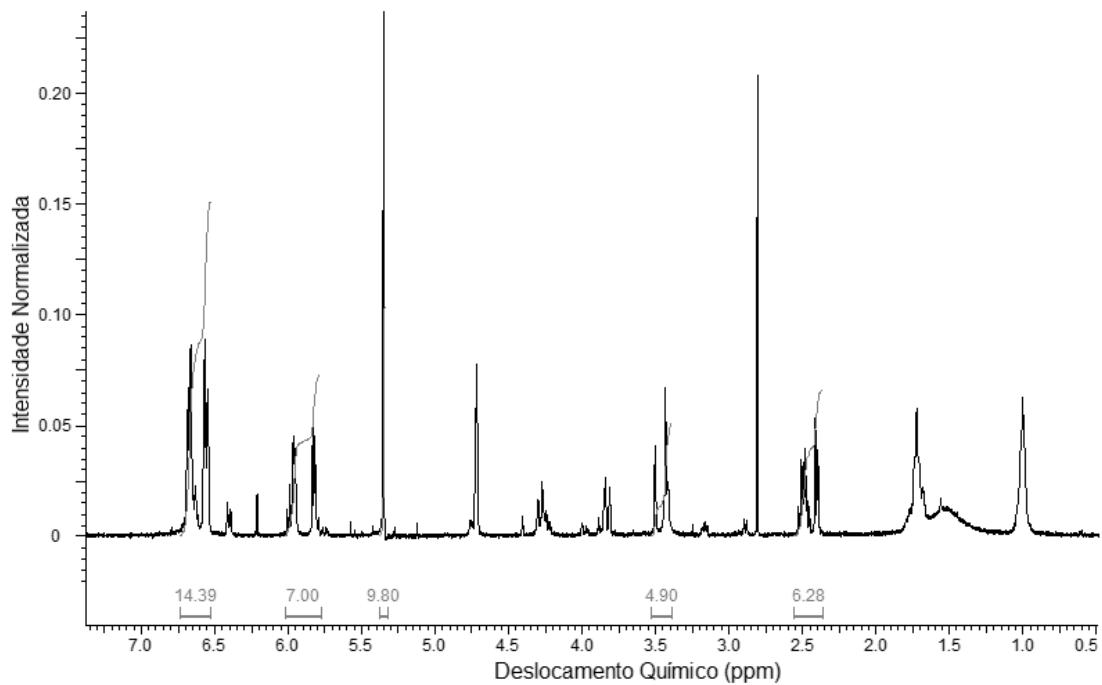
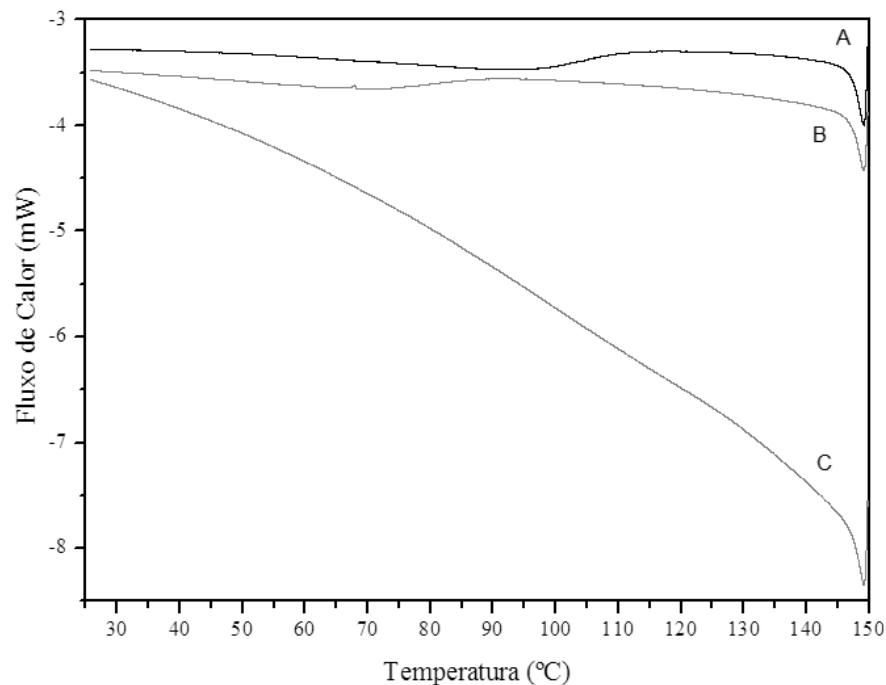
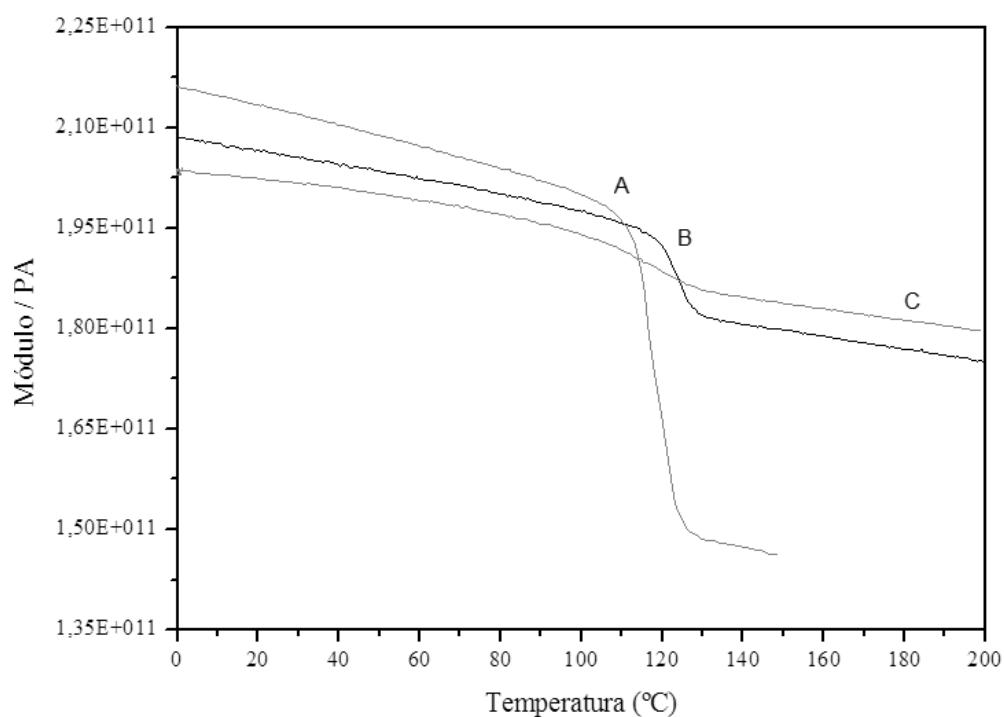
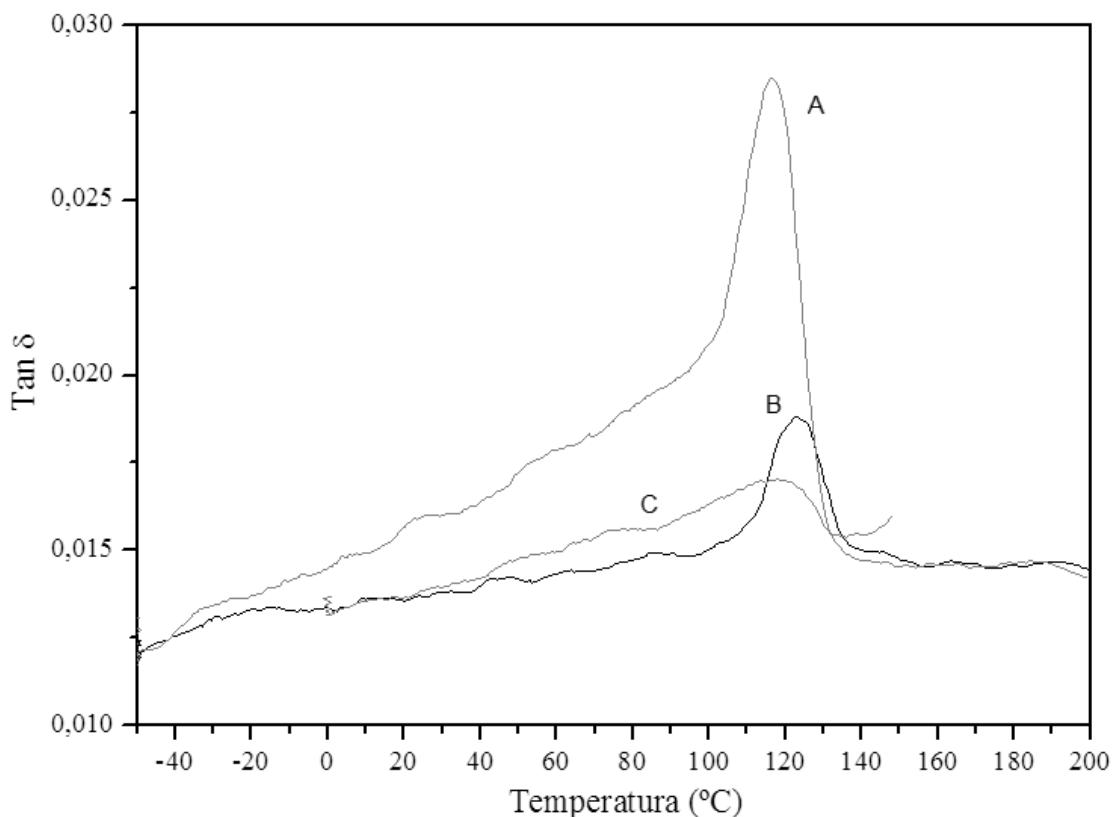
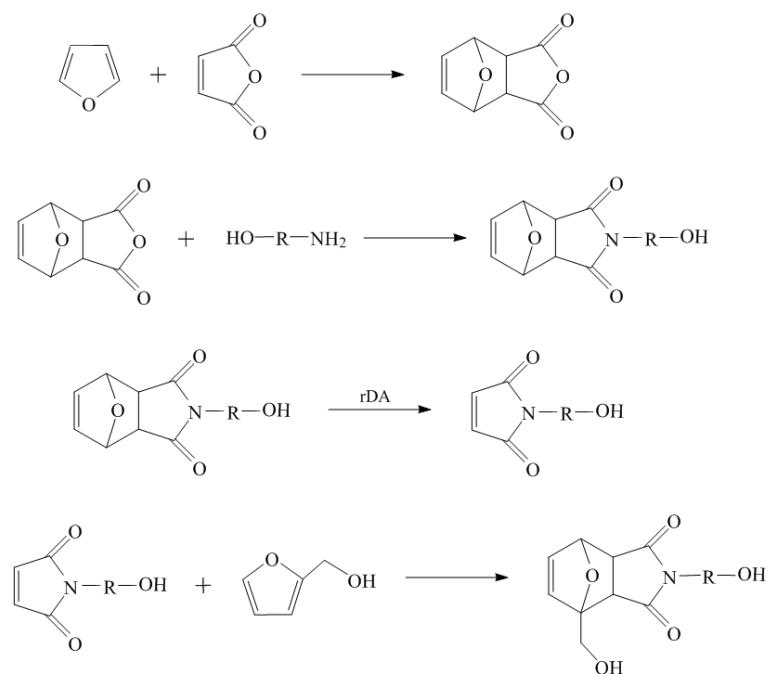


FIGURA 8

**FIGURA 9A****FIGURA 9B****FIGURA 9C**

**FIGURA 10A****FIGURA 10B**

**FIGURA 11****FIGURA 12**

**FIGURA 13****FIGURA 14**