



Desarrollo de nuevos agentes bloqueantes derivados de fuentes renovables para poliuretanos de aplicación en piel sintética y textil.

Maite Guillem Parra

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.



UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI

Desarrollo de nuevos agentes bloqueantes derivados de fuentes renovables para poliuretanos de aplicación en piel sintética y textil.

MAITE GUILLEM PARRA



TESIS DOCTORAL
2020

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Desarrollo de nuevos agentes bloqueantes derivados de fuentes renovables para poliuretanos de aplicación en piel sintética y textil.

Maite Guillem Parra

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Desarrollo de nuevos agentes bloqueantes derivados de fuentes renovables para poliuretanos de aplicación en piel sintética y textil.

Maite Guillem Parra

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Desarrollo de nuevos agentes bloqueantes derivados de fuentes renovables para poliuretanos de aplicación en piel sintética y textil.

Maite Guillem Parra

Maite Guillem Parra

**DESARROLLO DE NUEVOS AGENTES
BLOQUEANTES DERIVADOS DE
FUENTES RENOVABLES PARA
POLIURETANOS DE APLICACIÓN EN
PIEL SINTÉTICA Y TEXTIL.**

Tesis doctoral

Dirigida por: Prof. Marina Galia Clua

Dr. Gerard Lligadas Puig

Departament de Química Analítica i Química Orgànica

Tutorizada por: Antoni Torrelles Nogués

Nicola Menna

Cromogenia Units S.A

2020



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Desarrollo de nuevos agentes bloqueantes derivados de fuentes renovables para poliuretanos de aplicación en piel sintética y textil.

Maite Guillem Parra

“Con el apoyo de la Secretaría de Universidades e
Investigación del Departamento de Empresa y
Conocimiento de la Generalitat de Catalunya”



Generalitat de Catalunya
**Departament d'Empresa
i Coneixement**

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Desarrollo de nuevos agentes bloqueantes derivados de fuentes renovables para poliuretanos de aplicación en piel sintética y textil.

Maite Guillem Parra

La presente tesis doctoral se ha desarrollado en el marco de las becas de Doctorado Industrial impulsadas por la Generalitat de Catalunya y la Agencia de Gestió d'Ajuts Universitaris i d'Investigació (AGAUR).

Esta beca facilita la inserción de jóvenes estudiantes en la industria y permite que trabajadores calificados continúen su formación. Además, este tipo de ayudas, promueve que el sector industrial desarrolle nuevos proyectos de investigación bajo el apoyo académico de las universidades.

En 2016, se otorga el proyecto con número de expediente 2016 DI 041 "Functionalization of polyurethanes", que comienza como un proyecto conjunto entre Cromogenia Units S.A y el Departament de Química Analítica i Química Orgánica de la Universitat Rovira i Virgili.

Cromogenia Units S.A tiene entre su gama de productos una serie de poliuretanos con grupos isocianato bloqueados y encuentra la necesidad de profundizar en la comprensión de esta química, así como en la búsqueda de nuevos agentes bloqueantes más sostenibles. La Universitat Rovira i Virgili y en concreto el grupo de investigación SUSPOL, han ayudado con su amplio conocimiento en química orgánica y desarrollo de polímeros sostenibles.

Dicha tesis doctoral tiene contenidos confidenciales por lo que se presenta en formato reducido para no difundir aspectos sometidos a confidencialidad de acuerdo con el procedimiento previsto por la Escuela de Postgrado y Doctorado y la normativa de doctorado vigente.

La tesis está articulada en seis capítulos, de los cuales la introducción, el capítulo 3 y las conclusiones se presentan en la versión pública. Además, parte del contenido presentado en el capítulo 3 y 4 está protegido por la solicitud de Patente Europea No 19382845: "Blocked isocyanate polyurethane compositions using a new blocking agent, method of manufacture and uses thereof".

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Desarrollo de nuevos agentes bloqueantes derivados de fuentes renovables para poliuretanos de aplicación en piel sintética y textil.

Maite Guillem Parra



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Departament de Química Analítica i Química Orgànica
C/ Marcel·li Domingo, 1
Campus Sescelades
04007, Tarragona

HACEMOS CONSTAR, que el presente trabajo, titulado “Desarrollo de nuevos agentes bloqueantes derivados de fuentes renovables para poliuretanos de aplicación en piel sintética y textil”, que presenta Maite Guillem Parra para la obtención del título de Doctor, ha sido realizado bajo nuestra dirección en el Departamento de Química Analítica y Química Orgánica de esta universidad.

Tarragona, 6 de junio de 2020.

Los directores de la tesis doctoral

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Marina Galià Clua'.

Prof. Marina Galià Clua

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Gerard Lligadas Puig'.

Dr. Gerard Lligadas Puig

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Desarrollo de nuevos agentes bloqueantes derivados de fuentes renovables para poliuretanos de aplicación en piel sintética y textil.

Maite Guillem Parra

AGRADECIMIENTOS

Durante la realización de esta tesis doctoral, han sido muchas las personas que han colaborado de manera directa o indirecta en la realización de este trabajo.

En primero lugar, me gustaría agradecer a mis directores de tesis, Prof. Marina Galià y Dr. Gerard Lligadas, por darme la oportunidad de realizar este proyecto en el Departament de Química Analítica i Química Orgànica de la URV, por su apoyo en los momentos difíciles, por su paciencia, por entender la dificultad que implica estar en dos sitios a la vez, y por supuesto, por todos los conocimientos que me han transmitido durante estos años.

Agradecer a Cromogenia Units, por haberme dado la posibilidad de embarcarme en este proyecto que me ha permitido crecer personal y profesionalmente. Querría mostrar un especial agradecimiento a Antoni Torrelles, sin el que esto no hubiera sido posible, por amar la química e intentar transferirnos esa inquietud por la investigación en la industria. Gracias también a Nicola Menna, por haber cogido rápidamente el relevo y haberme apoyado en la finalización del proyecto.

Gracias también a Auxicolor SL y Rafa por las pruebas en textil; y a BM Polymers, Cecilio y Xavier por las pruebas realizadas para piel sintética. Agradecerles también todo lo que me han enseñado sobre ambas aplicaciones.

No quisiera olvidarme de mis compañeros del laboratorio de I+D de Cromogenia Units, que han sido como una familia. Quiero agradecer especialmente a Yolanda por su apoyo incondicional y a Otger por su ayuda en el laboratorio. No querría olvidarme de Albert y Sara, que han pasado de ser compañeros a amigos.

Querría también agradecer a mis compañeros de SUSPOL, Aaron, Lorena y Adrián, porque a pesar de la distancia, siempre me han ayudado cuando lo he necesitado.

Gracias también a mis amigos y amigas por su apoyo, estoy deseando repetir esas escapadas a Madrid y Ponferrada y así volver a verlos.

Gracias a mis suegros Ángel y Fabi, por tratarme como una hija más, por su apoyo, cariño y sus táperes.

Gracias a Ángel, por todo; por haberme ayudado y apoyado durante esta larga y complicada etapa; por la tranquilidad que transmites; por compartir conmigo este afán por los poliuretanos; por haber hecho conmigo el encierro para escribir; por tus consejos cuando las cosas se ponían difíciles; por ser el ángel que me cuida y por lo que queda por venir.

Para acabar, quería dar las gracias a mis padres José y Teresa, porque todo esto sí que no hubiera sido posible sin ellos. Por su generosidad, por los valores inculcados, por escucharme, por sus consejos y por su apoyo y cariño en la distancia. Esta tesis va especialmente dedicada a mi padre, porque el amor que me ha transmitido me ha dado fuerzas para terminar.

RESUMEN

La síntesis de poliuretanos (PUs), basada en la reacción de un isocianato y un alcohol o poliol, ofrece un amplio abanico de posibilidades que da lugar a un gran número de materiales con diferentes propiedades. Sin embargo, el mayor inconveniente de esta síntesis es la elevada toxicidad de los isocianatos, así como su reactividad y sensibilidad a la humedad. Para solucionarlo, esta tesis se centra en el estudio de PUs con grupos isocianato bloqueados, de modo que el agente bloqueante se libera al aumentar la temperatura y/o en presencia de grupos nucleófilos, dejando libre el grupo isocianato y posibilitando su posterior reacción con dichos nucleófilos.

En este trabajo, se ha estudiado el empleo de agentes bloqueantes de isocianatos convencionales, tales como metil etil cetoxima (MEKO), 3,5-dimetilpirazol (3,5-DMP), diisopropilamina (DIPA), imidazol y ϵ -caprolactama. Se han sintetizado PUs con grupos isocianato bloqueados con dichos agentes bloqueantes para dos aplicaciones: "high solids" para piel sintética y dispersiones acuosas como fijadores del color en textil.

Uno de los grandes retos de la sociedad actual es el desarrollo sostenible y a nivel industrial, tanto la reducción de la contaminación como de la toxicidad de los materiales empleados son de gran interés. La mayoría de los agentes bloqueantes mencionados son tóxicos, motivo por el cual en esta tesis se ha estudiado la síntesis y el empleo de nuevos agentes bloqueantes: formiato de butilo y las oximas del acetoacetato de metilo, metil vinil cetona, derivados del ácido levulínico y del piruvato de metilo.

La oxima del levulinato de metilo es la que mejores prestaciones ha dado, por lo que se ha empleado para la síntesis y aplicación de los PUs en las aplicaciones mencionadas. Debido a los buenos resultados se ha hecho un

estudio de toxicidad, se ha optimizado su síntesis para el escalado a planta piloto y se ha patentado su empleo.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
1.1 POLIURETANOS.....	3
1.1.1 POLIOLES.....	10
1.1.2 ISOCIANATOS.....	13
1.1.3 REACTIVIDAD DEL GRUPO URETANO.....	20
1.2 ISOCIANATOS BLOQUEADOS.....	24
1.2.1 MECANISMO DE REACCIÓN.....	25
1.2.2 DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE DESBLOQUEO.....	28
1.2.3 APLICACIONES.....	30
1.3 OBJETIVOS.....	34
CAPÍTULO 2: SÍNTESIS DE POLIURETANOS BLOQUEADOS A PARTIR DE AGENTES CONVENCIONALES.....	37
2.1 INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.....	39
2.2 POLIURETANOS “HIGH SOLIDS” DERIVADOS DE DISTINTOS AGENTES BLOQUEANTES PARA APLICACIÓN EN PIEL SINTÉTICA.....	44
2.2.1 METIL ETIL CETOXIMA.....	44
2.2.2 3,5-DIMETILPIRAZOL.....	54
2.2.3 ϵ -CAPROLACTAMA.....	57
2.2.4 IMIDAZOL.....	60
2.2.5 DIISOPROPILAMINA.....	61
2.2.6 COMPARACIÓN DE LOS DISTINTOS AGENTES BLOQUEANTES.....	62
2.3 ISOCIANATOS BLOQUEADOS AL AGUA COMO RETICULANTES PARA TEXTIL ANIÓNICOS Y NO IÓNICOS.....	64
2.3.1 SÍNTESIS DE POLIISOCIANATOS BLOQUEADOS ANIÓNICOS.....	67
2.3.2 SÍNTESIS DE POLIISOCIANATOS BLOQUEADOS NO IÓNICOS.....	71
2.3.3 APLICACIÓN Y COMPARACIÓN DE LOS POLIISOCIANATOS BLOQUEADOS HIDROFÍLICOS SINTETIZADOS.....	80
CAPÍTULO 3: SÍNTESIS DE NUEVOS AGENTES BLOQUEANTES.....	89
3.1 INTRODUCCIÓN.....	91
3.2 METIL ETIL CETOXIMA.....	95
3.3 FORMIATO DE BUTILO.....	99
3.4 OXIMA DEL ACETOACETATO DE METILO.....	103
3.5 OXIMA DE METIL VINIL CETONA.....	110
3.6 OXIMAS DERIVADAS DEL ÁCIDO LEVULÍNICO (OL Y OLM).....	113

3.7	OXIMA DEL PIRUVATO DE METILO (OPM).	120
CAPÍTULO 4: PRUEBAS DE APLICACIÓN E INDUSTRIALIZACIÓN		127
4.1	POLIURETANO “HIGH SOLIDS” BLOQUEADO CON OLM PARA PIEL SINTÉTICA.	129
4.2	WBBIS NO IÓNICOS BLOQUEADOS CON OLM Y OPM COMO RETICULANTES PARA TEXTIL.	133
4.3	ESTUDIO DE TOXICIDAD DE OLM	137
4.4	ESCALADO A PLANTA PILOTO	140
CAPÍTULO 5: PARTE EXPERIMENTAL		147
5.1	MATERIALES	149
5.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	150
5.3	MÉTODOS DE DETERMINACIÓN CUANTITATIVA.	152
5.4	SÍNTESIS DE OXIMAS	155
5.5	SÍNTESIS DE ADUCTOS ISOCIANATO-AGENTE BLOQUEANTE	158
5.6	SÍNTESIS DE POLIURETANOS.	160
5.6.1	<i>SÍNTESIS DE POLIURETANOS HIGH-SOLIDS</i>	160
5.6.2	<i>SÍNTESIS DE ISOCIANATOS BLOQUEADOS AL AGUA</i>	161
5.7	APLICACIÓN DE LA PASTA DE ESTAMPACIÓN	166
CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES		167
ANEXO 1: ESPECTROS DE RMN		171
ANEXO 2: LISTADO DE ABREVIATURAS		183
REFERENCIAS.....		189

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Desarrollo de nuevos agentes bloqueantes derivados de fuentes renovables para poliuretanos de aplicación en piel sintética y textil.

Maite Guillem Parra

1.1 POLIURETANOS

La producción mundial de plásticos alcanzó en 2018 aproximadamente los 360 millones de toneladas (MT). La mitad de esta producción se desarrolla en Asia y particularmente en China, con un 30% del total. En Europa la producción alcanzó casi 62 MT, el 17% del total (Figura 1.1).¹

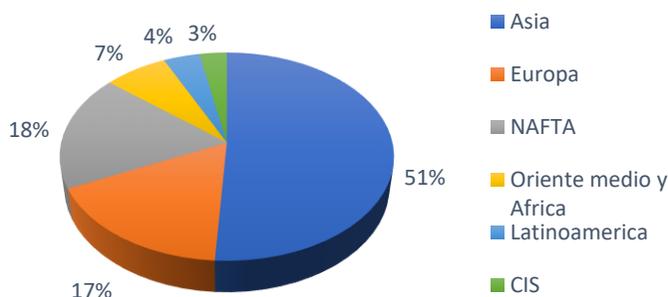


Figura 1.1: Distribución de la producción mundial de plásticos en 2018 (incluye termoplásticos, termoestables, PUs, elastómeros, adhesivos, recubrimientos, adhesivos y fibras de PP).*

La demanda europea de plásticos en ese mismo año fue de 51,2 MT, siendo el polipropileno (PP) con múltiples aplicaciones (embalaje alimentario, envases para microondas, tuberías, piezas de automóvil, billetes...), junto con otras poliolefinas, los materiales más demandados (Figura 1.2).

Los poliuretanos (PUs), que ocupan la quinta posición en este ranking, constituyen una familia de polímeros muy interesante con un amplio rango de aplicaciones. Su estructura química puede ser muy variada, pudiendo comportarse como materiales termoplásticos o termoestables, de forma específica para cada aplicación.

*NAFTA: North American Free Trade Agreement; CIS: Commonwealth of Independent States

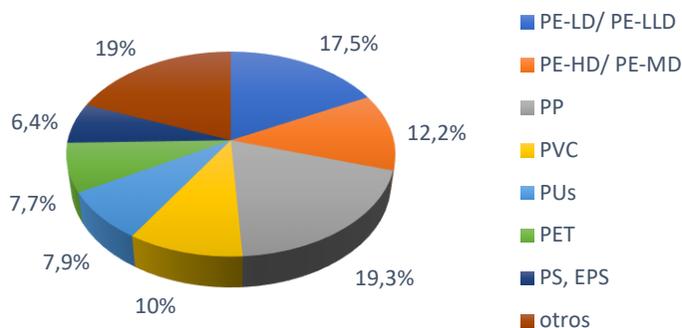
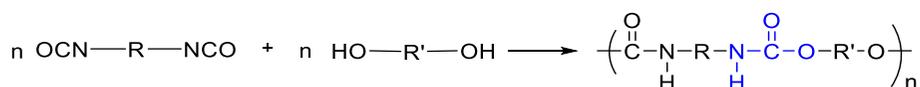


Figura 1.2: Demanda europea de plásticos por tipo de polímero en 2018.¹

Los PUs son polímeros sintéticos que contienen unidades de uretano en su estructura. En general, se sintetizan por una reacción de poliadición entre un di o poliisocianato y un di o polioliol en un proceso de polimerización por etapas en el que no se forman subproductos (Esquema 1.1).



Esquema 1.1: Esquema general de la síntesis de un PU lineal, a partir de un diisocianato y un diol.

Tras el descubrimiento de los isocianatos en 1848 por C.A. Wurtz y el estudio de su reactividad durante el siglo XIX por A.W. Hofmann,² fue en 1937 cuando O. Bayer describió por primera vez la síntesis de un PU en los laboratorios de IG Farben, en Leverkusen (Alemania).³ Se publicó la primera patente y se inició la producción industrial en 1940, en un intento de sustitución del caucho natural durante la segunda guerra mundial. Los primeros PUs estaban basados en su mayoría en dioles de cadena corta y en poliéster polioles. Posteriormente, con el desarrollo de los poliéter polioles por DuPont y Dow Chemical, la industria de los PUs experimentó un gran crecimiento. Los poliéter polioles aportan flexibilidad y resistencia a la hidrólisis, lo que permitió la inclusión de los PUs en muchos aspectos del día a día.⁴ Si bien hasta mediados de los años setenta los PUs fueron considerados materiales de

ingeniería debido a su coste elevado produciéndose en toneladas relativamente bajas, hacia 1980 la situación cambió debido al incremento de aplicaciones que requerían de elastómeros termoplásticos.

La síntesis de PUs se caracteriza porque no se forman subproductos, y la reacción se da por polimerización por pasos o en etapas; es decir la cadena va creciendo paulatinamente y no sólo pueden reaccionar los monómeros entre sí, sino que unas cadenas también pueden reaccionar con otras para formar cadenas más largas.

Los PUs no pueden caracterizarse por una única estructura, sino que constituyen una gran familia de materiales. Su éxito en el mercado probablemente se deba al gran número de precursores disponibles, con los que se pueden obtener una amplia variedad de productos con distintas propiedades a un precio relativamente bajo. De este modo, los PUs son una de las familias de polímeros más versátiles que existen, incluyendo distintos productos acabados como fibras, termoplásticos o termoestables.⁴

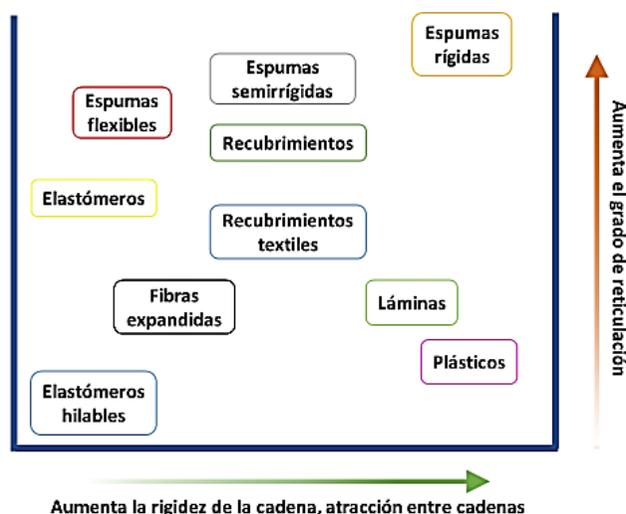


Figura 1.3: Relación estructura/ propiedades en PUs.

Para poder cumplir los requerimientos de tan gran diversidad de aplicaciones los PUs pueden adoptar diferentes estructuras y en consecuencia presentar diferentes propiedades en función de sus componentes, las proporciones de cada uno de ellos y las condiciones de reacción (Figura 1.3).⁵

Entre los distintos tipos de PUs, los segmentados resultan especialmente interesantes. Pueden ser considerados copolímeros de bloque que contienen segmentos duros y blandos. Los segmentos duros son el resultado de la reacción de los extensores de cadena con el isocianato, siendo los extensores de cadena alcoholes o aminas de bajo peso molecular o incluso el agua. Los segmentos blandos son generalmente polioles de baja polidispersidad.

A temperatura ambiente los segmentos rígidos, altamente cristalinos, son incompatibles con los segmentos flexibles, lo que conlleva a una cierta separación en dominios que no es completa debido a la unión química que existe entre los dos segmentos. La naturaleza polar de los segmentos de cadena uretano conlleva una fuerte atracción mutua, agregación y orden de dominios cristalinos en una matriz polimérica con movilidad reducida debido a los enlaces por puente de hidrógeno existentes (Figura 1.4).⁶

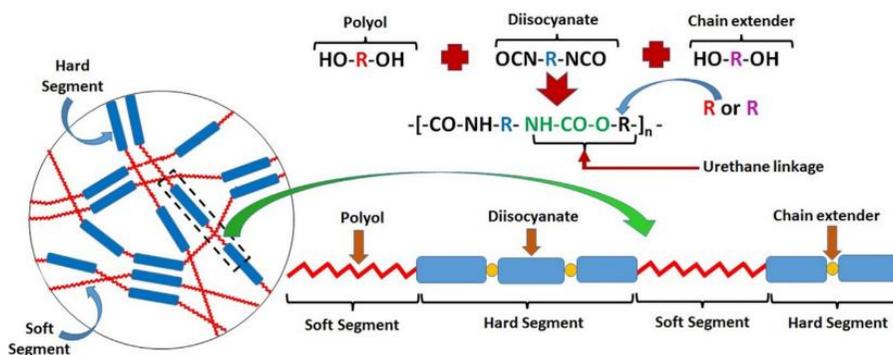


Figura 1.4: Reacción de isocianato, poliol y extensor de cadena en síntesis de PUs segmentados. La morfología del PU conteniendo segmentos duros y blandos se ha representado en diferentes colores.⁷

Por tanto, los PUs segmentados presentan una estructura en bloques dando lugar a la separación de micro fases. Los segmentos blandos tienen cohesión débil, aportan elasticidad, flexibilidad y resistencia a bajas temperaturas; mientras que los segmentos duros se encuentran en un estado cristalino, siendo responsables de la rigidez del poliuretano, tenacidad, resistencia a solventes y a altas temperaturas.⁸

En poco más de 80 años de la existencia de los PUs, su crecimiento ha sido constante, y la predicción para el futuro es optimista debido a los nuevos mercados abiertos y a la investigación y desarrollo crecientes, que se refleja en la evolución del número de patentes sobre PUs de los últimos años (Figura 1.5).

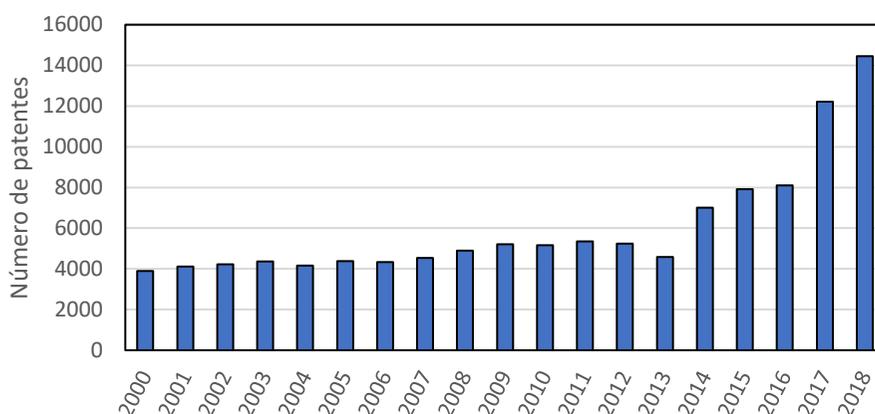


Figura 1.5: Publicación de patentes durante los años 2000 – 2018, con el término de búsqueda “polyurethane” (Patenscope).[†]

Su principal consumo se produce en forma de espumas, sobre todo para aislamiento en fachadas o neveras y en colchones. También se encuentran PUs en pinturas, adhesivos, recubrimientos de piel en curtidos, embalaje,

[†] Búsqueda hecha con los siguientes filtros: término “polyurethane”; aparece en: portada, búsqueda en inglés; en todas las oficinas de patentes.

recubrimientos para madera y otros materiales, suelas de calzado, automóvil, etc. (Figura 1.6).

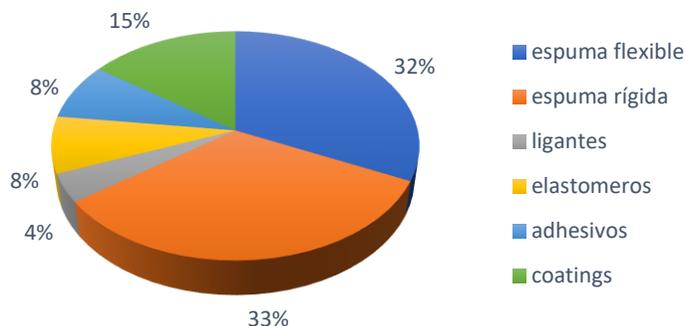


Figura 1.6: Consumo de PUs en diferentes formas en 2016.⁹

Sin embargo, a pesar de los grandes desarrollos realizados en todos estos años desde su descubrimiento, siguen persistiendo algunos problemas en torno a los PUs. En primer lugar, cabe considerar el creciente interés por la sostenibilidad en química, derivado tanto de la evolución de la percepción social como de la existencia de una legislación más restrictiva, que afecta al campo de los polímeros en general. Así, aspectos como la utilización de fuentes renovables que sustituyan a los derivados de petróleo en procesos respetuosos con el medio ambiente y con un mínimo consumo energético, se consideran cada vez más relevantes en la industria química como parte del concepto de desarrollo sostenible.

La sustitución de polioles derivados del petróleo por otros derivados de fuentes renovables en la síntesis de PUs es un campo ampliamente explorado en los últimos años.¹⁰ Además, en el caso de los PUs, uno de los inconvenientes más importantes es la utilización de isocianatos. Su toxicidad, así como la del fosgeno que se utiliza para fabricarlos, es un grave inconveniente. Por otro lado, su sensibilidad a la presencia de humedad dificulta su almacenamiento y su aplicación desde el punto de vista industrial.

En los últimos años las investigaciones se enfocan hacia el desarrollo de PUs libres de isocianatos, siendo la aminólisis de carbonatos cíclicos una de las alternativas más prometedoras.¹¹ Los carbonatos cíclicos se obtienen a partir de epóxidos, mediante la fijación de CO₂, responsable del efecto invernadero, en una reacción con una economía atómica del 100%.

Para facilitar su aplicación, se ha desarrollado el uso de isocianatos “bloqueados”, es decir, isocianatos cuyo grupo funcional se encuentra protegido o enmascarado mediante su transformación por reacción con un agente bloqueante, reduciendo su toxicidad y reactividad.

1.1.1 POLIOLES

Los polioles usados en la síntesis de PUs se pueden clasificar en dos grandes grupos: los compuestos de bajo peso molecular como 1,4-butanodiol o etilenglicol, que contienen dos grupos hidroxilo y suelen utilizarse como extensores de cadena y los polímeros de bajo peso molecular, oligopolioles, que contienen dos o más grupos hidroxilo.

Los oligopolioles son el componente mayoritario en la síntesis de PUs; cuyo contenido puede variar de un 90% en adhesivos muy flexibles a un 30% en espumas aislantes muy rígidas, lo que pone de manifiesto que aportan blandura y flexibilidad al PU, mientras que los isocianatos y los extensores de cadena aportan dureza y rigidez.

Pueden distinguirse tres tipos mayoritarios de oligopolioles: poliésteres, poliéteres y policarbonatos. El mercado de los polioles está dominado por los poliéster y poliéter polioles; los poliéster polioles representan aproximadamente un 21% de la producción total de polioles utilizados en la síntesis de PUs, siendo los poliéter polioles un 76%.⁴

Entre los poliéster polioles destacan los obtenidos por condensación de un ácido dicarboxílico (ácido adípico, isoftálico...) y un glicol (dietilenglicol, butanodiol, hexanodiol...); y los derivados de ϵ -caprolactona, cuya polimerización por apertura de anillo se inicia con glicoles como etilenglicol, 1,2-propanodiol, glicerina o trimetilolpropano.

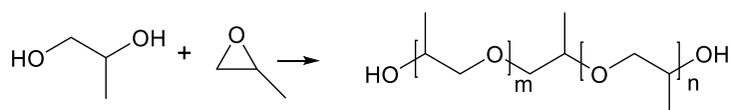
Así, las propiedades del PU resultante dependerán del grado de ramificación y del peso molecular del poliéster de partida. Un poliéster muy ramificado dará un PU duro y con buenas propiedades térmicas, mientras que uno lineal conducirá a un PU más flexible. Del mismo modo, un poliéster con peso molecular bajo producirá PUs rígidos y viceversa. Una de las desventajas de

los PUs basados en poliéster polioles es que pueden hidrolizarse, y en consecuencia ocasionar la pérdida de propiedades del PU resultante.

Para evitar este problema, se ha estudiado la adición de oligómeros de carbodiimida a PUs basados en poliéster polioles, consiguiendo mejoras de la resistencia al desgaste y a la hidrólisis. Los grupos carbodiimida reaccionan con los grupos carboxílicos que se generan en la hidrólisis del poliéster, formando grupos O-acilisourea, evitando la disminución del pH, e impidiendo así el avance de la hidrólisis del polímero.¹²

Los poliéster polioles utilizados en la síntesis de PUs se obtienen a partir de la polimerización de óxido de etileno (OE), óxido de propileno (OP), óxido de butileno o tetrahidrofurano, utilizando un iniciador de cadena como etilenglicol, 1,2-propanodiol o glicerina.

Los poliéteres basados en óxido de etileno o polietilenglicoles (PEGs) no se utilizan mucho en la industria de poliuretanos debido a su alta afinidad por el agua, lo que daría lugar a PUs con permeabilidad a la humedad. Los más usados son los basados en óxido de propileno, que se polimeriza por apertura de anillo usando un alcohol o una amina como iniciador, dando polipropilenglicol (PPG). La funcionalidad del PPG dependerá del alcohol utilizado como iniciador; y el peso molecular dependerá de la proporción alcohol/óxido de propileno (Esquema 1.2).¹³



Esquema 1.2: Síntesis de polipropilenglicol, iniciado con 1,2-propanodiol.

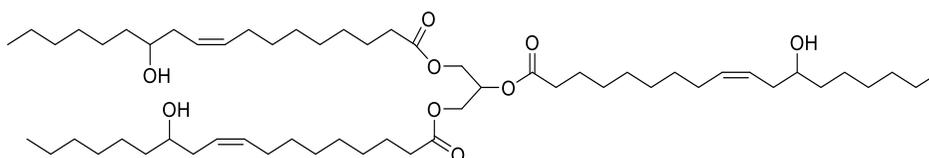
Los poliéter polioles presentan la ventaja de que son más baratos que los poliéster polioles y tienen una alta resistencia a la hidrólisis; sin embargo, los PUs obtenidos en general tienen una alta permeabilidad a la humedad y una

baja Tg.¹⁴ Los polioles formados por polimerización del tetrahidrofurano, politetrametilen eter glicol (PTMEG), se producen en menor cantidad y presentan un coste mayor, aunque producen PUs de mayor dureza que los basados en PPG.

Los policarbonato polioles se obtienen a partir de la esterificación de ácido carbónico con dioles como hexanodiol o pentanodiol. Normalmente el carbonato se introduce en forma de diéster del ácido carbónico, utilizando por ejemplo dimetilcarbonato. Los PUs derivados de policarbonatos presentan buena resistencia química y mecánica aunque suelen ser muy duros y su principal desventaja es el precio.¹⁵

Como se ha mencionado previamente, los recursos petroquímicos que se usan en la síntesis de polioles son recursos limitados, por lo que cada vez más se buscan alternativas con materias primas derivadas de fuentes renovables.¹⁰ En la industria de PUs el desarrollo de polioles basados en fuentes renovables siempre ha jugado un papel importante.¹⁶ En este sentido, el aceite de ricino, triglicérido del ácido ricinoleico (Esquema 1.3), es ampliamente empleado en química de PUs, debido a que presenta grupos hidroxilo, resultando además especialmente atractivo por su bajo coste.¹⁷

En la mayoría de los casos, los aceites no presentan este grupo hidroxilo de forma natural y es necesaria la modificación química previa para ser utilizados como polioles. Entre los distintos métodos empleados destacan la epoxidación de los dobles enlaces seguida de la apertura del grupo epóxido¹⁸, la ozonólisis¹⁹ o la hidroformilación.²⁰



Esquema 1.3: Estructura del aceite de ricino, triglicérido del ácido ricinoleico.

1.1.2 ISOCIANATOS

Los isocianatos son los componentes esenciales para la síntesis de poliuretanos, siendo actualmente una de las sustancias químicas más producidas a nivel mundial. Puede tratarse de di o poli, conteniendo dos o más grupos NCO por molécula y pueden clasificarse como alifáticos, cicloalifáticos, o aromáticos.

Generalmente, los isocianatos se obtienen por fosgenación de la amina correspondiente (Esquema 1.4).



Esquema 1.4: Reacción de síntesis de isocianatos vía fosgenación de aminas.

Según datos ofrecidos por ISOPA (*The European Diisocyanate and Polyol Producers Association*) el 90% de los isocianatos producidos a nivel mundial son aromáticos, principalmente diisocianato de difenilmetano (MDI), diisocianato de difenilmetano polimérico (pMDI) y diisocianato de tolueno (TDI), siendo los isocianatos alifáticos un 10% de la producción. En 2018 la producción mundial de MDI en el mundo fue 9,8 MT y de TDI aproximadamente 3,3 MT.²¹

Los PUs basados en isocianatos aromáticos amarillean con la luz UV. El amarilleamiento se produce por una reacción de oxidación en la estructura del polímero, que modifica las características físicas y químicas de la superficie. Se cree que el mecanismo de degradación fotolítica transcurre a través de formación de quinonas.²²

Los isocianatos alifáticos presentan la ventaja de que los PUs a los que dan lugar, no amarillean con la luz UV por lo que se usan fundamentalmente en aplicaciones de exterior, donde el PU debe presentar una buena resistencia a

la intemperie. Además, presentan una reactividad más baja que los isocianatos aromáticos, sin embargo, son más caros.

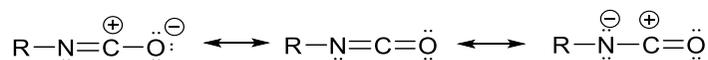
La estructura de los diisocianatos más importantes disponibles a nivel industrial se recoge en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1: Isocianatos más importantes a nivel industrial (abreviaturas por sus nombres en inglés).

Nombre	Estructura molecular
TDI 2,4 y 2,6- Diisocianato de tolueno	
MDI 2,4' y 4,4' Diisocianato de difenilmetano	
IPDI Diisocianato de isoforona	
H₁₂MDI 4,4' Diisocianato de dicitclohexil- metano	
HDI Diisocianato de hexamentileno	

El TDI se comercializa generalmente como una mezcla que consiste en un 80% de 2,4-TDI y un 20% de 2,6-TDI. También se comercializa, aunque con menor consumo, la mezcla 65/35 y el isómero 2,4 puro. Respecto al MDI, se comercializa el isómero 4,4-MDI puro y también mezclas de este con los isómeros 2,4 y 2,2.

El grupo isocianato contiene dos dobles enlaces N=C y C=O. Su reactividad se basa en la polarización debida a la alta electronegatividad del nitrógeno y el oxígeno, que deslocalizan la densidad electrónica (Esquema 1.5).⁶



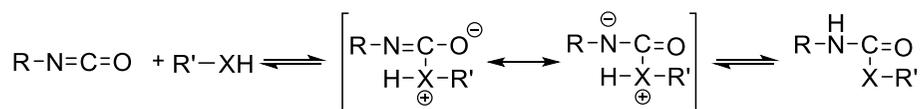
Esquema 1.5: Formas resonantes del grupo isocianato.

El átomo de carbono tiene por tanto la menor densidad de carga y si el grupo unido al NCO es aceptor de electrones, incrementará esta deficiencia de carga en el carbono lo cual aumentará la reactividad.^{6, 23} Debido a esto, los isocianatos aromáticos son más reactivos que los alifáticos.

En el caso de los isocianatos aromáticos, también aumentará la reactividad si tienen grupos aceptores de electrones en el anillo aromático en posiciones *orto* o *para*, y la disminuirá si son grupos dadores.

También deben considerarse los efectos estéricos, por ejemplo, el 2,4-TDI será más reactivo que su isómero 2,6; o en el IPDI, donde el grupo isocianato alifático es más reactivo que el cicloalifático.

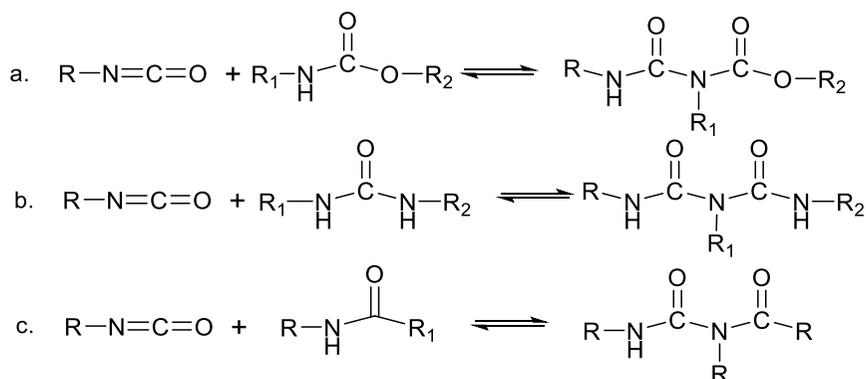
Los isocianatos, por tanto, no sólo pueden reaccionar con alcoholes sino con cualquier compuesto nucleófilo que contenga un hidrógeno activo, XH; donde el centro nucleófilo X ataca al carbono electrófilo del isocianato y el intermedio se protona en el átomo de N del grupo NCO (Esquema 1.6)²⁴



Esquema 1.6: Mecanismo de reacción entre el grupo isocianato y un compuesto nucleófilo, donde X= S, O, N.

Además, cuando hay exceso de isocianato, este puede reaccionar con los productos de las reacciones vistas anteriormente. En la mayoría de los casos, son reacciones secundarias, que dan productos indeseados como se ve en el Esquema 1.8.

- (a) con un uretano para dar un alofanato. Los grupos uretano se pueden considerar compuestos con hidrógenos activos ya que el átomo de hidrógeno está unido a un átomo de N. Sin embargo, debido al efecto aceptor de electrones de los grupos carbonilo, el grupo uretano tiene una reactividad baja por lo que, para que la reacción ocurra, se necesita alta temperatura.
- (b) con una urea para dar un biuret. Como en el caso anterior se necesitan altas temperaturas.
- (c) con una amida para dar una acilurea.



Esquema 1.8: Reacciones secundarias de isocyanatos con nucleófilos.

Cuanto más nucleófilo es el compuesto mayor será su reactividad con el carbono de un isocianato. En la Tabla 1.2 se pueden observar las velocidades de reacción relativas del isocianato con diferentes nucleófilos.

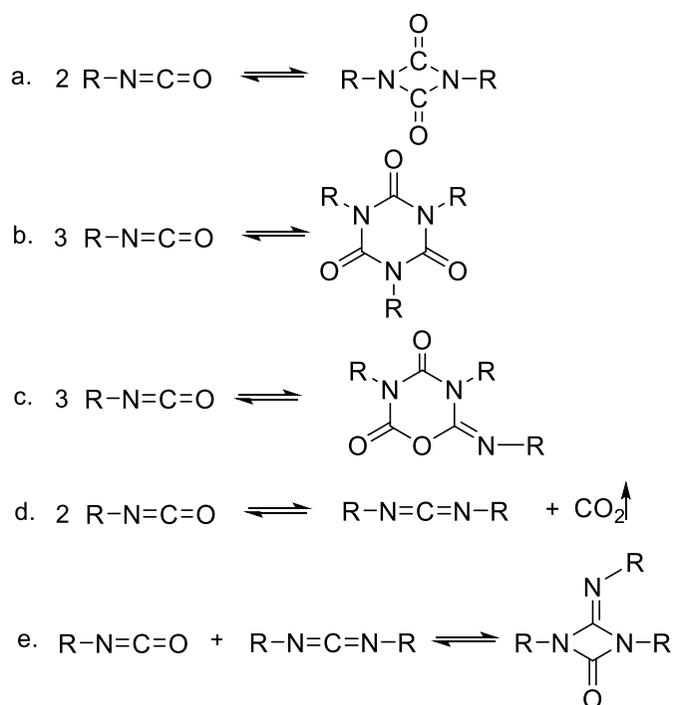
Tabla 1.2: Velocidades de reacción relativas de isocyanatos con diferentes nucleófilos (normalizado respecto a la reacción con agua).^{4, 6, 25, 26}

Compuesto con H activo	Estructura	Velocidad de reacción sin catalizador a 25 °C
Amina alifática primaria	R-NH ₂	1000
Amina alifática secundaria	R ₂ N-H	200-500
Amina aromática primaria	Ar-NH ₂	2-3
Alcohol primario	R-CH ₂ -OH	1
Agua	H ₂ O	1
Ácido carboxílico	R-COOH	0,4
Alcohol secundario	R ₂ CHOH	0,3
Urea	R-NH-CO-NH-R	0,15
Alcohol terciario	R ₃ COH	0,005
Uretano	R-NH-COOR	0,003
Amida	R-CO-NH ₂	0,001

En la Tabla 1.2 se muestran las velocidades de reacción relativas del grupo isocianato; todas estas reacciones compiten entre sí y todas son reversibles. Además, al trabajar con diisocyanatos hay que tener en cuenta las diferencias de reactividad que se pueden existir entre ambos grupos. Por tanto, la química del isocianato es muy flexible y extensa, y una gran herramienta de trabajo en la industria, pudiendo obtener una gran diversidad de productos muy versátiles.

Por último, los diisocyanatos pueden reaccionar con sí mismos mediante reacciones de ciclopimerización o pimerización con el empleo de un catalizador, para dar poliisocyanatos sin la participación de compuestos con hidrógenos activos. Los poliisocyanatos son útiles en reacciones de entrecruzamiento, al tener una funcionalidad superior a 2. En el Esquema 1.9 pueden observarse las reacciones de formación de: a) dímero o uretdiona, b) trímero o isocianurato, c) iminooxadiazindiona (trímero asimétrico), d) carbodiimida con desprendimiento de CO₂, e) uretonimina.

Por razones de seguridad y salud, el uso de diisocianatos monómeros en aplicaciones de recubrimientos está limitado. En este caso, se usan resinas de mayor peso molecular como trímeros, aductos o prepolímeros, que contienen un contenido bajo en monómero libre. Sobre todo, está muy extendido para esta aplicación el uso de poliisocianatos basados en HDI, por dar lugar a recubrimientos más flexibles.



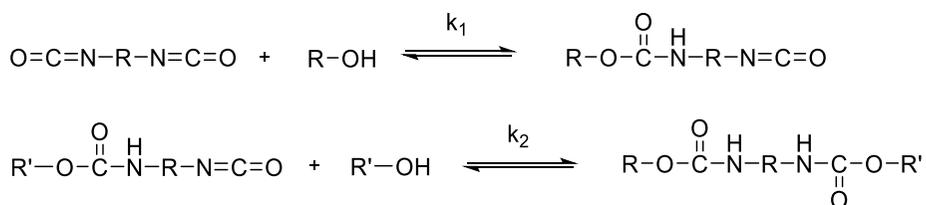
Esquema 1.9: Reacciones de polimerización de isocianatos.

1.1.3 REACTIVIDAD DEL GRUPO URETANO

Como se ha explicado anteriormente, la síntesis de PUs se da por polimerización por crecimiento en etapas y no se forman subproductos. La reacción es exotérmica y depende de la temperatura.

También hay que tener en cuenta que en los diisocianatos un grupo NCO (aceptor de electrones) aumentará la reactividad del otro grupo NCO. Sin embargo, cuando un nucleófilo reacciona con el primer grupo NCO, el segundo grupo NCO tendrá menor reactividad ya que el grupo uretano formado la disminuye.

En el Esquema 1.10, se muestra este efecto donde $k_1 > k_2$.⁸

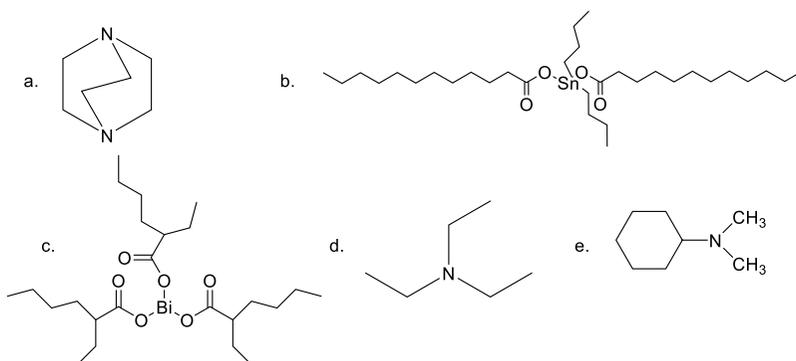


Esquema 1.10: Diferencia en la velocidad de reacción entre los 2 grupos NCO de una molécula de diisocianato.

Además, la reactividad depende del estado de asociación de los reactivos, es decir, no sólo de su concentración sino también de las características del disolvente: polaridad, capacidad para formar enlaces de hidrógeno y constante dieléctrica.²⁷

Además, en química de poliuretanos es habitual el empleo de catalizadores como aminas terciarias o compuestos organometálicos (sales de estaño, bismuto o zinc).^{28,27,29} Normalmente las aminas terciarias se utilizan en producción de espumas de PU ya que catalizan la reacción del isocianato con el agua; por otro lado las sales de estaño catalizan la reacción del isocianato

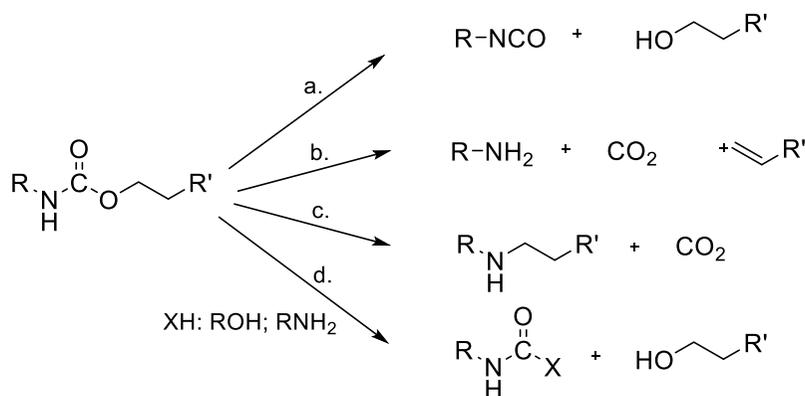
con alcoholes.¹⁷ Algunos de los catalizadores usados normalmente se muestran en el Esquema 1.11:



Esquema 1.11: Catalizadores usados en química de PUs: (a) 2,2'-diazabicyclo(2.2.2)octano (DABCO), (b) dilaurato de dibutil-estaño (DBTL), (c) 2-etilhexanoato de bismuto, (d) trietilamina; (e) dimetilciclohexilamina.

Como se ha indicado anteriormente, la reacción de formación de uretanos es una reacción de equilibrio y en consecuencia es susceptible de revertir para dar isocianato y alcohol a elevadas temperaturas.^{4, 6}

La temperatura a la cual la reacción revierte depende de la estabilidad del uretano y en general, de aspectos estructurales.³⁰ Sin embargo, el uretano no sólo puede descomponer reversiblemente para dar diisocianato y alcohol (Esquema 1.12 a), sino que puede ocurrir que se formen moléculas pequeñas como CO₂ y aminas primarias o secundarias, a veces con formación de olefinas, pero estas reacciones ocurren de manera lenta y a elevadas temperaturas (Esquema 1.12 b, c). Por último, en presencia de un compuesto nucleófilo, el enlace uretano se puede transformar, vía transcarbamoilación, en un nuevo uretano o urea (Esquema 1.12 d).⁶



Esquema 1.12: Posibles reacciones de degradación del enlace uretano, a) reacción inversa; b) disociación; c) formación de amina; d) transcarbamoilación.

Como se puede ver en la Tabla 1.3 los uretanos con mayor contenido alifático son más estables térmicamente. Además, en el caso de los PUs aromáticos, se ha observado que los basados en MDI son más estables que los basados en TDI.

Tabla 1.3: Temperaturas de degradación de uretanos aproximadas para dar isocianato y alcohol.⁴

Estructura del uretano	Límite de estabilidad aprox. (°C)
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{R}-\text{N}-\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$	250
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Ar}-\text{N}-\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$	200
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{R}-\text{N}-\text{C}-\text{O}-\text{Ar} \end{array}$	180
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{Ar}-\text{N}-\text{C}-\text{O}-\text{Ar} \end{array}$	120

Los efectos electrónicos en los sustituyentes también pueden influir en el tipo de reacción de degradación de descomposición térmica y su cinética. Los grupos aromáticos tienden a favorecer la reacción inversa (Esquema 1.12 a) que ocurre solo en PUs N-mono sustituidos; mientras que los alifáticos y disustituidos favorecen la disociación del uretano para formar amina, olefina

y CO₂ (Esquema 1.12 b). La transcarbamoilación (Esquema 1.12 d) puede ocurrir a 120°C en presencia de un nucleófilo con ayuda de un catalizador.^{6,31}

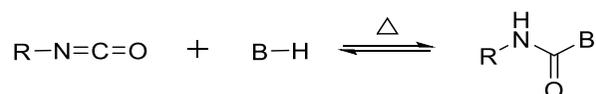
En conclusión, la alta reactividad del grupo isocianato hacia cualquier compuesto nucleófilo, favorece su reacción tanto con el reactivo como con el compuesto formado, si es suficientemente nucleófilo.

La industria ha tenido en cuenta precisamente la reversibilidad de la reacción de isocianatos, diseñando derivados que térmicamente se disocian para regenerar la función isocianato a una temperatura determinada. Por debajo de esta temperatura el isocianato no es reactivo ni tóxico, es lo que se conoce como isocianato bloqueado.

1.2 ISOCIANATOS BLOQUEADOS

El uso de isocianatos bloqueados, como agentes reticulantes latentes, es un método ampliamente utilizado para generar materiales con una posibilidad de curado térmico.

El grupo funcional isocianato se protege mediante un agente bloqueante, produciendo un compuesto que es aparentemente inerte a temperatura ambiente. Este aducto formado entre el isocianato y el agente bloqueante contiene un enlace débil, y al ser una reacción de equilibrio, el grupo isocianato se puede volver a formar a elevada temperatura. Los agentes bloqueantes suelen ser compuestos con hidrógenos activos o lábiles.



Esquema 1.13: Esquema general de síntesis de un isocianato bloqueado, donde B-H es el agente bloqueante.

Gracias a este proceso de bloqueo, la reactividad de los isocianatos hacia la humedad y otros grupos nucleófilos (amino o hidroxilo); así como hacia otros isocianatos se reduce, alargando así su vida útil y además disminuyendo su toxicidad.³² La baja reactividad de los isocianatos bloqueados se puede usar en un gran número de casos de manera ventajosa, por ejemplo, en formulaciones de un componente donde se pueden mezclar polioles e isocianatos bloqueados sin peligro de que polimericen, o por ejemplo en formulaciones de recubrimientos en polvo donde se mezclan isocianatos bloqueados sólidos con polioles con una larga estabilidad.

La importancia industrial de los isocianatos bloqueados puede verse claramente en el número de patentes publicadas durante los últimos años (Figura 1.7)

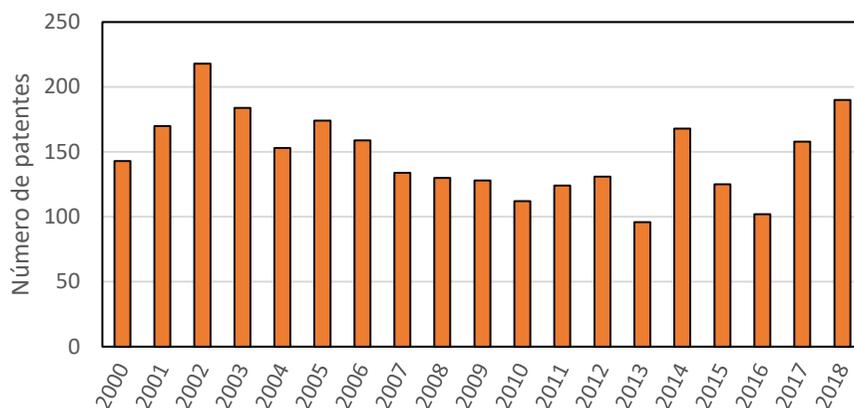


Figura 1.7: Publicación de patentes durante los años 1995 – 2018, con el término de búsqueda “blocked isocyanate” (Patentscope).[‡]

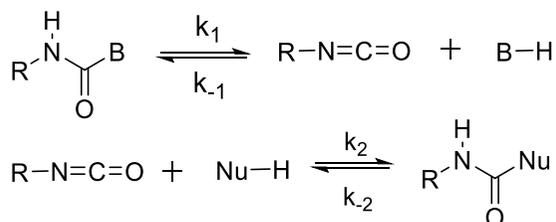
1.2.1 MECANISMO DE REACCIÓN

El estudio de la termodinámica, cinética y mecanismo de la reacción de bloqueo y desbloqueo de isocianatos es complejo debido a las reacciones secundarias que pueden ocurrir, la mayoría de las cuales son reversibles.

En general, los isocianatos bloqueados pueden reaccionar con grupos nucleófilos mediante dos mecanismos.

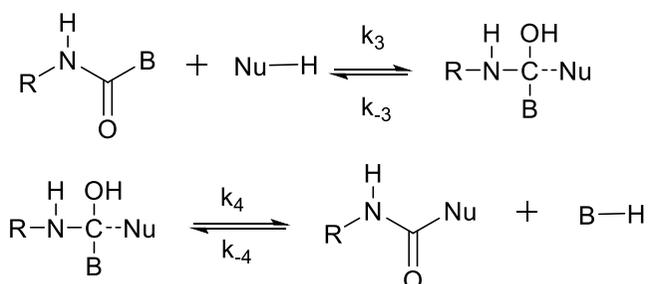
[‡] Búsqueda hecha con los siguientes filtros: término “blocked isocyanate”; aparece en: portada, búsqueda en inglés; en todas las oficinas de patentes.

- Mecanismo de eliminación – adición: el isocianato bloqueado se descompone dando el agente bloqueante y el isocianato para reaccionar posteriormente con el grupo nucleófilo.



Esquema 1.14: Mecanismo de eliminación – adición.

- Mecanismo de adición – eliminación: el nucleófilo reacciona con el isocianato bloqueado, dando un intermedio tetraédrico, seguido de la eliminación del agente bloqueante.



Esquema 1.15: Mecanismo de adición – eliminación.

Generalmente se asume, y en algunos pocos casos se ha probado, que la reacción ocurre por el mecanismo de eliminación – adición. En otros casos, como en el bloqueo con aminas aromáticas u oximas, el mecanismo propuesto ha sido el de adición – eliminación.^{33,6}

Además, el proceso de desbloqueo depende de muchos factores:

- La temperatura de desbloqueo dependerá de la naturaleza química del agente bloqueante (oxima, alcohol, pirazol, amida...), y su estructura, pero también dependerá de la estructura del isocianato y

del nucleófilo. En general, los isocianatos aromáticos requieren temperaturas de desbloqueo más bajas que sus análogos alifáticos. Modificaciones en el anillo aromático, con grupos aceptores favorecen el desbloqueo mientras que los grupos dadores lo dificultan.³⁴ En general la temperatura de desbloqueo suele ser superior a 100 °C.

- La velocidad de la reacción del isocianato desbloqueado con el nucleófilo presente, en comparación con la de la reacción inversa del isocianato con el agente bloqueante.
- La concentración de los reactivos.
- La difusión y evaporación del agente bloqueante. Los agentes bloqueantes que pueden difundirse más rápido a través del sustrato en reticulación y evaporarse, dan lugar a procesos de desbloqueo más rápidos o a temperaturas más bajas que aquellos que difunden peor.³⁵
- La polaridad del disolvente y su capacidad de formar puentes de hidrógeno.
- El empleo de catalizadores, que pueden aumentar la eficiencia de la reacción de desbloqueo a temperaturas más bajas, con cinéticas de reacción más rápidas, siendo el DBTL uno de los más utilizados.³⁶ Se ha descrito que la catálisis con metales ocurre mediante la formación de complejos de coordinación, aumentando el carácter electrófilo del isocianato bloqueado y en consecuencia facilitando el ataque nucleófilo.

El uso de catalizadores metálicos puede, en consecuencia, modificar el mecanismo de desbloqueo, pasando de ser un mecanismo de eliminación/adición a ser un ataque nucleófilo directo de un nucleófilo, amina o alcohol, al isocianato bloqueado.³⁷

De esto se puede deducir que un agente bloqueante no presenta una única temperatura de desbloqueo, sino que esta temperatura depende de todos estos factores, y debe determinarse en cada caso en particular.³³

1.2.2 DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA DE DESBLOQUEO

Se pueden encontrar en la literatura una gran diversidad de técnicas para el estudio de las reacciones de desbloqueo, incluidos métodos isotérmicos y no isotérmicos.^{6,32} Para determinar la temperatura de desbloqueo es necesario estudiar las cinéticas de reacción y extrapolar a través de la ecuación de Arrhenius. Normalmente se suele definir la temperatura de desbloqueo como la temperatura a la cual se comienza a observar un parámetro característico del desbloqueo en función de la técnica utilizada.

Una de las técnicas empleadas más comunes es la espectroscopia infrarroja (IR). El espectro de IR muestra la aparición de bandas de gran intensidad en torno a $2230\text{-}2270\text{ cm}^{-1}$ atribuidas a grupos NCO libres y la disminución de la intensidad de las bandas a $1160\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$ (C=O) y 1535 cm^{-1} aproximadamente (N-H). En este caso la temperatura de desbloqueo es la temperatura a la cual comienza a observarse la banda de los grupos isocianato. Esta técnica tiene la ventaja de tener un límite de detección muy bajo, y permite la cuantificación utilizando una banda de referencia.^{33,38}

Otras de las técnicas de uso frecuente es el análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC), el análisis termogravimétrico (TGA) y el análisis mecánico diferencial (DMA). EL DSC controla la reacción de desbloqueo detectando la transición endotérmica que ocurre. Las variaciones en la línea base que se

suelen producir debido a la liberación del agente bloqueante dificultan la determinación de esta transición en algunos casos. En contraste, el TGA mide la pérdida de peso asociada con la liberación del agente bloqueante con lo que resulta una técnica más adecuada. Por último, el DMA mide las propiedades mecánicas en función de la temperatura, por lo que no mide propiamente la temperatura de desbloqueo sino que se puede determinar la temperatura de polimerización en presencia de nucleófilos.^{39,40,41} Los primeros estudios hechos sobre isocianatos bloqueados se realizaron desde el punto de vista industrial, y lo que se determina es un cambio físico, con frecuencia el tiempo o temperatura de gelificación, estudiando la variación de la viscosidad con la temperatura. Este método, sin embargo, presenta en general un error significativamente mayor que el obtenido mediante DSC o TGA.

Otra técnica empleada es la resonancia magnética nuclear (RMN) ya que permite monitorizar todas las especies presentes. La RMN se puede usar para analizar el bloqueo, sin embargo no es muy usada para el estudio de la cinética o determinación de la temperatura de desbloqueo dado que presenta la limitación de que la temperatura máxima de trabajo del equipo suele ser inferior a la de desbloqueo.⁴²

Finalmente, uno de los métodos más ampliamente usados es la valoración, que permite conocer el porcentaje de grupos isocianato libres.

En definitiva, la temperatura de desbloqueo se puede determinar de varias maneras y se ha observado que diferentes métodos producen grandes desviaciones en las temperaturas o proporciones de desbloqueo resultantes. Estas discrepancias se deben a la reacción de equilibrio con el agente bloqueante; por ejemplo, en el TGA la eliminación del agente bloqueante desplaza el equilibrio hacia el desbloqueo. Además, las condiciones experimentales como el uso de solventes pueden afectar a la reacción de desbloqueo y otros parámetros utilizados como por ejemplo la rampa de

temperatura pueden influir en el equilibrio. Como ya se ha comentado la temperatura determinada no coincide con la temperatura real de desbloqueo, siendo esta temperatura observada una indicación del rango en el que el isocianato desbloquea.³²

1.2.3 APLICACIONES

En literatura pueden encontrarse numerosas publicaciones sobre el uso de isocianatos bloqueados en un gran número de aplicaciones, sobre todo como recubrimientos (textil, pinturas, metal...). Esta tesis se centrará fundamentalmente en el estudio de isocianatos bloqueados en dos sistemas: pastas de estampación en aplicación textil y formulaciones para piel sintética.

Los sistemas de poliuretano utilizados en general industrialmente se pueden dividir en dos grupos:

- Poliuretanos de un componente (1K), que reticulan en presencia de oxígeno o por acción de la temperatura o la radiación.
- Poliuretanos de dos componentes (2K), que reticulan al mezclar los dos componentes. El reticulante más usado en la industria son las poliaziridinas, pero debido a su toxicidad están siendo sustituidas cada vez más por poliisocianatos, carbodiimidas, o melaminas; dependiendo de la aplicación.⁴³

El mercado de los PUs para recubrimientos evoluciona hacia los sistemas al agua, water-based polyurethane dispersions (PUDs), dejando atrás los sistemas en solvente. Los sistemas al agua son capaces de ofrecer, en general, las mismas propiedades que los antiguos sistemas en solvente por lo que, aunque este cambio todavía no se ha dado por completo, se intenta evitar el uso de disolventes por razones de sostenibilidad. En este sentido, las

legislaciones para cada sector, cada vez restringen más las emisiones de compuestos orgánicos volátiles, VOCs por sus siglas en inglés.⁴⁴ Una de las grandes ventajas del bloqueo de isocianatos es que permite desarrollar sistemas 1K dispersados en agua. De este modo, el isocianato queda protegido y no reacciona con el agua. En el caso de los sistemas 2K, los dos componentes se mezclan justo antes de la aplicación por lo que el pot-life o tiempo de vida útil, es un factor determinante. Este sistema presenta muchas desventajas frente al 1K como son el riesgo de mezcla incorrecta de los dos componentes, el riesgo de superar el pot-life (tiempo útil de aplicación) por lo que no se pueda aplicar el producto y la manipulación de dos componentes que presentan toxicidad. Pero también presenta la ventaja de que, si el isocianato no está bloqueado, no es necesario calentar, lo que supone un ahorro energético.

Dependiendo de la aplicación se usa un sistema u otro. En las aplicaciones de textil, se emplean sistemas 1K y, en particular, el isocianato bloqueado se emplea en las pastas de estampación para mejorar la resistencia a los frotos. Estas pastas consisten en una formulación que incluye agua, amoníaco, pigmento, una resina acrílica que actúa como ligante, espesante y fijador (isocianato bloqueado). También se puede emplear con resinas acrílicas fluoradas en aplicaciones de hidro-oleo repelencia.

La pasta de estampación se aplica sobre el tejido mediante serigrafía, y a continuación el tejido pasa por un horno a aproximadamente 150°C, dependiendo del agente bloqueante. Debido a la temperatura, el isocianato desbloquea y de este modo, puede reticular al reaccionar con los grupos OH de la celulosa, en caso de ser algodón o con los grupos amina de la proteína de la lana, y de este modo fija el color, y mejora las propiedades de resistencia al lavado o a los frotos.

Los isocianatos bloqueados se pueden emplear en otras aplicaciones como por ejemplo en recubrimientos para metal o pinturas, en general en cualquiera en la que el soporte tenga resistencia térmica. Sin embargo, en aplicaciones como la de los acabados para piel los isocianatos bloqueados no pueden usarse ya que necesitan elevadas temperaturas para desbloquear, que la piel curtida no puede resistir.

Para aplicaciones de piel sintética se emplean los PUs bloqueados “high solids” que son poliuretanos sin solventes y por tanto de elevada viscosidad. Estos contienen grupos isocianato bloqueados, para que no reaccionen a temperatura ambiente al mezclarlos con aminas pero que, en la aplicación a temperatura elevada, desbloquea liberando el agente bloqueante y reaccionando con la diamina formando un sistema de poliuretano-poliurea.

Los recubrimientos de polímeros “high solids” para piel sintética se aplican sobre textiles proporcionando nuevas propiedades. Presentan la ventaja de la impermeabilidad al agua, mientras que a su vez son permeables al aire lo que proporciona propiedades de confort y protección.

En este caso, se utiliza el proceso de recubrimiento por transferencia o indirecto (Figura 1.8) en el que el recubrimiento superior (normalmente una dispersión de poliuretano al agua (PUD)) que aporta el aspecto al artículo, brillo o mate, se aplica a un papel release (papel con recubrimiento de silicona o propileno) que tiene un grabado imitando a la piel. El recubrimiento una vez aplicado pasa por un horno de modo que el agua se evapora, y el PU se convierte en un film. A continuación, y encima de esta primera capa, se aplica el sistema 2k de PU “high solids” junto con la amina empleando una cuchilla que regula el espesor del polímero viscoso y se introduce en un horno donde reticula al desbloquear. Por último, todo se lamina sobre un sustrato textil mediante un adhesivo pasando por un tercer horno para eliminar el solvente

y adherirse. Una vez terminado el procedimiento, el papel se separa de modo que el grabado se transfiere al sistema y queda en la cara superior.^{45,46}

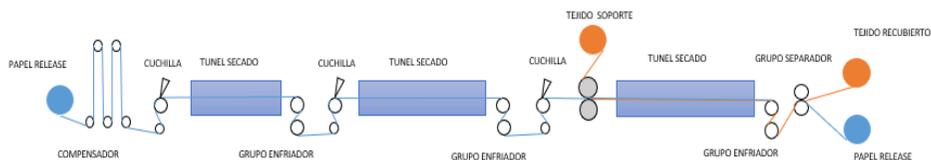


Figura 1.8: Línea de recubrimiento por transferencia.

Este es el procedimiento general, aunque el número de capas, el grosor de cada una, o las diferentes formulaciones y aditivos empleados (pigmentos, agentes hinchantes...) dependerán de la aplicación. La capa derivada del sistema PU “high solids” es, generalmente, la capa más gruesa y mejora las propiedades mecánicas a la vez que aporta propiedades de resistencia a los solventes y resistencia a la abrasión. Este tipo de materiales se utiliza para la fabricación de piel sintética, por ejemplo, en tapicerías, equipaje, calzado, guantes o marroquinería.

1.3 OBJETIVOS

Como se ha mencionado en la introducción, uno de los mayores retos a los que se enfrenta la industria de polímeros en la actualidad es la utilización de fuentes renovables que sustituyan a los derivados de petróleo en procesos respetuosos con el medio ambiente. Además, uno de los problemas que presenta la síntesis de PUs es la utilización de isocianatos. Su toxicidad es un grave inconveniente, así como su sensibilidad a la presencia de humedad, que dificulta su almacenamiento y la aplicación desde el punto de vista industrial. Para facilitar su aplicación, se ha desarrollado el uso de isocianatos “bloqueados”, es decir, isocianatos cuyo grupo funcional se encuentra protegido o enmascarado mediante su transformación por reacción con un agente bloqueante, reduciendo su toxicidad y reactividad.

El agente bloqueante más ampliamente utilizado en la industria química es el MEKO, que está clasificado como cancerígeno de categoría 2, H351, según el Reglamento CLP (EC) No 1272/2008. Este agente bloqueante no solo presenta problemas de toxicidad al ser utilizado como reactivo para la síntesis de PUs bloqueados, sino que, además en la mayoría de las aplicaciones el agente bloqueante se libera por efecto de la temperatura, generando los problemas de salud y contaminación medioambiental derivados de su toxicidad.

A partir de estos antecedentes, el objetivo general de esta tesis es el desarrollo de nuevos agentes bloqueantes para sistemas de PU que no presenten estos problemas. Para ello se seguirán dos estrategias complementarias: la utilización de un agente bloqueante derivado de fuentes renovables no tóxico y/o la utilización de un agente bloqueante que no se libere en el proceso de desbloqueo, sino que quede incorporado al polímero.

El trabajo presentado en esta tesis consta de seis capítulos, incluyendo este primer capítulo de introducción, en el que se ha enmarcado el trabajo y se han presentado los objetivos.

En el segundo capítulo se estudia el empleo de los agentes bloqueantes convencionales en la síntesis de poliuretanos con isocianatos bloqueados y su aplicación en piel sintética y textil.

En el tercer capítulo se pretende encontrar un agente bloqueante que cumpla con el objetivo general del trabajo, por lo que se sintetizan diferentes compuestos y se hacen estudios de modelos de reacción para definir el mejor candidato en comparación a los agentes convencionales estudiados en el capítulo dos.

En el cuarto capítulo se sintetizan los poliuretanos empleando el agente bloqueante elegido y se estudian sus propiedades. Se realiza un estudio de toxicidad de dicho bloqueante y se escala a nivel de planta piloto.

Finalmente, en el capítulo cinco se incluyen la parte experimental y las conclusiones generales obtenidas se plantean en el capítulo seis.

CAPÍTULO 2: SÍNTESIS DE POLIURETANOS BLOQUEADOS A PARTIR DE AGENTES CONVENCIONALES

*Por los contenidos confidenciales del Capítulo 2, se han eliminado las
páginas 39 – 87 de la versión pública.*

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Desarrollo de nuevos agentes bloqueantes derivados de fuentes renovables para poliuretanos de aplicación en piel sintética y textil.

Maite Guillem Parra

CAPÍTULO 3: SÍNTESIS DE NUEVOS AGENTES BLOQUEANTES

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Desarrollo de nuevos agentes bloqueantes derivados de fuentes renovables para poliuretanos de aplicación en piel sintética y textil.

Maite Guillem Parra

3.1 INTRODUCCIÓN.

Como ya se ha comentado en la introducción, en las últimas décadas se ha hecho patente la necesidad de incorporar el concepto de desarrollo sostenible a la industria química. Esta industria debe realizar los cambios necesarios para proporcionar los productos que cubran las necesidades de la sociedad, teniendo en cuenta que su producción sea medioambientalmente aceptable, con un consumo energético mínimo e intentando sustituir el uso de materias primas de origen no renovable por otros recursos naturales renovables. En este contexto, se ha explorado la síntesis de nuevos agentes bloqueantes procedentes de fuentes renovables y de baja toxicidad con objeto de sustituir a los convencionales.

Los fenoles son un grupo de agentes bloqueantes ampliamente descrito en la literatura y en concreto se ha descrito el uso del cardanol, que es un bioproducto que proviene del líquido de la cáscara de anacardo. Sin embargo, la reacción de bloqueo con estos compuestos resulta ser lenta debido al tamaño de la molécula y necesita del uso de catalizadores para bloquear los grupos isocianato por completo.⁵¹

Entre los productos derivados de fuentes renovables utilizado en la industria destaca el ácido levulínico o ácido 4-oxopentanoico, que presenta en su estructura un grupo cetona y un grupo ácido, grupos funcionales de amplia reactividad. Se usa en la producción de nylon, gomas sintéticas y productos farmacéuticos. Es un precursor en la producción industrial de otros productos químicos tales como el metil tetrahidrofurano, la gamma-valerolactona o el etil levulinato (Figura 3.1).⁶⁷

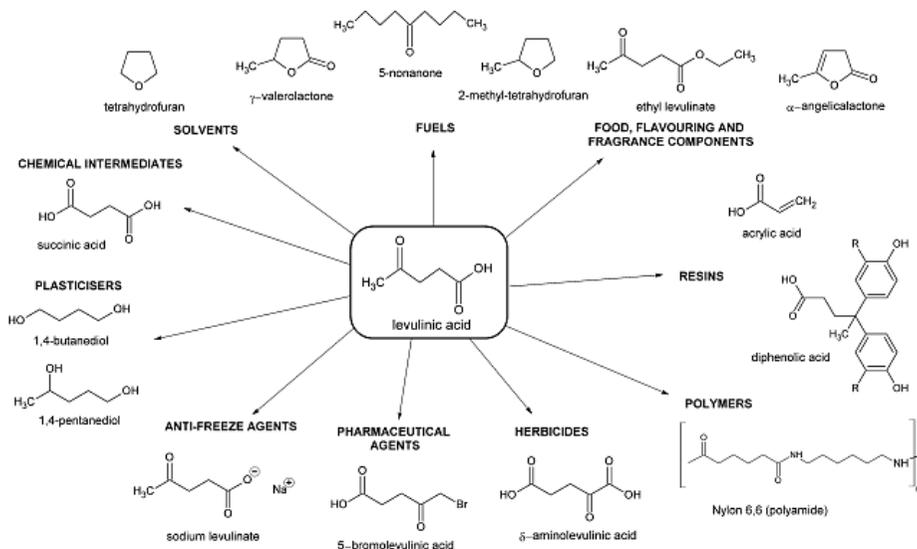


Figura 3.1: Ácido levulinico, precursor de biomoléculas de alto valor añadido.⁶⁸

El ácido levulinico es un sólido blanco que se obtiene a partir de la biomasa. La hidrólisis ácida de la lignocelulosa provoca la conversión de los polisacáridos en azúcares C5 y C6 (Figura 3.2).⁶⁹

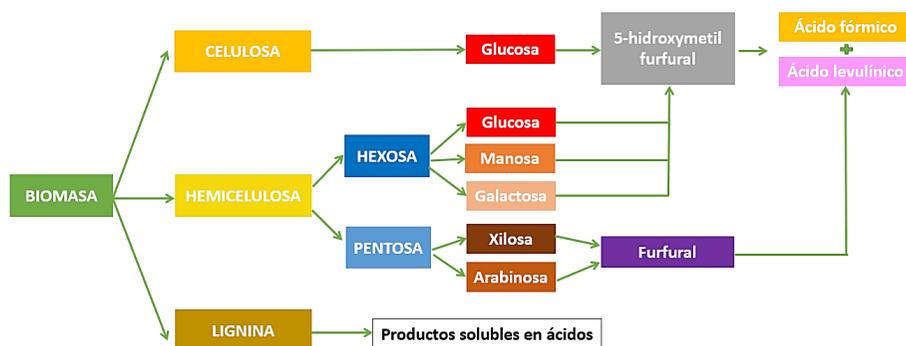
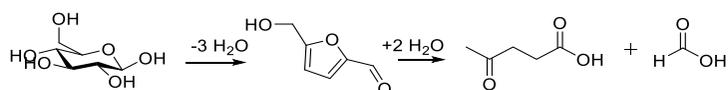


Figura 3.2: Esquema de reacción simplificado de la conversión de biomasa lignocelulósica en ácido levulinico.

El producto de degradación de los azúcares C6 es el hidroximetil furfural, un compuesto furánico que puede ser transformado mediante hidratación en ácido levulinico y ácido fórmico en cantidades equimolares (Esquema 3.1).⁷⁰

Así mismo, la deshidratación de los azúcares C5 permite obtener furfural, que puede ser convertido en ácido levulínico.



Esquema 3.1: Síntesis del ácido levulínico a partir de glucosa.

Se han estudiado otros métodos para la síntesis del ácido levulínico como la hidrólisis de ésteres acetilsuccinato, hidrólisis ácida de alcohol furfúrico o la oxidación de cetonas. Sin embargo, dichos métodos requieren de materias primas con precios elevados y dan lugar a cantidades relativamente altas de subproductos.

El ácido levulínico está considerado por investigadores del Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) y el National Renewable Energy Laboratory (NREL) como una de las doce moléculas renovables provenientes de la biomasa más importantes del mundo.⁷¹

Un cetoácido de menor número de átomos de C que el ácido levulínico es el ácido pirúvico, que constituye un compuesto clave en el metabolismo, siendo el producto final de la glucólisis, en la que la glucosa forma dos moléculas de anión piruvato y se libera energía. Este piruvato participa en dos procesos fundamentales: el ciclo de Krebs y la fermentación láctica. Puede obtenerse por calentamiento del ácido tartárico y también por oxidación de propilenglicol, aunque la producción biotecnológica como la fermentación directa con microorganismos, es una alternativa más económica.⁷²

En este trabajo se plantea el desarrollo de un agente bloqueante no tóxico cuyo origen sea una fuente renovable a partir de los ácidos levulínico y pirúvico. Por otro lado, sería deseable utilizar un agente bloqueante que no se libere en la aplicación, sino que quede totalmente incorporado en el polímero evitando que pueda afectar a la salud de las personas que manipulen el

producto o al medioambiente. En este sentido, se ha contemplado la utilización de otros agentes bloqueantes que contienen un grupo reactivo que permita esta incorporación al polímero, como el 2-(formiloxi)etil metacrilato y la oxima derivada de la metil vinil cetona.

En este capítulo se presentan los resultados de la síntesis de nuevos agentes bloqueantes y del estudio de la reacción de bloqueo y desbloqueo. Inicialmente se presentan los resultados obtenidos utilizando MEKO como agente bloqueante de referencia. A continuación, se discuten los resultados de la utilización de formiato de butilo, como compuesto modelo del 2-(formiloxi)etil metacrilato.

La oxima del acetoacetato de metilo ha sido descrita como un agente bloqueante que aumenta significativamente la reactividad del isocianato bloqueado dada la reacción de ciclación intramolecular que experimenta, por lo que ha sido también estudiada en este trabajo. Finalmente se presentan los resultados de la utilización de las oximas derivadas de la metil vinil cetona, los derivados del ácido levulínico y del piruvato de metilo.

3.2 METIL ETIL CETOXIMA

Para llevar a cabo el estudio del bloqueo con MEKO, se emplean dos de los diisocyanatos más comúnmente utilizados, uno simétrico, HDI, y uno no simétrico, IPDI. Los productos de partida se han caracterizado utilizando las técnicas espectroscópicas habituales. La oxima MEKO está constituida por una mezcla de isómeros sin/anti 26:74 (RMN de ^1H , Figura A.1). En el caso de IPDI, existe también una mezcla de isómeros cis y trans (RMN de ^1H y ^{13}C , 2D ^1H - ^{13}C HSQC, ^1H - ^1H COSY y ^1H - ^{13}C HMBC, Figura A.2, Tabla A.2).⁷³

La reacción de bloqueo se lleva a cabo utilizando 2 moles de MEKO en ausencia de disolvente a 50°C, para formar los aductos HDI-MEKO y IPDI-MEKO. Como ejemplo se muestra la zona de los carbonos insaturados de los espectros de RMN de ^{13}C para MEKO, IPDI y el aducto derivado en la Figura 3.3.

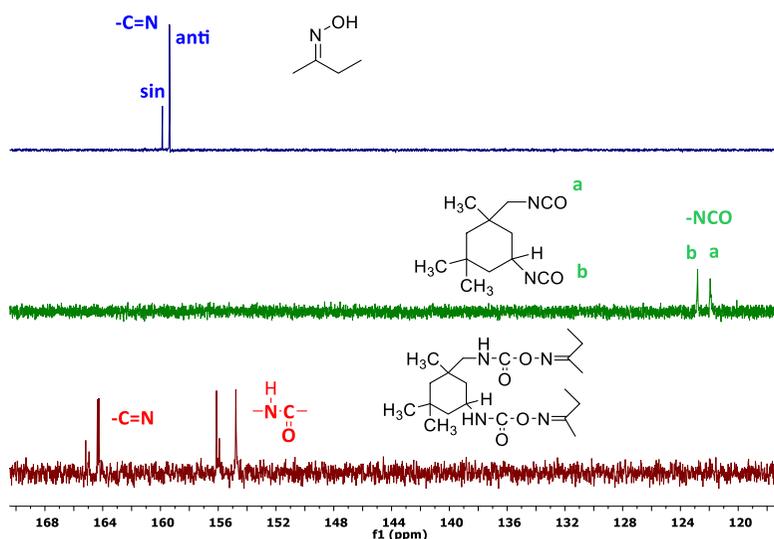


Figura 3.3: Espectros de RMN de ^{13}C de (de arriba abajo): MEKO, IPDI y del aducto IPDI-MEKO [δ (ppm), CDCl_3].

Puede observarse como las señales a 122 ppm correspondientes a los grupos NCO del IPDI han desaparecido, además se aprecian las nuevas señales de los grupos uretano y el desplazamiento de las señales de la oxima hacia desplazamientos químicos más altos. Se pueden observar más de dos señales del aducto de uretano ya que corresponden a los isómeros cis y trans del IPDI de partida. Se confirma por tanto el completo bloqueo de los grupos NCO del IPDI con el MEKO. El espectro de RMN de ^1H se encuentra en la Figura A.3 donde también se aprecia la presencia de la señal asignada a los protones del grupo uretano.

A continuación, se estudia el desbloqueo de los aductos mediante DSC (Figura 3.4). Los procesos de desbloqueo térmico de isocianatos son endotérmicos; y la reacción posterior del isocianato con una amina o un alcohol, es un proceso exotérmico. En la Figura 3.4a, puede observarse una endoterma con un máximo a 202°C, que corresponde a la temperatura de desbloqueo del aducto IPDI-MEKO. Esta temperatura es superior a la comentada para el MEKO en el capítulo 2, debido a que lo que se bloquea es un isocianato puro y no un PU. Con objeto de comprobar que el desbloqueo ha tenido lugar y que se ha obtenido el isocianato libre, se ha analizado el producto obtenido después del calentamiento mediante RMN. Los espectros obtenidos muestran un gran número de señales debidas a la presencia de dos grupos isocianato no equivalentes y de distintos isómeros, con lo que su interpretación no resulta concluyente.

El DSC del aducto HDI-MEKO, que se presenta en la Figura 3.4b, realizado en el intervalo de 25-220°C (20°C/min), muestra dos endotermas. La primera corresponde al punto de fusión del aducto a 74°C y la segunda se asocia al proceso de desbloqueo, con un máximo de 212°C. El producto obtenido se analiza mediante espectroscopia de RMN de ^1H .

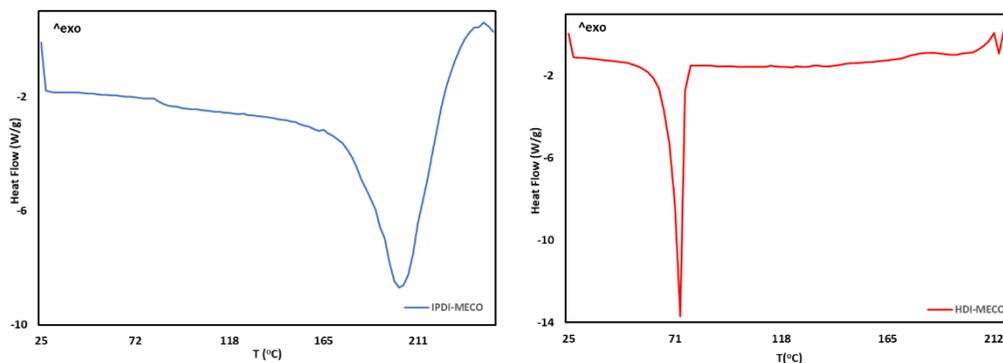


Figura 3.4: Curvas DSC de a) aducto IPDI-MEKO y b) aducto HDI-MEKO.

En la Figura 3.5a y b, pueden verse los espectros de RMN de ^1H del aducto y del producto después del tratamiento térmico en el DSC respectivamente. Si se toma como valor fijo la integral de a, se observa que disminuyen las integrales d, e y f; por ejemplo, en el caso del metilo f, la integral pasa de ser 2,98 a ser 2,02. Lo mismo ocurre con la señal del uretano (g) cuya integral también disminuye proporcionalmente de 1,04 a 0,73 ppm. Además, se observa la aparición de nuevas señales a 1,4, 1,7 y 3,5 ppm.

Una posible explicación sería que debido a la temperatura el MEKO desbloquea y se evapora (bp: 152°C) por lo que no se observa MEKO libre. Sin embargo, el HDI no se debería evaporar ya que tiene un bp de 255°C , por lo que, se esperaría que se formara HDI, que probablemente sean las nuevas señales que aparecen. No se observa, sin embargo, MEKO libre, ya que al ser un equilibrio el MEKO que no se evapora podría volver a reaccionar con el HDI al enfriar la cápsula. Además, se observa también una nueva señal a 3,15 ppm que no puede atribuirse al metileno c del HDI ya que este aparecería a desplazamientos químicos más altos.

Se concluye, por tanto, que con el empleo de esta técnica no se puede asegurar el desbloqueo.

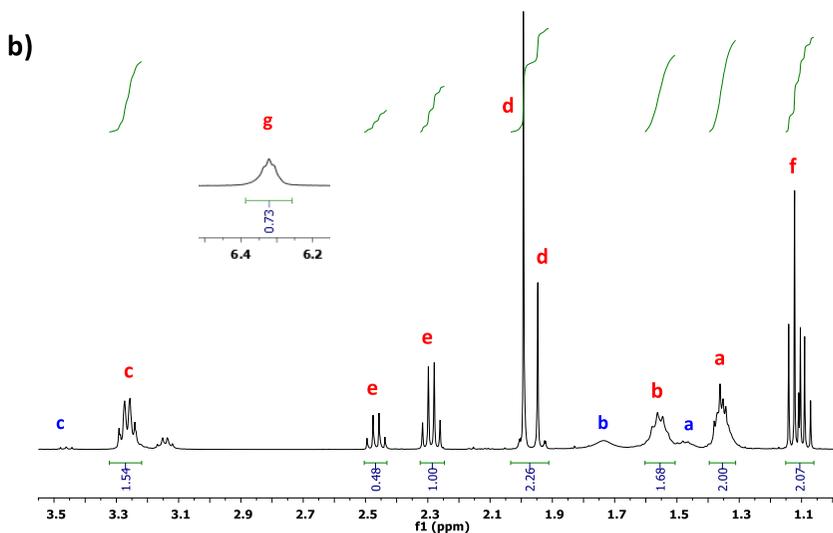
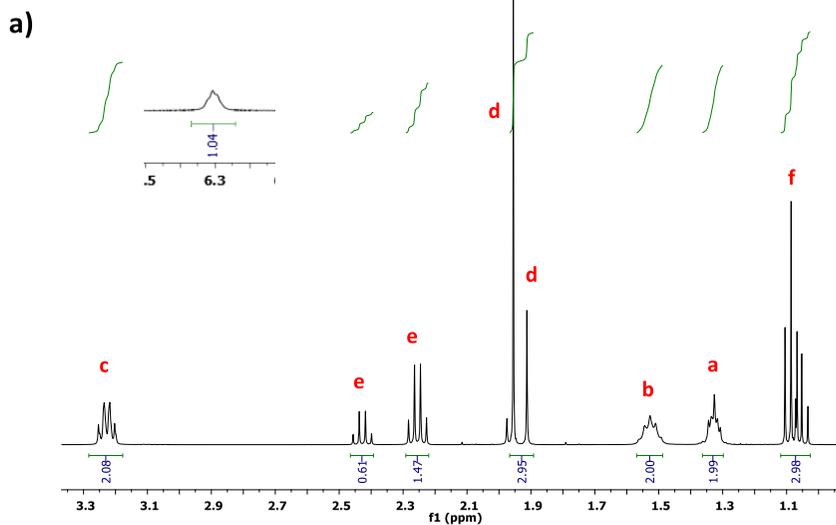
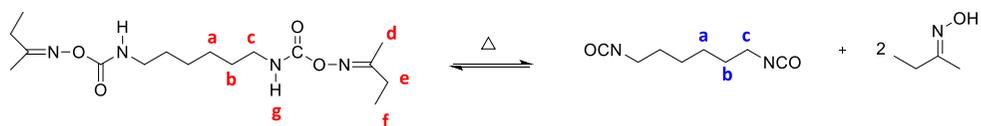
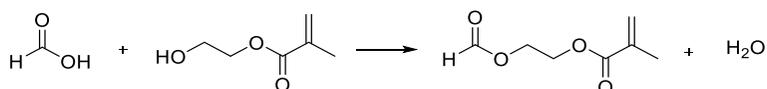


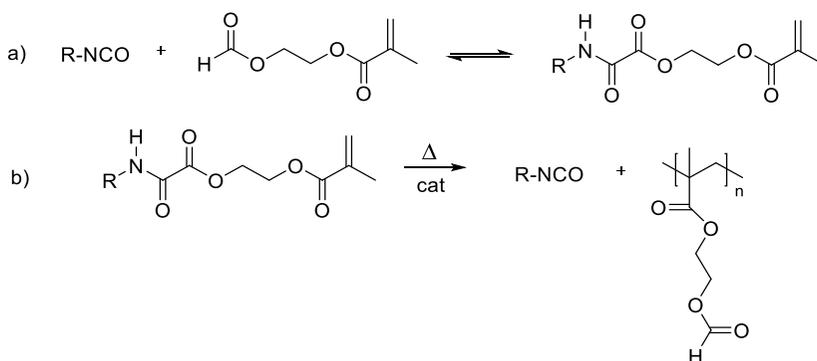
Figura 3.5: Espectro de RMN de ¹H de a) aducto HDI-MEKO, b) aducto HDI-MEKO después del DSC (δ (ppm), CDCl₃).

3.3 FORMIATO DE BUTILO

Tassel et al.⁷⁴ describieron el uso de un nuevo agente bloqueante, el 2-(formiloxi)etil metacrilato (FEMA), sintetizado a partir de ácido fórmico y hidroxietil metacrilato (HEMA) (Esquema 3.2). Según los autores, la molécula presenta dos funcionalidades: un hidrógeno lábil para bloquear un grupo isocianato (Esquema 3.3a) y un doble enlace para homopolimerizar tras el desbloqueo (Esquema 3.3b).

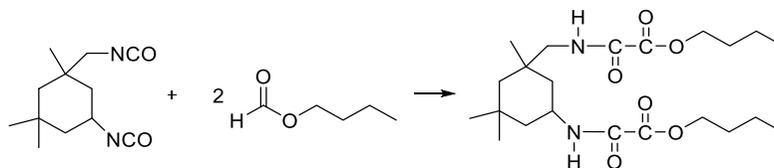


Esquema 3.2: Síntesis de FEMA por esterificación de HEMA con ácido fórmico.



Esquema 3.3: Reacciones planteadas por Tassel. et al. a) Bloqueo de isocyanatos con FEMA. b) Desbloqueo y polimerización.

Este planteamiento resulta muy interesante ya que, tras el desbloqueo, el bloqueante forma un polímero con lo que se evita la liberación de sustancias de bajo peso molecular. Los autores describen el bloqueo de MDI e IPDI con FEMA a temperatura ambiente en presencia de 0,5% de DBTL, lo que concluyen a partir de los datos de espectroscopía IR y RMN del producto final. En este trabajo, se ha estudiado la reacción de IPDI con formiato de butilo como compuesto modelo (Esquema 3.4), para comprobar si realmente el hidrógeno del formiato podría reaccionar con el isocianato.

**Esquema 3.4:** Bloqueo de IPDI con formiato de butilo.

Las reacciones, llevadas a cabo en las condiciones que se recogen en la Tabla 3.1, se siguieron mediante espectroscopía IR y RMN. En el espectro de IR se observó que la banda a 2265 cm^{-1} , atribuible a los grupos NCO, no desaparece en ninguno de los casos.

Tabla 3.1: Condiciones experimentales en el bloqueo de IPDI con formiato de butilo.

	Solvente	Catalizador	T (°C)	tiempo	Resultado
1	Tolueno	Sn(Oct) ₂ (0,5%)	25	7 d	No reacciona
2	Tolueno	Sn(Oct) ₂ (0,5%)	60	4 h	No reacciona
3	-	Sn(Oct) ₂ (0,5%)	60	1 d	No reacciona
4	-	Sn(Oct) ₂ (0,5%)	80	1 d	No reacciona
5	-	DBTL (1%)	80	5 h	No reacciona

Como ejemplo se presenta el espectro de RMN de ^1H del ensayo 5 (Figura 3.6). La señal a 8,07 ppm es atribuible al $\underline{\text{H}}\text{-COO}$ del formiato de butilo, y no desaparece durante la reacción, al contrario de lo que estaba descrito. Además, aparecen todas las señales del IPDI y formiato de butilo, al mismo desplazamiento químico que en los espectros de RMN de ^1H de los materiales de partida,

Cabe comentar que en el espectro de RMN de ^1H (Figura 3.6) se observa una señal a 3,0 ppm. La aparición de esta nueva señal es debida a la presencia de butanol como impureza del formiato de butilo de partida que no se consiguió eliminar por destilación. Este butanol reacciona con el IPDI, y la señal corresponde al protón f del IPDI del uretano.

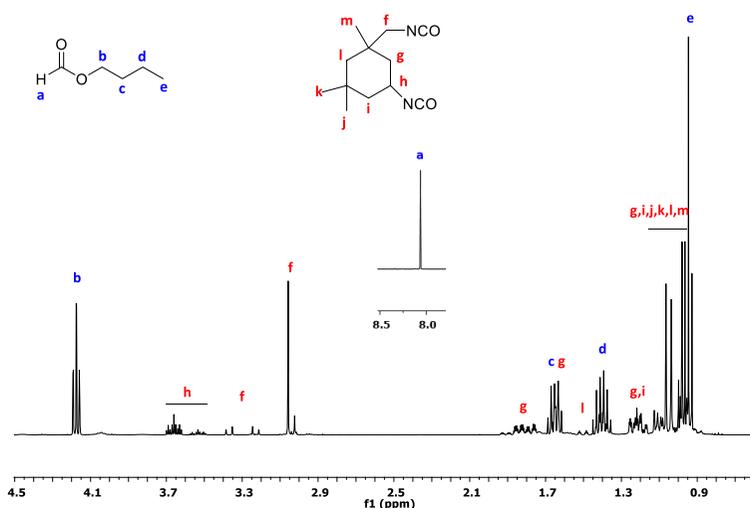


Figura 3.6: Espectro de RMN de ^1H del producto obtenido en ensayo 5 de la Tabla 3.1 (δ (ppm), CDCl_3).

En el espectro de RMN de ^{13}C se observan también las señales de los productos de partida y no se observa ninguna nueva señal en torno a 160 ppm como se esperaría para un compuesto 1,2-dicarbonílico (Figura 3.7). Así pues, a pesar de los resultados publicados y como podía esperarse dado que el hidrógeno del formiato no es lábil, no se produce la reacción.

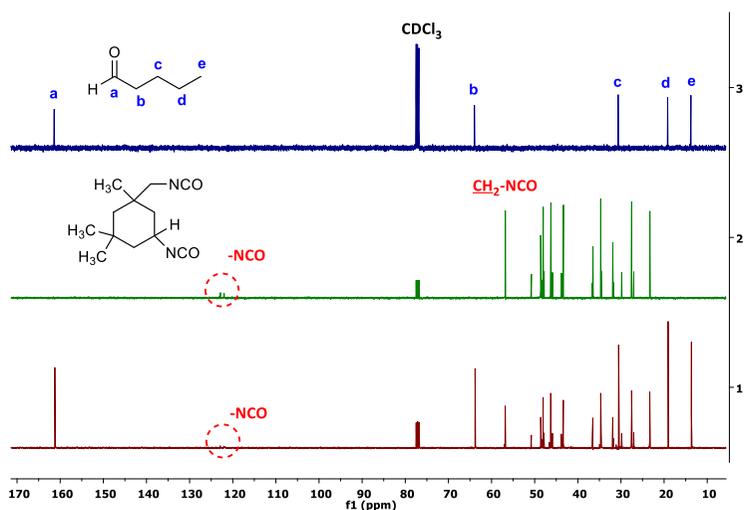


Figura 3.7: Espectros de RMN de ^{13}C de (de arriba abajo): formiato de butilo, IPDI y del bloqueo de IPDI con formiato de butilo *ensayo 3* [δ (ppm), CDCl_3].

La medida de la acidez de un hidrógeno está relacionada con el desplazamiento del equilibrio ácido-base y con la estabilidad de la base conjugada; cuanto menor es el pKa más ácido es. Así, tienen hidrógenos ácidos los ácidos carboxílicos, los fenoles, los alcoholes y los compuestos carbonílicos con hidrógenos en alfa como las cetonas. El hidrógeno de un formiato no es ácido y por tanto no puede reaccionar con el isocianato.

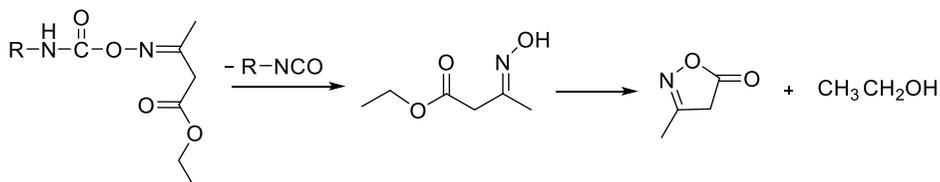
3.4 OXIMA DEL ACETOACETATO DE METILO

Como ya se ha comentado anteriormente, las oximas bloquean fácilmente los grupos isocianato sin necesidad de catalizador. A continuación, desbloquean reaccionando con aminas o alcoholes por un mecanismo en dos etapas eliminación-adición, siendo la etapa de eliminación la que determina la velocidad de la reacción. La reacción con aminas es más rápida que con alcoholes debido a su mayor nucleofilia, provocando la formación de urea. La reacción de desbloqueo de las oximas, se ve favorecida por la presencia de grupos electrodadores que aumentan la basicidad del nitrógeno.⁷⁵

Las oximas son de gran importancia en química orgánica debido al elevado número de transformaciones a las que pueden dar lugar, formando amidas, aminas, hidroxilaminas, 1,3-oxazoles, 1,3-tiazoles, 1,3-diazoles etc. Como precursores, su síntesis debe ser lo más sencilla posible, y aunque existen métodos alternativos, el método clásico de reacción del grupo carbonilo de una cetona o un aldehído con hidrocloreuro de hidroxilamina sigue siendo la ruta más importante.⁷⁶ Hay una gran variedad de oximas disponibles ya que casi cualquier aldehído o cetona puede reaccionar con hidroxilamina para dar una oxima. Sin embargo, es importante destacar que las aldoximas no son buenos candidatos como agentes bloqueantes, ya que al desbloquear no generan el grupo isocianato, sino que el producto obtenido es inestable y descompone dando un alcano, CO₂ y una amina primaria.³³

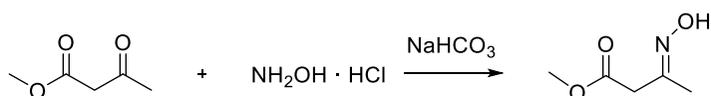
Carter y Pappas⁷⁷ proponen una estrategia para disminuir o eliminar la reactividad del agente bloqueante tras el desbloqueo. Proponen la utilización de la oxima del acetoacetato de etilo (EAA) que, tras desbloquear puede ciclar intramolecularmente para dar 3-metil-5-isoxazolona, que no es nucleófilo y evita así la reacción inversa (Esquema 3.5), desplazando el equilibrio y

umentando de este modo la reactividad de los isocianatos bloqueados con alcoholes.



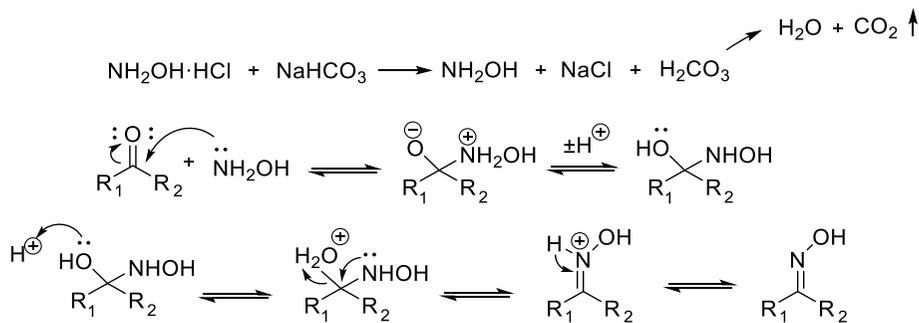
Esquema 3.5: Oxima del EAA como agente bloqueante de isocianatos.

En este trabajo, se prepara esta oxima partiendo del acetoacetato de metilo (MAA). N. Jacobsen et al.⁷⁸ proponen como método de obtención la reacción del β-cetoéster con hidrocloreto de hidroxilamina en presencia de bicarbonato sódico a temperatura ambiente (Esquema 3.6).



Esquema 3.6: Síntesis de la oxima del MAA.

Al llevar a cabo este procedimiento se observa que, al añadir hidrocloreto de hidroxilamina a una disolución de bicarbonato sódico, se produce efervescencia de acuerdo a la liberación de la hidroxilamina (Esquema 3.7). De esta forma la hidroxilamina liberada se comporta como nucleófilo, adicionándose al carbono carbonílico y el intermedio formado elimina agua, dando lugar a la oxima.



Esquema 3.7: Mecanismo de reacción de la síntesis de cetoximas.

Finalmente, tras la extracción con DCM en diferentes proporciones, indicadas en la Tabla 3.2, se obtiene un aceite.

Tabla 3.2: Condiciones experimentales en la síntesis de OMAA.

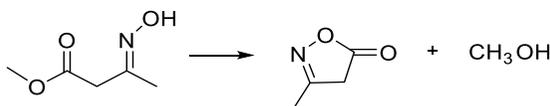
	NaHCO ₃ / NH ₂ OH·HCl	NH ₂ OH·HCl/ MAA	H ₂ O (g)	V DCM	Rto. %
1	2,068	1,162	4	3 x 15	16,4
2	2,068	1,162	20	3 x 50	19,3
3	2,068	1,162	20	6 x 75	28,4

Se puede observar que en todos los casos el rendimiento es muy bajo, en concordancia con los resultados de Carter y Pappas para la oxima del EAA (31-38%),⁷⁷ y de Jacobsen et al. (32%) para la OMAA.⁷⁸

Se registran los espectros de RMN de ¹H de los productos obtenidos en los diferentes ensayos y se observa que, a temperatura ambiente, unas horas después de la síntesis de la oxima, esta comienza a ciclar intramolecularmente, formando 3-metil-5-isoxazolona y metanol (Tabla 3.3, Esquema 3.8).

Tabla 3.3: Estabilidad oxima MAA tras diferentes condiciones de almacenamiento.

ensayo	T	t	% oxima	% isoxazolona
1	25	1 h	100	0
1a	25	1 d	80,5	19,5
1b	3	1 d	91	9
2	25	2 h	86,9	13,1
3	25	2 h	96,1	3,9



Esquema 3.8: Ciclación intramolecular de la OMAA a T amb.

En la Figura 3.8 se muestra el espectro de RMN de ^1H del producto obtenido en el ensayo 1 de la Tabla 3.2 tras 24 horas de reacción, donde se observa la mezcla de oxima e isoxazolona.

En la Tabla 3.3, se resumen las diferencias en proporción de oxima e isoxazolona obtenidas en función de las condiciones de almacenamiento y tiempo transcurrido entre la síntesis y el análisis por RMN. Durante el primer día se puede obtener entre un 85% y un 100% de oxima y conforme pasa el tiempo se va formando más isoxazolona. Esta conversión es más lenta al almacenar el producto a aprox. 3°C (ensayo 1b).

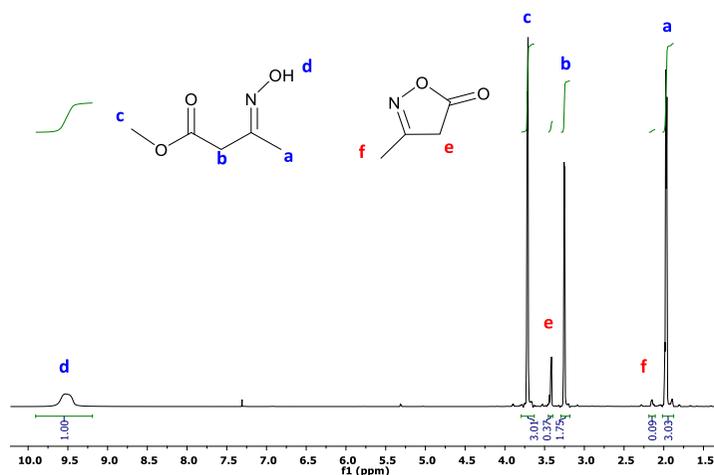
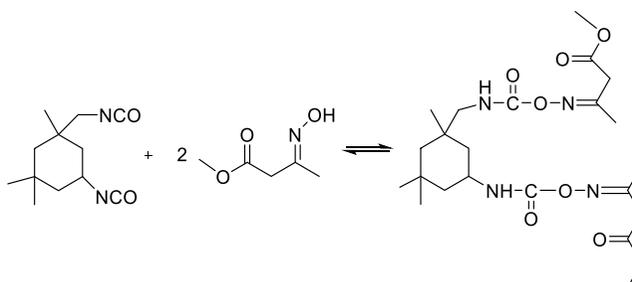


Figura 3.8: Espectro de RMN de ^1H del producto obtenido en el ensayo 1 de la Tabla 3.2 (δ (ppm), CDCl_3).

La oxima inmediatamente sintetizada se utiliza para bloquear diferentes isocianatos. Así, se añaden dos moles de oxima sobre uno de IPDI utilizando DCM como disolvente a temperatura ambiente (Esquema 3.9), y finalmente el disolvente se evapora obteniendo un sólido amarillo.



Esquema 3.9: Bloqueo de IPDI con OMAA.

En el espectro de RMN de ^1H de este compuesto (Figura A.5) puede apreciarse la formación del uretano por la aparición de las dos señales a 6,0 y 6,3 ppm correspondientes a los protones del grupo uretano, lo que indica que la oxima si ha reaccionado con los grupos NCO del IPDI; sin embargo, no puede determinarse si el bloqueo ha sido completo o no. Mediante RMN de ^{13}C tampoco se puede confirmar el completo bloqueo ya que la intensidad de la señal de isocianato es muy pequeña y difícil de observar. Sin embargo, mediante espectroscopia IR (Figura 3.9) se observa claramente que el bloqueo no ha sido completo y se detecta la presencia de isocianato libre, dado que se observa la banda a 2260 cm^{-1} .

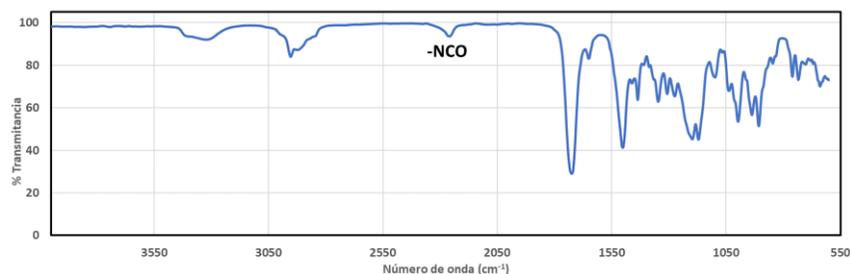


Figura 3.9: Espectro de IR de la reacción incompleta del IPDI con OMAA.

Este resultado puede explicarse considerando que parte de la oxima ha ciclado formando la isoxazolona, con lo que no hay suficiente oxima para bloquear el isocianato estequiométricamente.

Se repite este ensayo añadiendo la oxima en exceso, teniendo en cuenta la aproximadamente la proporción de isoxazolona formada en el momento según se cuantifica por RMN de ^1H y casi inmediatamente, la viscosidad de la mezcla aumenta hasta que se obtiene un sólido. Se denomina IPDI-OMAA al aducto formado, cuyo espectro de RMN de ^1H se presenta en la Figura A.6. Este espectro no muestra diferencias significativas con el de la Figura A.5, cuando el bloqueo no se había producido por completo y había NCO libre.

A continuación, se lleva a cabo el mismo procedimiento, pero utilizando HDI obteniéndose el aducto HDI-OMAA (Figura A.7). Del mismo modo que en el caso anterior, se comprueba por IR la ausencia de NCO (Figura 3.10)

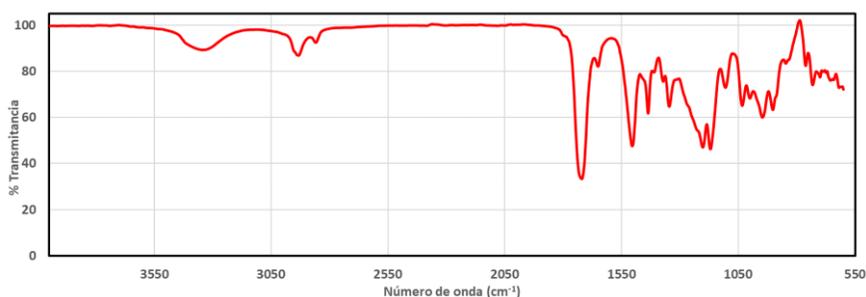


Figura 3.10: Espectro de IR del aducto HDI-OMAA.

Para finalizar, se estudia el desbloqueo de IPDI-OMAA y HDI-OMAA mediante DSC (Figura 3.11).

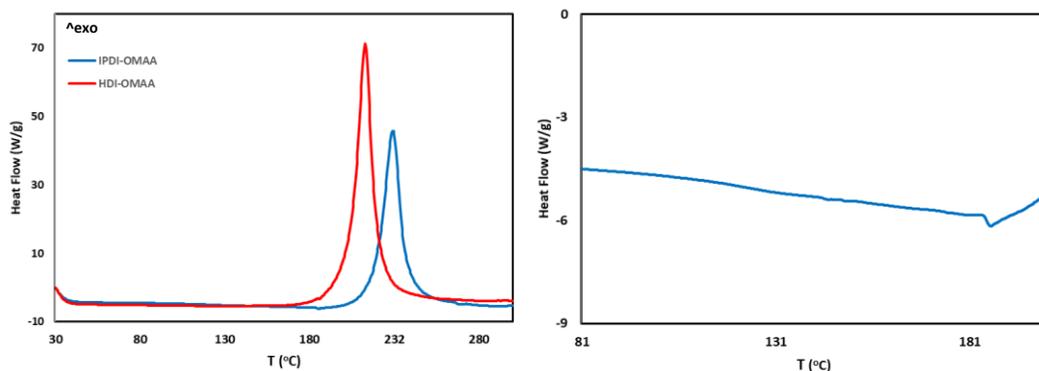


Figura 3.11: Curvas DSC de los aductos IPDI-OMAA (azul) y HDI-OMAA (rojo) (izquierda). Ampliación de la curva IPDI-OMAA (derecha).

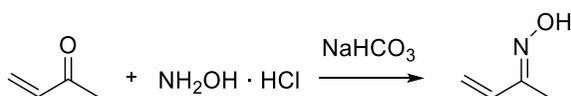
Si observamos la Figura 3.11 (izquierda) a simple vista se observan picos exotérmicos. Pero si nos fijamos solo en la zona de 80 a 220°C (Figura 3.11 derecha) en el caso del IPDI-MEKO sí que puede apreciarse un pico endotérmico a 186°C, temperatura a la cual probablemente ocurra el desbloqueo del IPDI-OMAA. Este pico es ancho y ocurre en un amplio rango de temperatura probablemente porque OMAA se va liberando poco a poco. Cabe destacar, sin embargo, que esta señal no es tan clara como en el caso del MEKO. Además, en el caso del HDI-OMAA no se observa ninguna endoterma. En ambos aductos se observa un pico exotérmico de gran intensidad, por lo que se analizan los productos resultantes después del tratamiento térmico en el DSC y se observa que han descompuesto, ya que solo se observa agua.

Se concluye por tanto que esta oxima no puede usarse principalmente por su limitada estabilidad al ciclar intramolecularmente, además, aunque sí que se ha comprobado la reacción de bloqueo no se puede asegurar mediante las pruebas realizadas el desbloqueo.

3.5 OXIMA DE METIL VINIL CETONA.

Como ya se ha comentado, la idea de introducir un segundo grupo funcional que permita la polimerización del subproducto del desbloqueo y evite la liberación de sustancias de bajo peso molecular resulta especialmente atractiva. En este sentido, se ha intentado incorporar a la oxima un grupo reactivo frente a la polimerización y se ha planteado la utilización de la oxima de la metil vinil cetona (MVKO), que presenta doble funcionalidad para reaccionar con el isocianato por el grupo oxima y polimerizar por el doble enlace.

Esta oxima se ha preparado siguiendo el mismo procedimiento que en el apartado anterior. Se parte de MVK que se añade a temperatura ambiente sobre una disolución acuosa de hidrocloreuro de hidroxilamina y bicarbonato sódico (Esquema 3.10).

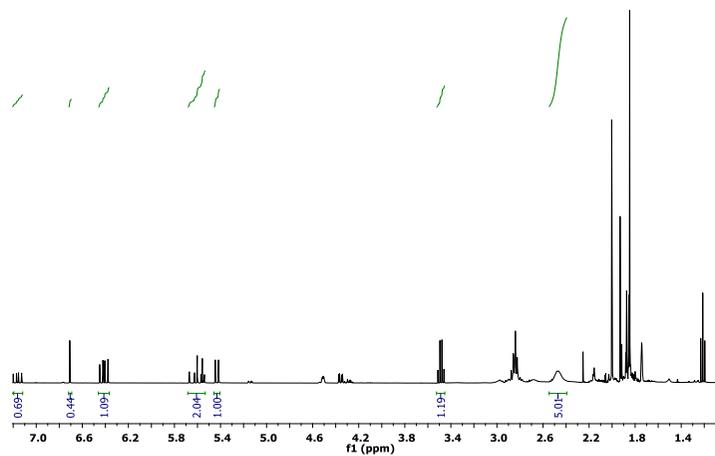


Esquema 3.10: Síntesis de MVKO.

A los 80 min de reacción y después del correspondiente tratamiento, se obtiene, un aceite transparente incoloro con un rendimiento del 25%. Se determina la estructura del compuesto mediante RMN de ^1H y en el espectro se observan más señales de las esperadas para la oxima de la MVK. Se modifican las condiciones de reacción y procesado del producto, como puede verse en la Tabla 3.4, obteniéndose en todos los casos el mismo resultado. En la Figura 3.12 se muestra a modo de ejemplo, el RMN de ^1H obtenido para el ensayo 3 de la Tabla 3.4. Puede observarse la aparición de un gran número de señales no identificadas en la zona de los protones alifáticos.

Tabla 3.4: Condiciones de reacción empleadas en la síntesis de MVKO en disolución acuosa.

	NaHCO ₃ / NH ₂ OH·HCl	NH ₂ OH·HCl/ MVK	T (°C)	t (min)	Extracción
1	2,07	1,162	25	80	DCM
2	2,07	1,162	25	80	DCM
3	2,07	1,162	18	30	éter
4	2,07	1,162	20	80	éter

**Figura 3.12:** Espectro de RMN de ¹H del producto obtenido en ensayo 3 de la Tabla 3.4 (δ (ppm), CDCl₃).

Considerando que el rendimiento obtenido en estas pruebas es muy bajo y para evitar la posible pérdida del producto por disolución en la fase acuosa, la reacción se lleva a cabo utilizando metanol como disolvente en las condiciones de la Tabla 3.5. En el ensayo 6 se añade la MVK sobre la disolución de hidrocloreuro de hidroxilamina en metanol, en pequeñas cantidades durante 90 minutos y en el ensayo 7 lo que se añade en pequeñas cantidades es el hidrocloreuro hidroxilamina. En este último caso se observa un aumento de la viscosidad y el cambio de color del producto a marrón oscuro, lo que parece indicar que se ha producido la polimerización de la MVK. Esto puede explicarse dado que este compuesto se encuentra en exceso en medio básico durante la adición de hidrocloreuro de hidroxilamina.

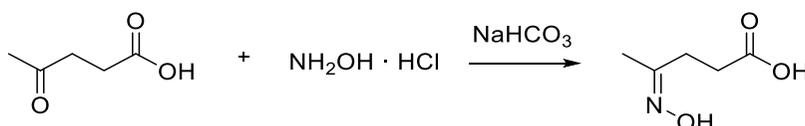
Tabla 3.5: Condiciones de reacción empleadas en la síntesis de MVKO empleando metanol como disolvente.

	base	base/ NH ₂ OH·HCl	NH ₂ OH·HCl/ MVK	MeOH (g)	T (°C)	t (min)
5	NaHCO ₃	2,07	1,162	120	25	180
6	NaHCO ₃	1,94	1,162	45	25	150
7	NaHCO ₃	1,94	1,162	45	25	150
8	CH ₃ COONa	1,26	1,162	90	25	90

Fraser et al.⁷⁹ describen la síntesis de la oxima de MVK mediante reacción con hidrocloreuro de hidroxilamina en presencia de acetato sódico, obteniendo una mezcla de oxima sin: anti 15:85. El ensayo 8 se realiza de este modo, utilizando acetato sódico, observándose el mismo resultado que en los ensayos anteriores. Dados estos resultados, y la dificultad de obtener la oxima objetivo, se descarta la utilización de este compuesto como agente bloqueante.

3.6 OXIMAS DERIVADAS DEL ÁCIDO LEVULÍNICO (OL Y OLM)

Teniendo en cuenta la importancia que ha adquirido el ácido levulínico durante los últimos años debido a los motivos explicados en el apartado 3.1, y siguiendo con el objetivo de sintetizar oximas como agentes bloqueantes, se investigó la posibilidad de sintetizar la oxima del ácido levulínico (OL). Se lleva a cabo el mismo procedimiento empleado en la síntesis de OMAA, observándose que al añadir el ácido levulínico a la disolución de bicarbonato sódico e hidrocloreuro de hidroxilamina se produce una fuerte efervescencia (Esquema 3.11), y no se obtiene ningún producto tras la extracción y evaporación (Tabla 3.6, ensayo 1). Probablemente este hecho se deba a que queda bicarbonato libre que reacciona con el grupo ácido, por lo que se repite el procedimiento aumentando la cantidad de hidrocloreuro de hidroxilamina para desplazar el equilibrio (ensayo 2), obteniéndose el mismo resultado.



Esquema 3.11: Síntesis de la oxima del ácido levulínico (OL).

A continuación, se sustituye el bicarbonato sódico por hidróxido sódico, pero se obtiene un rendimiento muy bajo (ensayo 3). Se repite este ensayo, pero ajustando el pH a 1 antes de la extracción líquido-líquido para favorecer la extracción del ácido, observando que aumenta el rendimiento. Tibrewal et al.⁸⁰ describen la síntesis de la oxima del ácido levulínico añadiéndolo sobre una disolución de hidrocloreuro de hidroxilamina e hidróxido sódico a 0°C, y manteniéndolo durante 18 h a temperatura ambiente para finalmente ajustar el pH a 1.

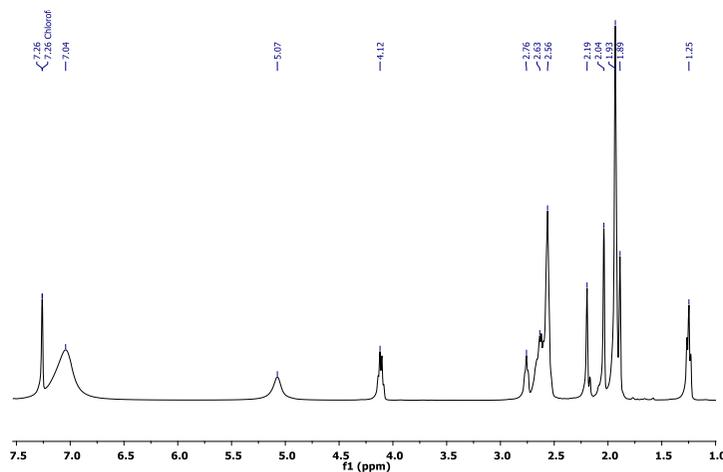


Figura 3.13: Espectro de RMN de ^1H del producto obtenido en ensayo 5 de la Tabla 3.6 (δ (ppm), CDCl_3).

Se ensaya este procedimiento (ensayo 5) y se realiza el espectro de RMN de ^1H y se observa que no se ha formado la oxima, ni hay ácido levulínico, sino que hay una mezcla de sustancias (Figura 3.13).

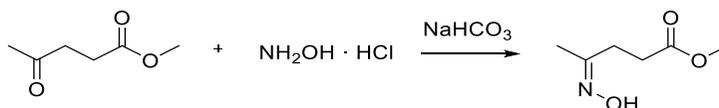
Tabla 3.6: Condiciones de reacción para la síntesis de OL.

	base	base/ $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$	$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}/$ Levulínico	T ($^\circ\text{C}$)	t (h)	extracción
1	NaHCO_3	2,0	1,51	25	1,3	DCM
2	NaHCO_3	0,21	5,65	25	12	DCM
3	NaOH	0,98	1,50	25	12	DCM
4	NaOH	0,95	1,05	25	3	AE
5	NaOH	1,50	2,00	25	18	AE

Dado los malos resultados se plantea también el hecho de que la oxima del ácido podría tener algunos inconvenientes, como que el grupo ácido podría competir con el grupo oxima en reaccionar con el isocianato. Además, si se consiguiera bloquear el isocianato, al mezclar el PU bloqueado con la amina reticulante, probablemente la amina reaccionaría con el ácido. Y, por último, si el PU bloqueado fuera poliéster, el ácido podría con el tiempo afectar a su estabilidad hidrolizándolo; se decide por todos estos motivos y por la dificultad en la síntesis de la oxima partir del éster metílico.

Así pues, se utiliza levulinato de metilo para la síntesis de la oxima (OLM) utilizando el procedimiento descrito en la síntesis de OMAA (Esquema 3.12).

De este modo, se realizan los dos ensayos que se recogen en la Tabla 3.6. En el espectro de RMN de ^1H del producto obtenido en el ensayo 1 se observa que la reacción no ha sido completa y que la mezcla de reacción contiene aproximadamente un 6,2% de levulinato de metilo libre. Por ello, en el ensayo 2, se aumenta la proporción de hidrocloreuro de hidroxilamina, con el objetivo de desplazar la reacción hacia la formación de OLM. De este modo se obtiene un líquido incoloro transparente que acaba solidificando con el tiempo a temperatura ambiente, con un punto de fusión de 41°C (rto. 86,5%).



Esquema 3.12: Síntesis de la oxima del levulinato de metilo (OLM).

Tabla 3.6: Condiciones de reacción para la síntesis de OLM.

	$\text{NaHCO}_3/$ $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$	$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}/$ Levulinato	T ($^\circ\text{C}$)	t (min)	Extracción	% levulinato
1	2,07	1,162	25	80	DCM	6,2
2	1,6	1,5	25	80	DCM	0

Este producto se caracteriza mediante RMN de ^1H (Figura 3.14) y de ^{13}C (Figura A.10). Puede observarse que no queda levulinato de metilo sin reaccionar y que hay una mezcla de los isómeros sin y anti de la oxima, en proporción 1:3.

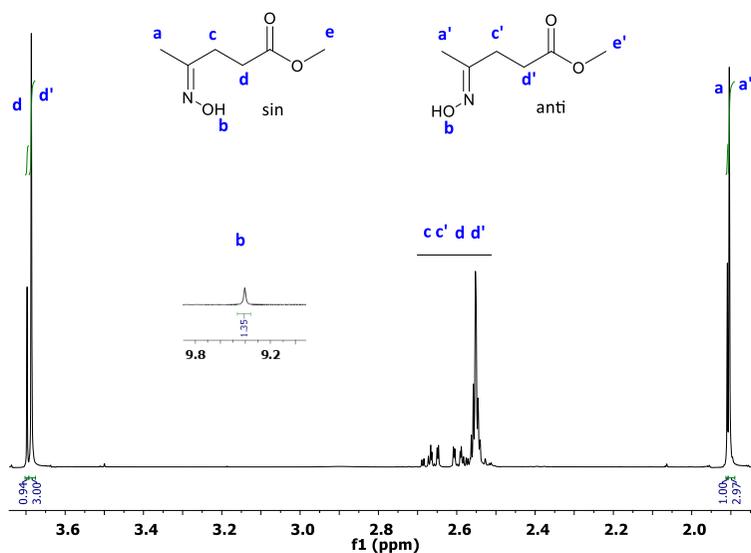


Figura 3.14: Espectro de RMN de ^1H de OLM obtenido según el ensayo 2 de la Tabla 3.6 (δ (ppm), CDCl_3).

Considerando los resultados descritos en el apartado 3.4 para la oxima derivada del acetoacetato de metilo (OMAA), que experimenta una reacción de ciclación intramolecular y teniendo en cuenta su similitud estructural con OLM, se ha estudiado la estabilidad de este compuesto. Así, se registra el espectro de RMN de ^1H después de 8 días de su obtención y se observa que no se produce la ciclación, aunque la proporción de isómeros sin y anti ha cambiado y pasa a ser 1:9, siendo el isómero que va desapareciendo el que da lugar a señales con desplazamientos químicos más altos. Al cabo de 25 días, se observa la presencia de un único isómero (Figura 3.15). En la literatura,⁸¹ se describe que en el caso de las oximas la diferencia de desplazamiento químico de los protones de los carbonos en alfa entre los isómeros sin y anti depende del ángulo diedro. La señal de los protones del carbono en alfa aparece a desplazamientos químicos menores en el isómero anti. Las señales de la Figura 3.14 se han asignado siguiendo este criterio, poniendo de manifiesto la transformación del isómero sin en anti, de acuerdo con la mayor estabilidad de este último.

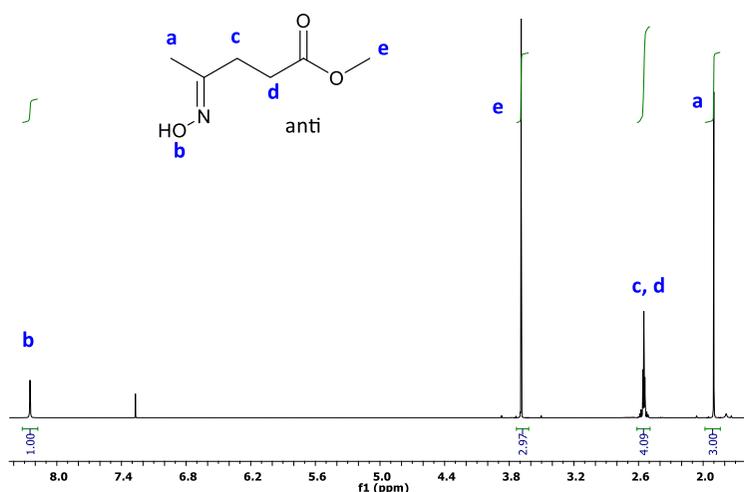
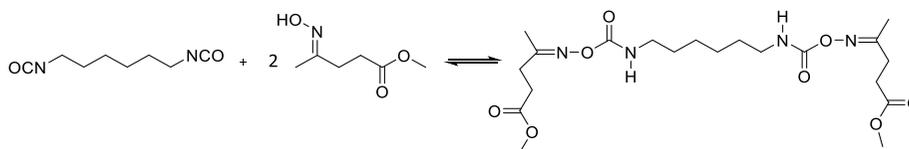


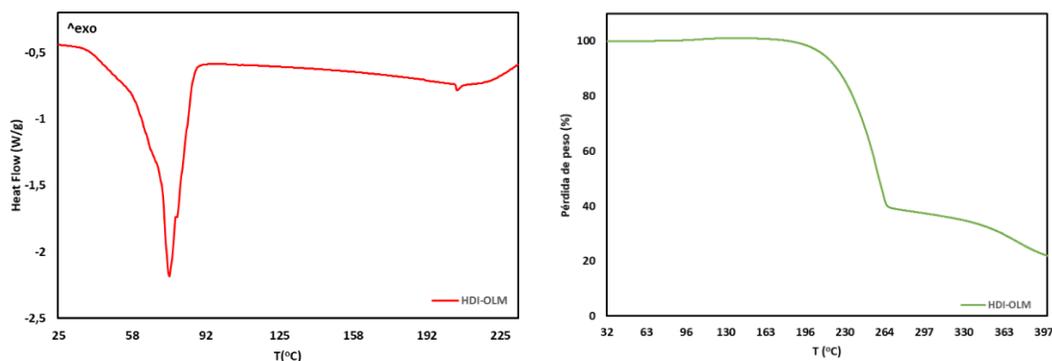
Figura 3.15: Espectro de RMN de ^1H de OLM obtenido en ensayo 2 de la Tabla 3.6 tras 25 días (δ (ppm), CDCl_3).

Para estudiar la estabilidad térmica de OLM se realiza un calentamiento hasta 200°C en el DSC y se registra el espectro de RMN de ^1H del producto obtenido, observándose de nuevo la mezcla de isómeros. Así pues, a temperatura ambiente el isómero *syn* se convierte en el *anti*, pero al ser calentado este último, se forma de nuevo una mezcla de los dos isómeros. No se observa la aparición de nuevas señales, por lo que se considera que la oxima es estable en el intervalo de temperatura de $30 - 200^\circ\text{C}$.

A continuación, una vez sintetizada la oxima y comprobada su estabilidad, se estudia si resulta adecuada para bloquear grupos isocianato haciéndola reaccionar estequiométricamente con HDI (Esquema 3.13), como ya se comentó en el apartado 3.2 para OMAA. Como producto de esta reacción se obtiene un sólido blanco resultado de un proceso exotérmico. Mediante espectroscopia IR se observa la desaparición de banda correspondiente a la vibración de los grupos isocianato a 2260 cm^{-1} , lo que pone de manifiesto que la reacción de bloqueo ha tenido lugar. El aducto obtenido se caracteriza mediante RMN de ^1H (Figura 3.16a), observándose las señales esperadas.

**Esquema 3.13:** Bloqueo de HDI con OLM.

A continuación, para estudiar el desbloqueo el producto se calienta en el DSC de 25-230°C a 20°C/min y se observa una endoterma de fusión del aducto HDI-OLM centrada a 75°C y un segundo pico endotérmico centrado 205°C, que se atribuye al proceso de desbloqueo. El producto se estudia mediante TGA y se observa que hay una pérdida de peso correspondiente al contenido de OLM en el intervalo de 150 – 265°C.

**Figura 3.16:** Curvas DSC y TGA del aducto HDI-OLM.

El producto resultante después del tratamiento térmico en el DSC se analiza por RMN de ^1H y en la Figura 3.17b se muestra el espectro obtenido. No se observan cambios significativos después del tratamiento térmico, ni en el desplazamiento químico ni en la integración de las señales. La única diferencia es la aparición de un singlete a 1,77 ppm. A pesar de aparecer una señal endotérmica en el DSC y la correspondiente pérdida de peso en el TGA, no se observan los cambios esperados en el RMN tras el desbloqueo. Si se comparan estos resultados con los obtenidos para el MEKO, la diferencia principal es que con el MEKO disminuía la integral de las señales atribuibles a este ya que al

desbloquear se evapora, sin embargo, OLM tiene un punto de evaporación superior a la temperatura alcanzada en el DSC, por lo que, aunque desbloquee no se evapora. Como es un equilibrio, probablemente al enfriarse la cápsula del DSC vuelve a reaccionar con el isocianato, motivo por el cual en el espectro de RMN no se observan cambios significativos.

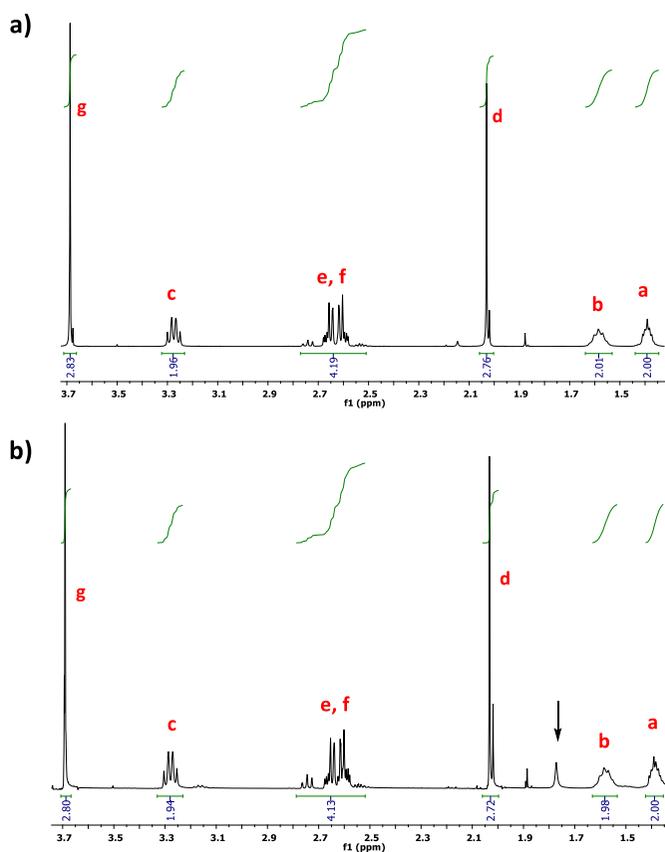
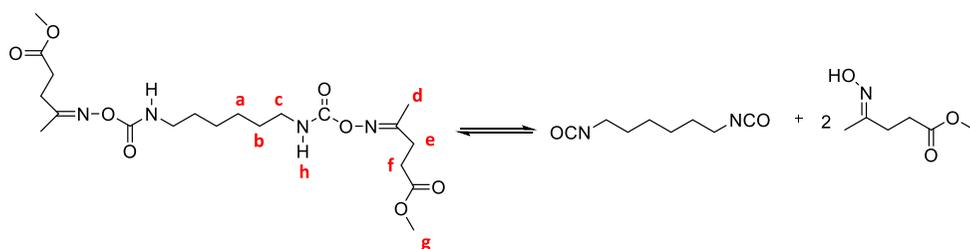
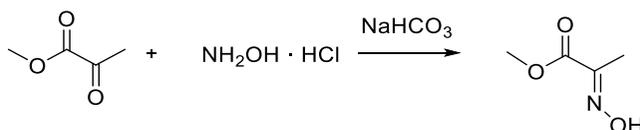


Figura 3.17: Espectro de RMN de ^1H de a) aducto HDI-OLM y reactivos (HDI, OLM), b) aducto HDI-OLM, c) aducto HDI-OLM después del DSC (δ (ppm), CDCl_3).

3.7 OXIMA DEL PIRUVATO DE METILO (OPM).

Siguiendo con el objetivo de sintetizar oximas, se plantea la síntesis de la oxima del piruvato de metilo (OPM) ya que el ácido pirúvico es el más simple de los α -cetoácidos

Como en el apartado anterior, se decide partir del éster metílico, el piruvato de metilo y se sigue el mismo procedimiento (Esquema 3.14). Se prepara una disolución de bicarbonato sódico en agua, a la cual se añade hidrocloreto de hidroxilamina con el fin de liberar la hidroxilamina. A continuación, se añade el piruvato de metilo y se lleva a cabo la reacción a temperatura ambiente.



Esquema 3.14: Síntesis de la oxima del piruvato de metilo (OPM).

El producto así obtenido se caracteriza mediante espectroscopía de RMN de ¹H y de ¹³C, y los espectros obtenidos se representan en la Figura 3.18a y b, respectivamente.

A continuación, una vez sintetizada la oxima se estudia si puede bloquear grupos isocianato haciéndola reaccionar estequiométricamente con HDI como en los casos anteriores. Se obtiene un sólido blanco, producto de una reacción exotérmica, que se analiza mediante espectroscopia IR, y se confirma que se ha producido la reacción de bloqueo, ya que no se observa la banda correspondiente a la vibración de los grupos isocianato a 2260 cm⁻¹.

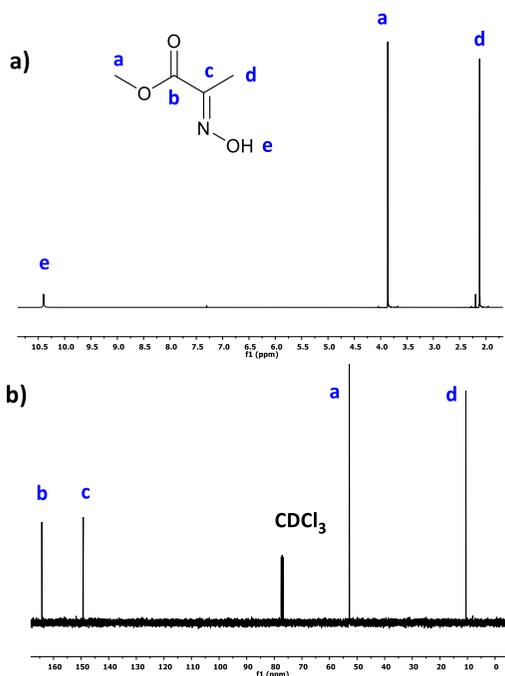


Figura 3.18: Espectros de a) RMN de ^1H , b) RMN de ^{13}C de OPM [δ (ppm), CDCl_3].

En los apartados anteriores se concluye que no puede estudiarse el desbloqueo con el DSC ya que la reacción es reversible y el isocianato se vuelve a bloquear. Por ello, en este caso, se estudia la reacción de desbloqueo en presencia de compuestos nucleófilos como alcoholes o aminas, de modo que, al desbloquear, el isocianato reaccione con estos.

Se plantea el estudio de la reacción de bloqueo y desbloqueo de OPM empleando un isocianato modelo monofuncional, el bencil isocianato (BI) y como nucleófilo una amina también monofuncional la hexilamina (HA) (Esquema 3.15a). Los espectros de RMN de estos materiales se encuentran en las Figuras A.11 y A.12 respectivamente.

Se mezclan en ausencia de disolvente BI y OPM en cantidades estequiométricas a temperatura ambiente para bloquear el isocianato y obtener el aducto BI-OPM. En el espectro de RMN de ^1H del producto obtenido (Figura 3.19) se observan las señales correspondientes a los productos de

reacción de los dos isómeros de la oxima, anti y sin, presentes en proporciones 1,0:0,1. Además, se observa la presencia de isocianato libre (señal a 4,5 ppm), lo que indica que la reacción no ha sido completa.

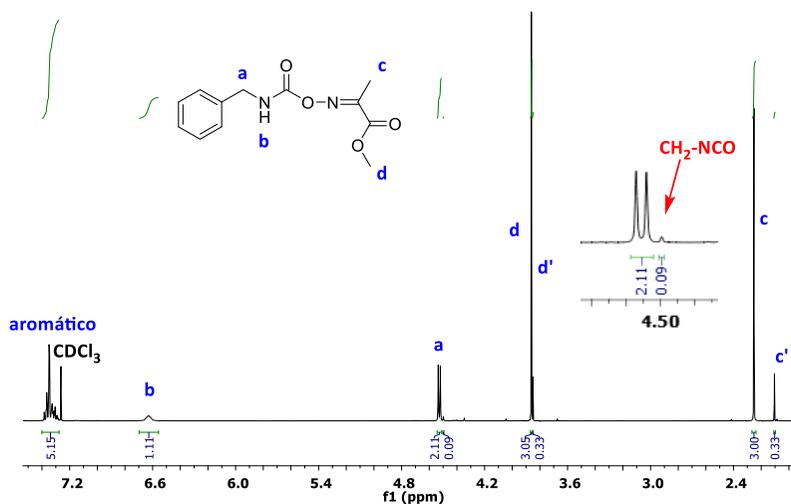


Figura 3.19: Espectro de RMN de ^1H del aducto BI-OPM [δ (ppm), CDCl_3].

Al aducto BI-OPM, se le añade la cantidad estequiométrica de HA y el espectro del producto obtenido se presenta en la Figura 3.20. Este espectro presenta gran número de señales, correspondientes a una mezcla de distintos compuestos.

Entre todas ellas destaca la señal a 3,46 ppm que indica la presencia de metanol. Para explicar la formación de este compuesto, se propone que, el aducto BI-OPM al desbloquear reacciona con la amina HA para formar la urea (Esquema 3.15b), pero además se produce la reacción del grupo éster, bien del OPM liberado o del aducto BI-OPM, con HA para formar una amida (Esquema 3.15c y 3.15d, respectivamente) y metanol como subproducto.

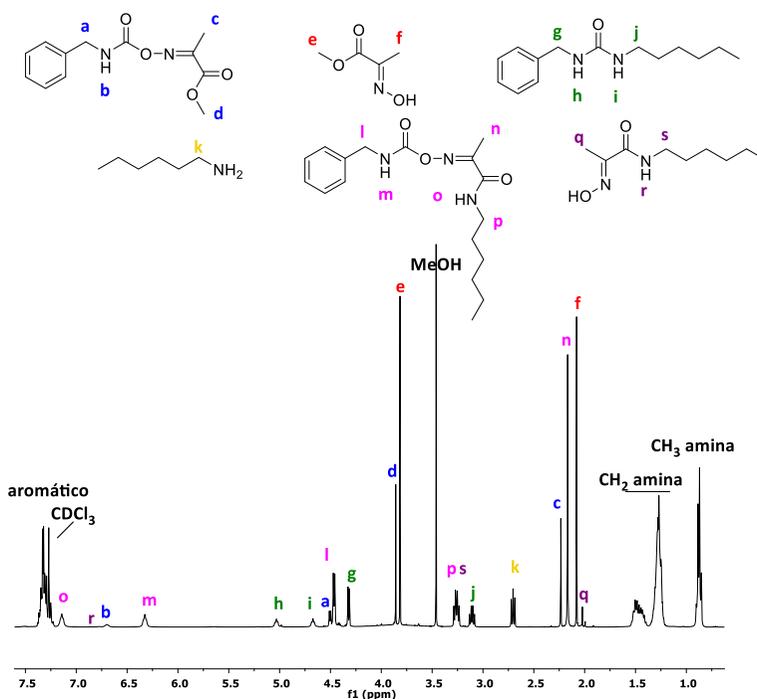
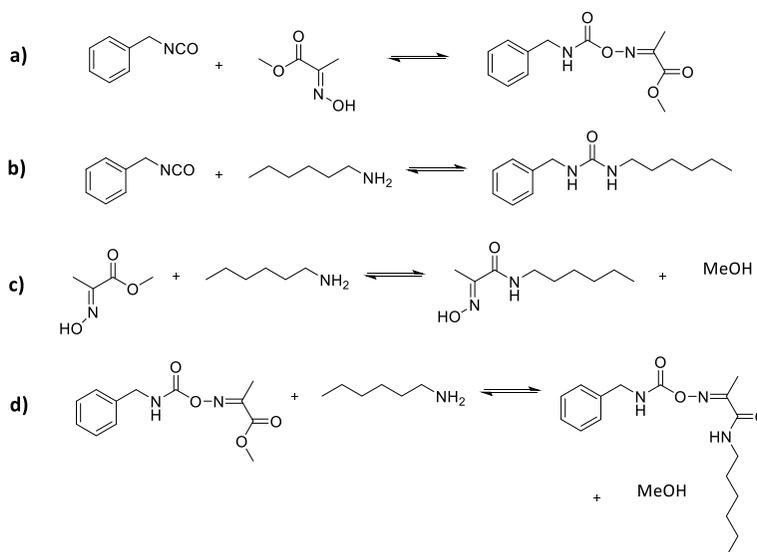


Figura 3.20: Espectro de RMN de ^1H de la mezcla de reacción del aducto BI-OPM y HA [δ (ppm), CDCl_3].



Esquema 3.15: a) Bloqueo de BI con OPM para formar el aducto (uretano); b) Reacción de BI con HA para formar la urea; c) Reacción de OPM con HA para dar la amida y MeOH; d) Reacción del aducto BI-OPM con HA, dando la amida y MeOH.

Para confirmar que el proceso de transamidación tiene lugar se lleva a cabo la reacción de OPM y HA, y después de 3h a temperatura ambiente se observa la formación de la amida y metanol. El espectro del producto de reacción se muestra en la Figura 3.21. Este proceso se sigue también por RMN de ^{13}C y los espectros obtenidos pueden encontrarse en la Figura A.13.

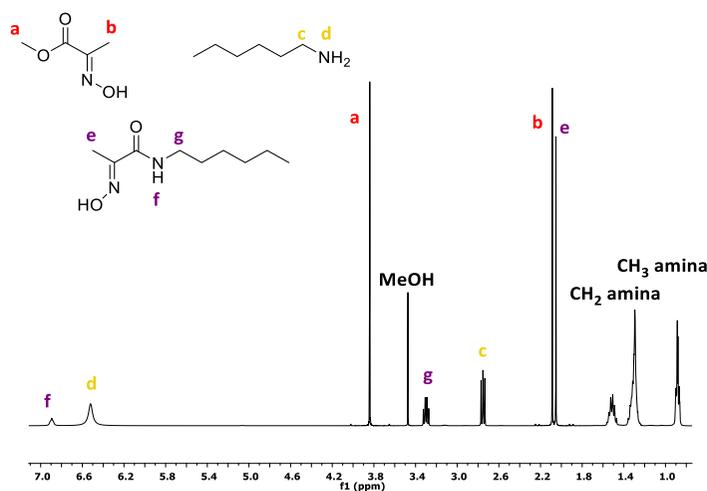


Figura 3.21 Espectro de RMN de ^1H del producto de la reacción entre OPM y HA [δ (ppm), CDCl_3].

Se realiza este mismo ensayo con OLM para estudiar si en este caso, la oxima también reacciona con la amina. Para ello se mezclan en bulk OLM y HA estequiométricamente a temperatura ambiente y se realiza el espectro de ^1H de RMN (Figura 3.22).

Se confirma que no reaccionan ya que no aparece ninguna señal en torno a 3,5 ppm con lo que no se libera metanol.

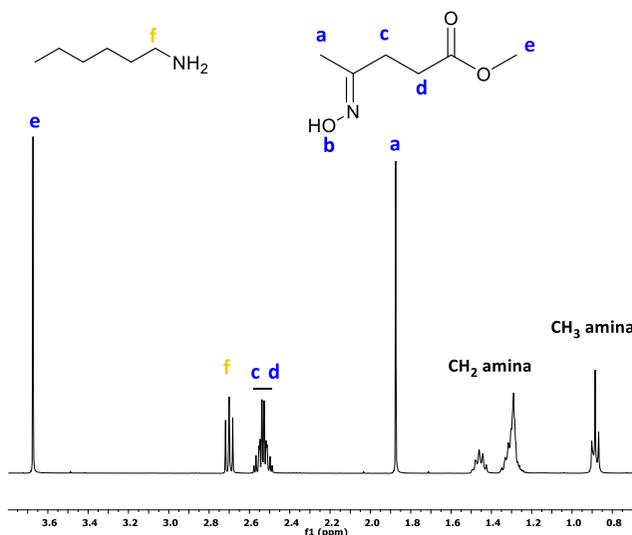


Figura 3.22 Espectro de RMN de ^1H de la mezcla entre OLM y HA [δ (ppm), CDCl_3].

Las oximas de MAA, levulinato de metilo y piruvato de metilo solo se diferencian por los metilenos que separan el grupo cetona del grupo éster, sin embargo, como se ha observado hay muchas diferencias en su comportamiento. OMAA cicla intramolecularmente al sintetizarla formando la isoxazolona con lo que no puede emplearse como bloqueante ya que no se podría asegurar que la reacción sea estequiométrica. Se concluye que OLM y OPM son las mejores candidatas para sustituir al MEKO. Teniendo en cuenta, sin embargo, que OPM presenta la problemática que reacciona con aminas sin desbloquear, por lo que en la aplicación de high solids no podría utilizarse.

CAPÍTULO 4: PRUEBAS DE APLICACIÓN E INDUSTRIALIZACIÓN

*Por los contenidos confidenciales del Capítulo 4, se han eliminado las
páginas 129 – 146 de la versión pública.*

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Desarrollo de nuevos agentes bloqueantes derivados de fuentes renovables para poliuretanos de aplicación en piel sintética y textil.

Maite Guillem Parra

CAPÍTULO 5: PARTE EXPERIMENTAL

*Por los contenidos confidenciales del Capítulo 5, se han eliminado las
páginas 149 – 166 de la versión pública.*

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Desarrollo de nuevos agentes bloqueantes derivados de fuentes renovables para poliuretanos de aplicación en piel sintética y textil.

Maite Guillem Parra

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Desarrollo de nuevos agentes bloqueantes derivados de fuentes renovables para poliuretanos de aplicación en piel sintética y textil.

Maite Guillem Parra

A lo largo de esta Tesis se han diseñado y preparado diferentes poliuretanos con grupos isocianato bloqueados.

- Se han diseñado y preparado diferentes poliuretanos “high solids” para piel sintética con grupos isocianato bloqueados utilizando los agentes bloqueantes convencionales MEKO, 3,5-DMP, imidazol, DIPA y ϵ -caprolactama.
- El pot-life ha resultado ser el factor limitante para su aplicación de modo que PUB1 y PUB3, bloqueados con MEKO y ϵ -caprolactama respectivamente, son los productos que presentan un pot-life más largo y mayor temperatura de desbloqueo. PUB2 y PUB5, bloqueados con 3,5-DMP y DIPA, presentan un pot-life muy limitado y PUB4 polimeriza casi inmediatamente al añadir la diamina lo que imposibilita su aplicación.
- Las características de los films obtenidos utilizando la misma amina presentan grandes diferencias debido a que parte del agente bloqueante queda retenido en el film a modo de plastificante, afectando a sus propiedades mecánicas.
- La ϵ -caprolactama es el único agente bloqueante convencional estudiado que podría sustituir al MEKO, especialmente si se considera su menor toxicidad, aunque presenta la desventaja de la alta temperatura de desbloqueo.
- Se han optimizado distintas formulaciones de reticulantes para pastas de estampación en textil basadas en un isocianato bloqueado al agua WBBI no iónico a partir de los diferentes agentes bloqueantes convencionales ya mencionados, pudiendo concluir que WBBI 1 y WBBI2, bloqueados con MEKO y 3,5-DMP respectivamente, son los que mejores resultados ofrecen.
- El formiato de butilo se ha empleado como compuesto modelo del 2-(formiloxi)etil metacrilato, y se concluye que no puede emplearse como

agente bloqueante en las condiciones habituales de trabajo dado que no se observa su reacción con isocianatos.

- La oxima derivada del acetoacetato de metilo no puede utilizarse como agente bloqueante dado que en condiciones de almacenamiento experimenta una reacción de ciclación intramolecular para formar la isoxazolona, con lo que no puede garantizarse un elevado grado de pureza para este compuesto.
- La reacción de metil vinil cetona con hidroxilamina en distintas condiciones ha llevado en todos los casos a una mezcla de productos, lo que dificulta la utilización de la oxima correspondiente como agente bloqueante
- La oxima derivada del piruvato de metilo no ha resultado ser un agente bloqueante efectivo dado que la reacción de desbloqueo en presencia de aminas da lugar a distintos productos y se observan problemas de estabilidad en el isocianato bloqueado al agua, WBB17 preparado empleando dicha oxima.
- La oxima derivada del levulinato de metilo resulta ser el mejor candidato para sustituir al MEKO dado que tanto el PU high solids PUB6 como el reticulante WBB16 sintetizados a partir de ella llevan a productos con propiedades comparables al MEKO.
- Los estudios de toxicidad de OLM mediante los métodos QSAR descartan la carcinogenicidad y la mutagenicidad de este compuesto, aunque presentan discordancias y no pueden considerarse concluyentes.
- Los resultados obtenidos al escalar el proceso a nivel de planta piloto han resultado satisfactorios, con lo que se ha presentado una solicitud de patente para su empleo en high solids para piel sintética y en WBB1 para textil (Solicitud de Patente Europea No 19382845: "Blocked isocyanate polyurethane compositions using a new blocking agent, method of manufacture and uses thereof").

ANEXO 1: ESPECTROS DE RMN

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Desarrollo de nuevos agentes bloqueantes derivados de fuentes renovables para poliuretanos de aplicación en piel sintética y textil.

Maite Guillem Parra

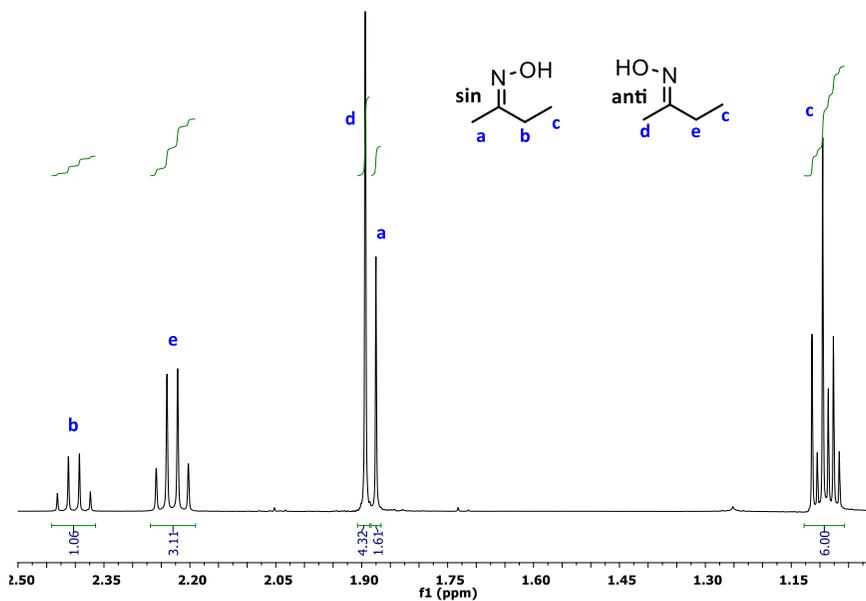
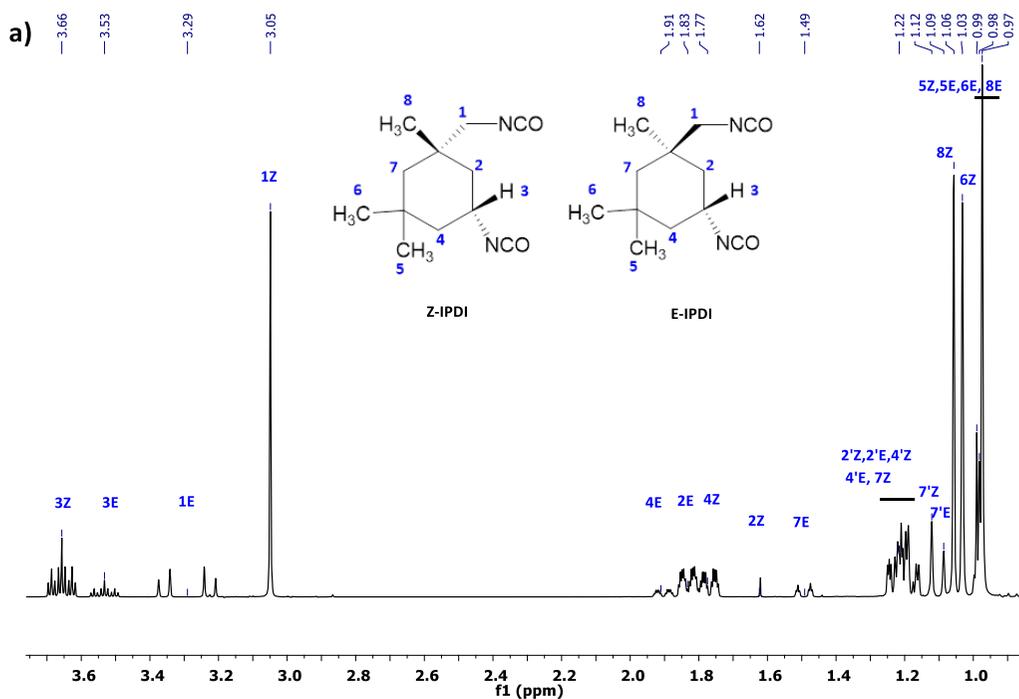
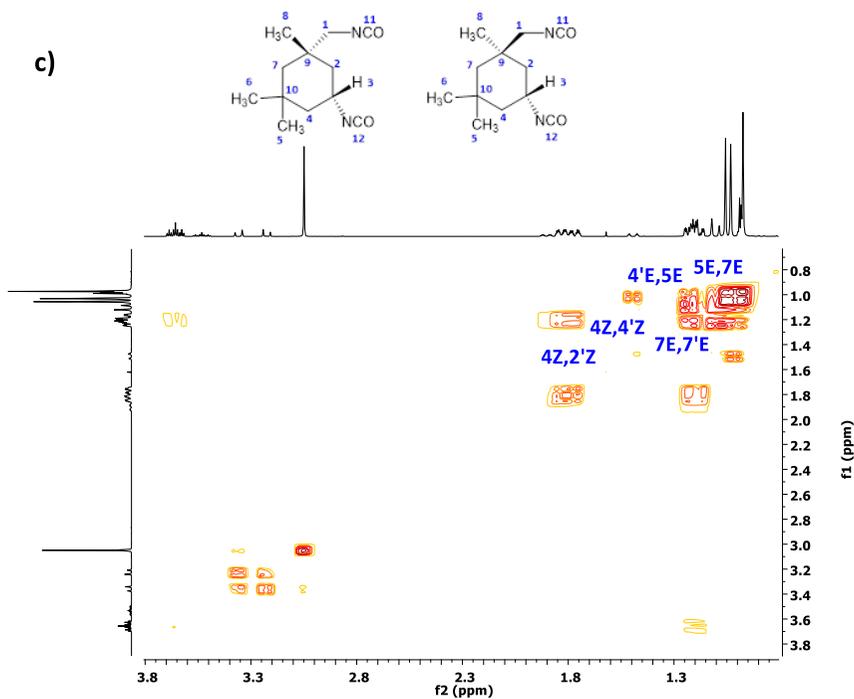
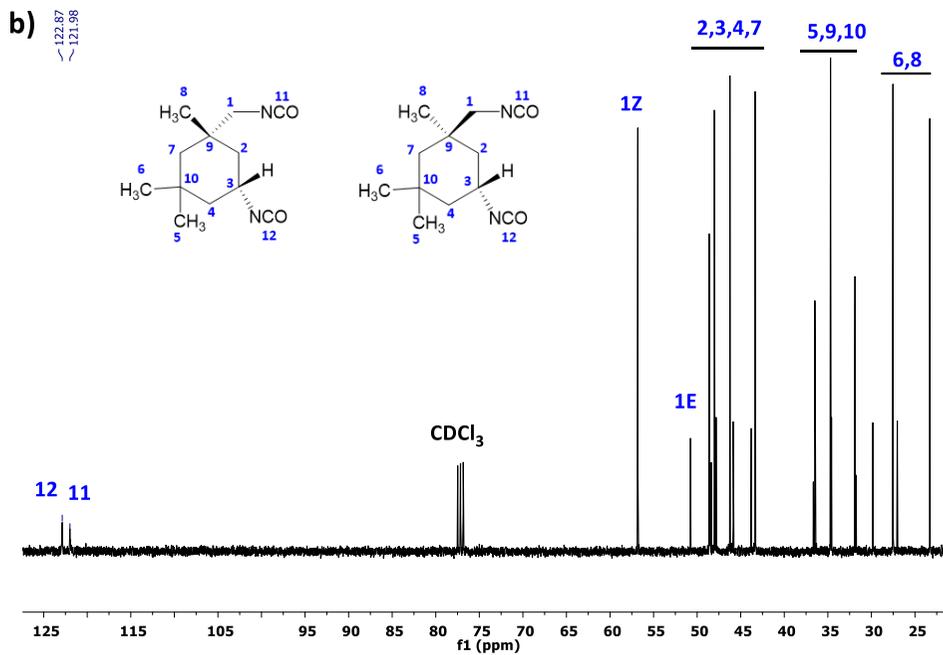


Figura A.1: Espectro de RMN de ^1H del MEKO [δ (ppm), CDCl_3].





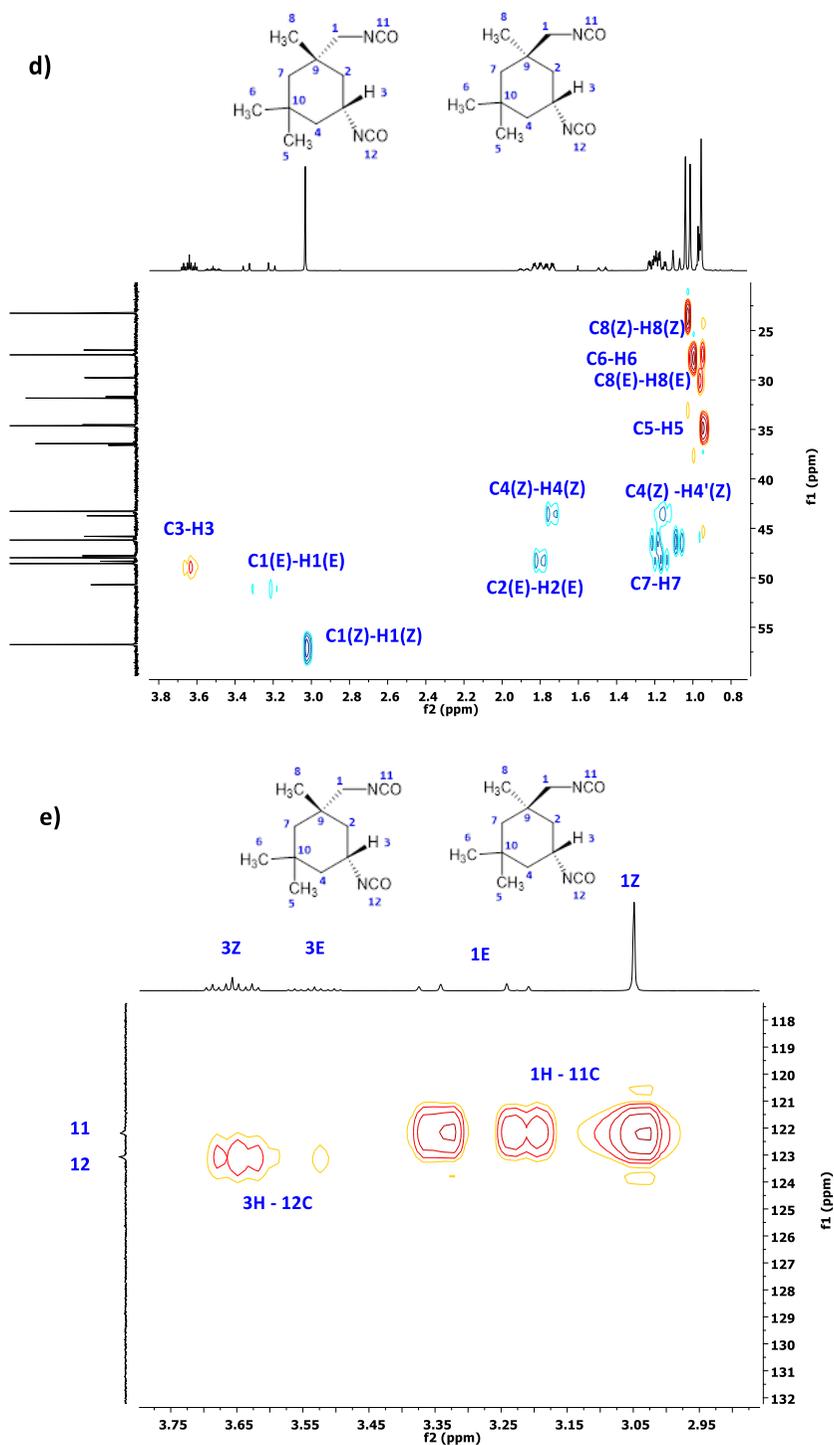
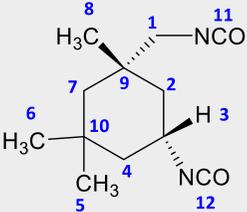
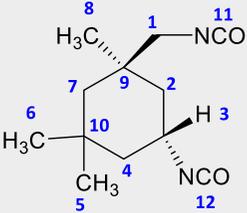


Figura A.2: Espectros de a) RMN de ^1H , b) RMN de ^{13}C , c) RMN 2D ^1H - ^1H COSY, d) e) RMN 2D ^1H - ^{13}C HSQC y d) RMN 2D ^1H - ^{13}C HMBC del IPDI [δ (ppm), CDCl_3].

Tabla A.2: Desplazamientos químicos del IPDI en RMN de ^1H y ^{13}C [CDCl_3 , TMS, δ (ppm)]

Estructura	Posición	δ ^1H (ppm)	Posición	δ ^{13}C (ppm)
 <p>Z - IPDI</p>	H-1	3,05	C-1	56,81
	H-2	1,62	C-2	48,02
	H-2'	1,23	C-3	48,62
	H-3	3,66	C-4	43,33
	H-4	1,77	C-5	34,58
	H-4'	1,17	C-6	27,52
	H-5	0,98	C-7	46,24
	H-6	1,03	C-8	23,30
	H-7	1,21	C-9	36,66
	H-7'	1,12	C-10	31,88
	H-8	1,06	C-11	121,98
				C-12
 <p>E - IPDI</p>	H-1	3,29	C-1	50,76
	H-2	1,83	C-2	48,38
	H-2'	1,19	C-3	43,78
	H-3	3,53	C-4	47,82
	H-4	1,90	C-5	34,69
	H-4'	1,24	C-6	27,03
	H-5	1,00	C-7	45,86
	H-6	0,97	C-8	29,83
	H-7	1,49	C-9	36,49
	H-7'	1,09	C-10	31,74
	H-8	0,99	C-11	121,98
				C-12

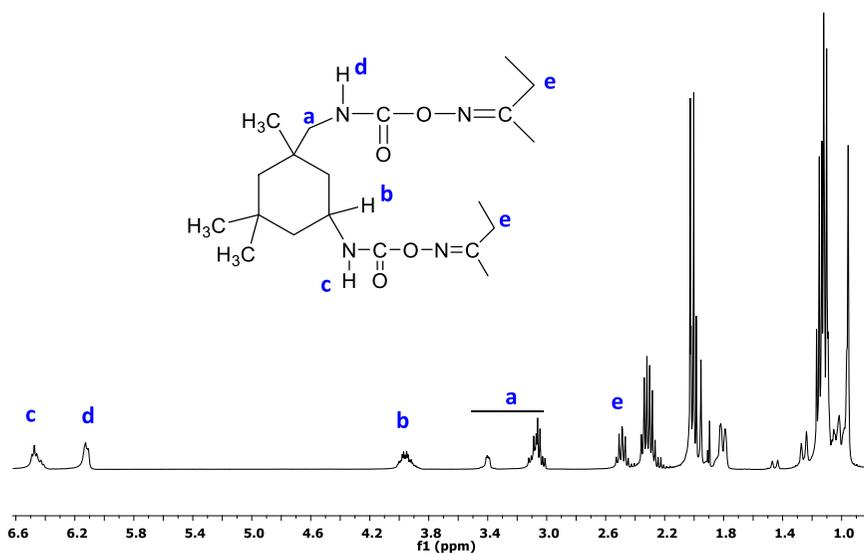


Figura A.3: Espectro de RMN de ^1H del aducto IPDI-MEKO [δ (ppm), CDCl_3].

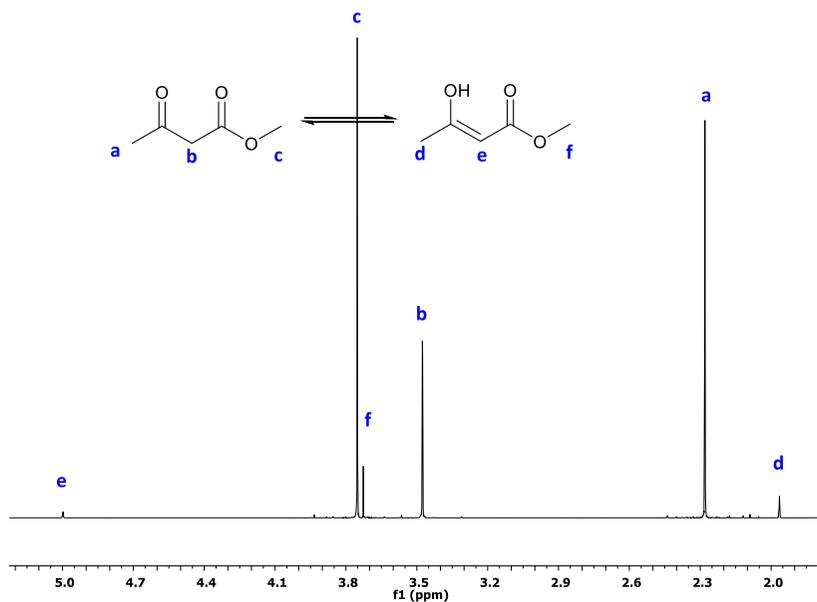


Figura A.4: Espectros de RMN de ^1H de MAA, presenta tautomería ceto-enol [δ (ppm), CDCl_3].

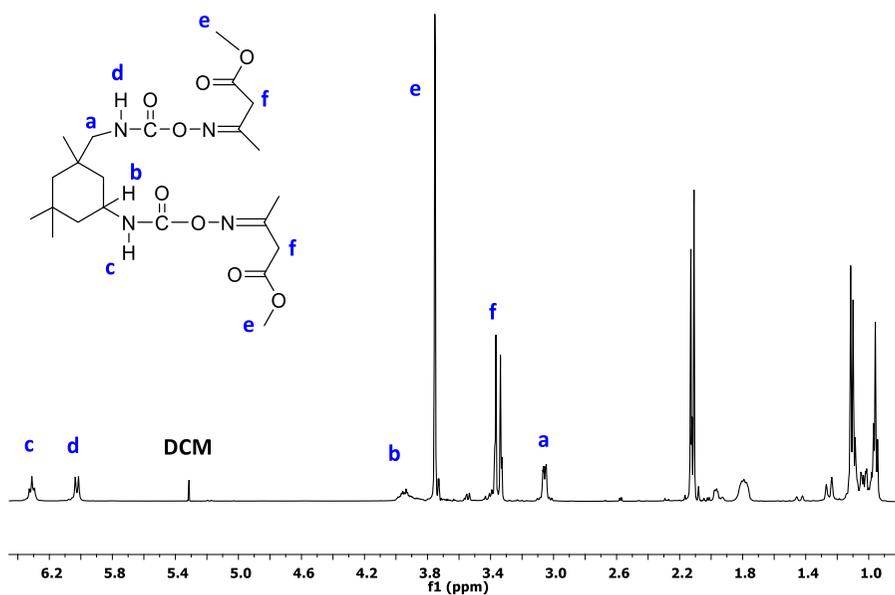


Figura A.5: Espectro de RMN de ^1H de la reacción incompleta del IPDI con la oxima del MAA [δ (ppm), CDCl_3].

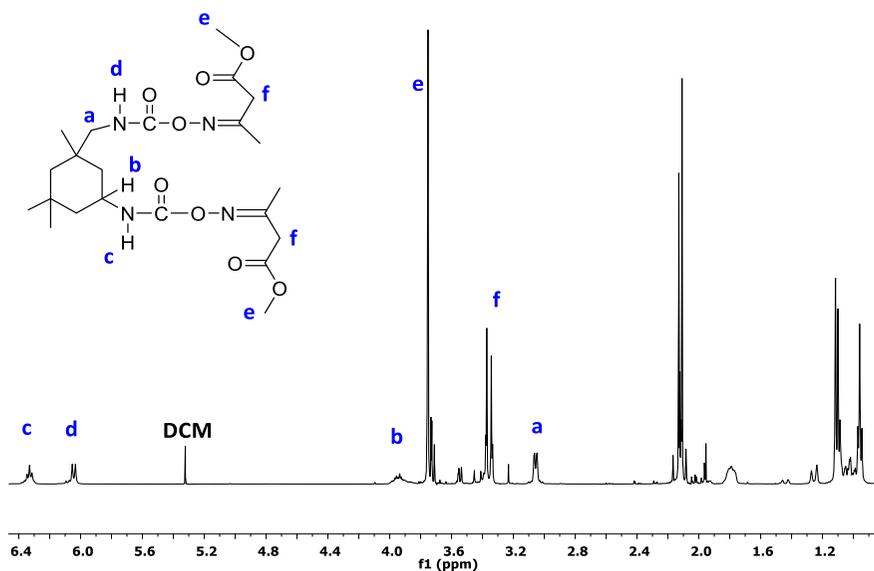


Figura A.6: Espectro de RMN de ^1H del aducto IPDI-OMAA [δ (ppm), CDCl_3]. La señal a 3,25 es una impureza.

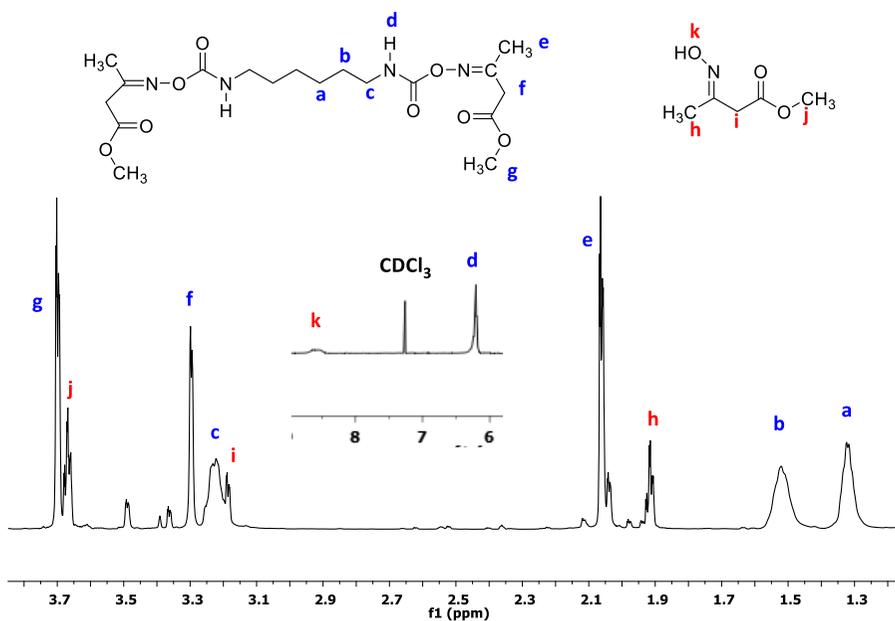


Figura A.7: Espectro de RMN de ^1H del aducto HDI-OMAA [δ (ppm), CDCl_3]. Hay exceso de OMAA.

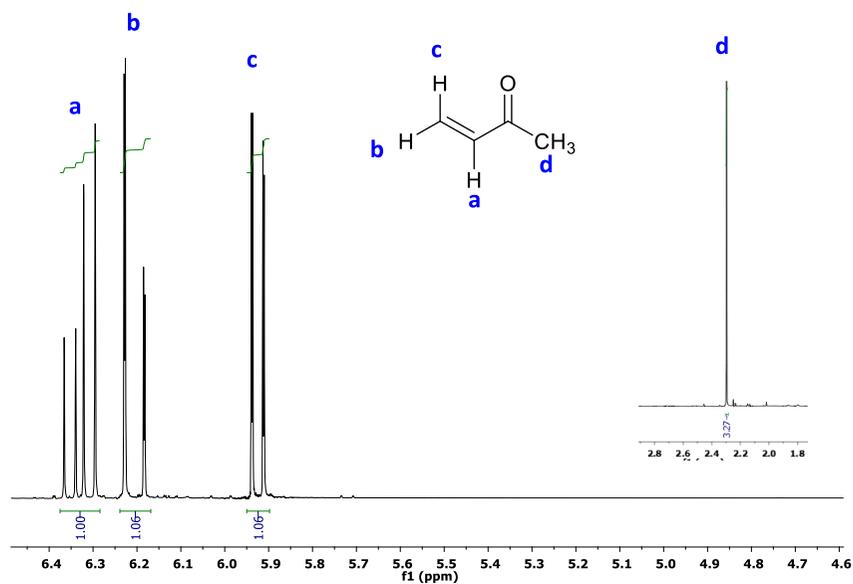
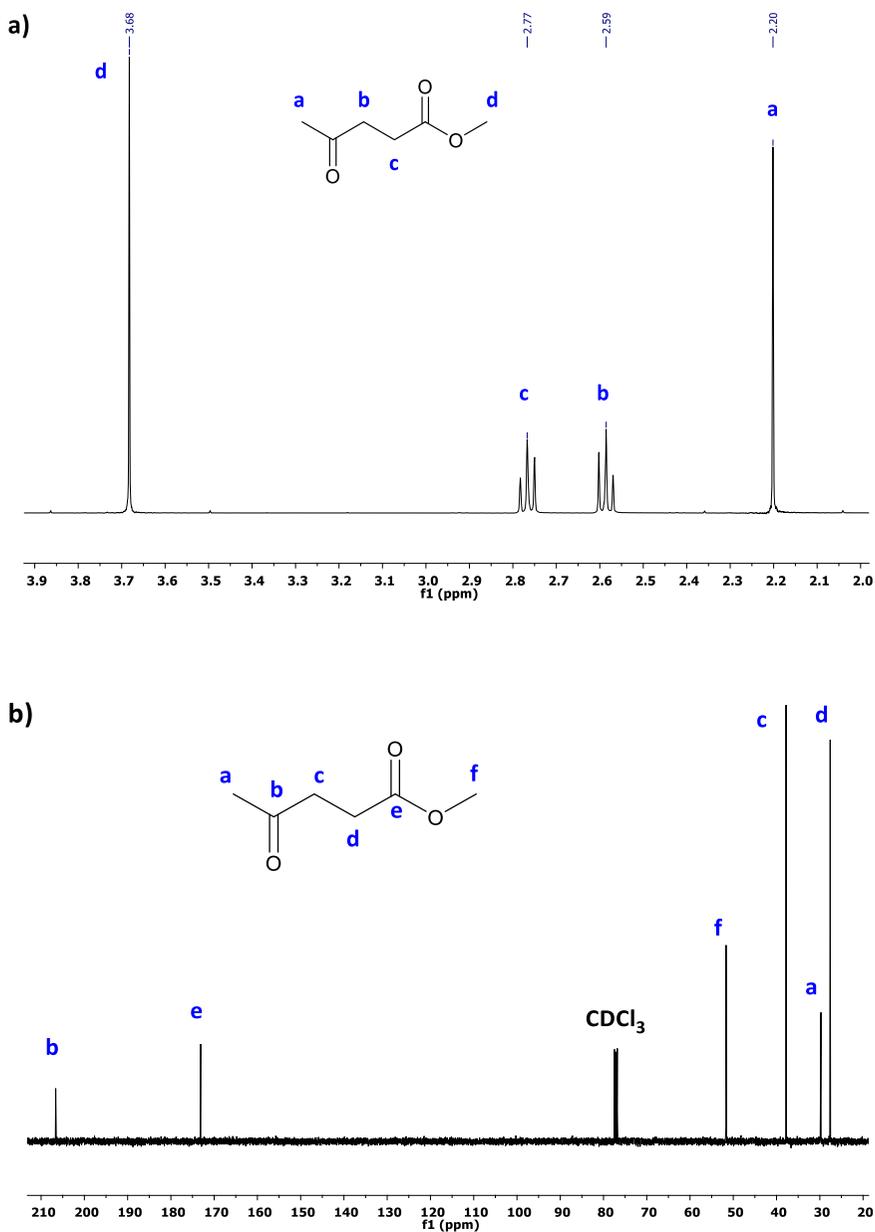


Figura A.8: Espectro de RMN de ^1H de la MVK [δ (ppm), CDCl_3]



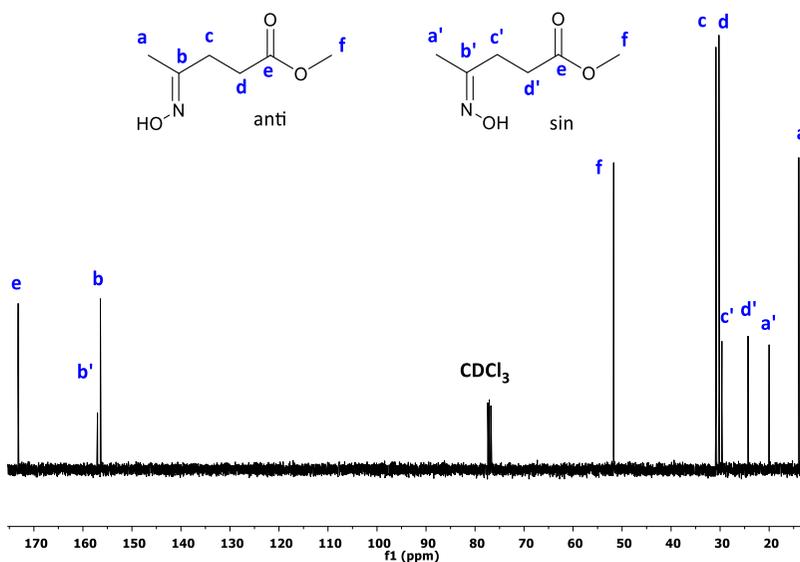


Figura A.10: Espectros de RMN de ^{13}C de la oxima de levulinato obtenida según el ensayo 2 de la Tabla 3.6 [δ (ppm), CDCl_3]

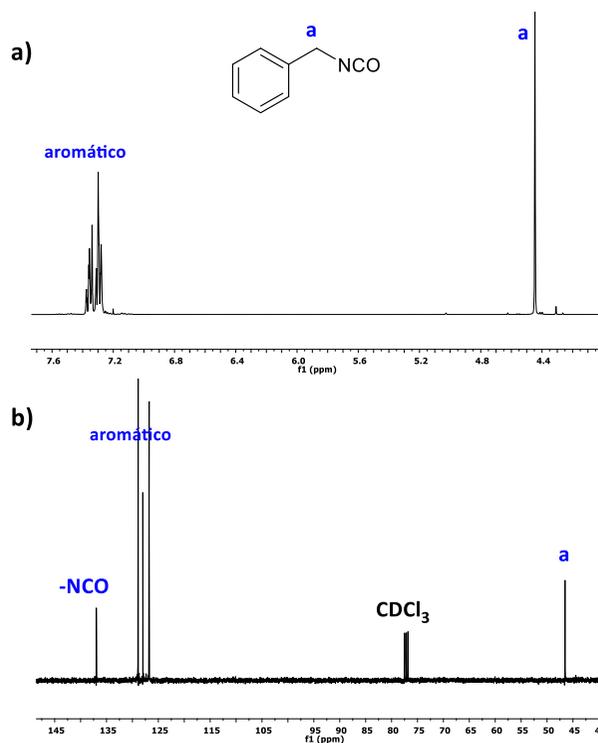


Figura A.11: Espectros de a) RMN de ^1H , b) RMN de ^{13}C de BI [δ (ppm), CDCl_3].

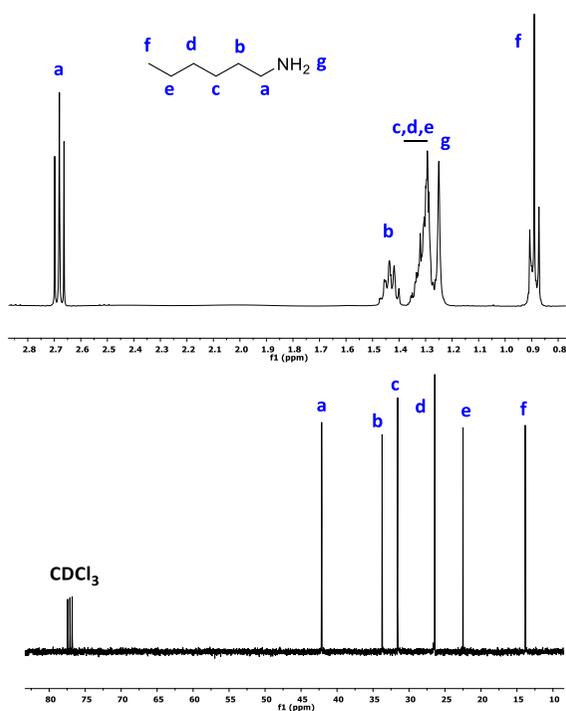


Figura A.12: Espectros de a) RMN de ^1H , b) RMN de ^{13}C de HA [δ (ppm), CDCl_3].

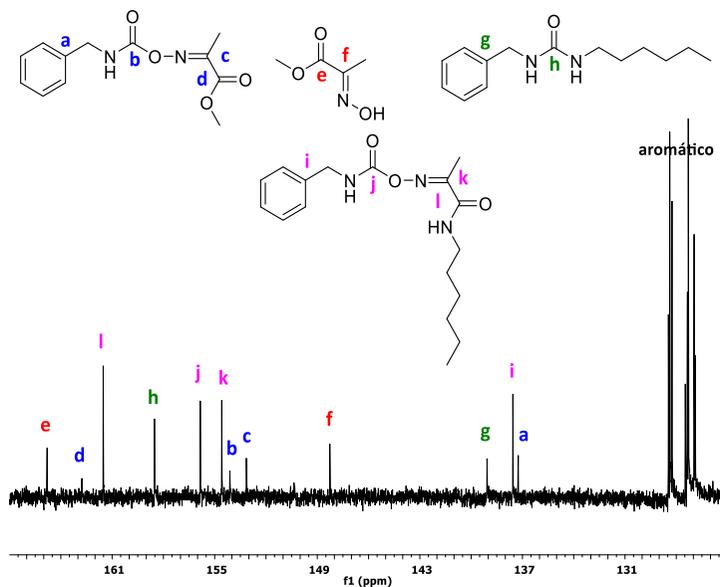


Figura A.13: Espectros de RMN de ^1H de los productos obtenidos al añadir HA al aducto BI-OPM [δ (ppm), CDCl_3].

ANEXO 2: LISTADO DE ABREVIATURAS

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Desarrollo de nuevos agentes bloqueantes derivados de fuentes renovables para poliuretanos de aplicación en piel sintética y textil.

Maite Guillem Parra

LISTADO DE ABREVIATURAS

3,5-DMP	3,5-dimetilpirazol
ACN	Acetonitrilo
AE	Acetato de etilo
AMP	Metoxipropil acetato
APEO	Alquil fenol etoxilado
BEBA	terc-butilbencilamina
BI	Bencil isocianato
Bp	punto de ebullición
CAPS	Ácido 3-ciclohexilamino propansulfónico
CIS	Commonwealth of Independent States
DABCO	2,2'-diazabicyclo(2.2.2)octano
DBA	Dibutilamina
DBTL	Dilaurato de dibutilestaño
DCM	Diclorometano
DIPA	Diisopropilamina
DMA	Análisis dinámico mecánico
DMCHA	N,N-dimetilciclohexilamiina
DMDC	3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiclohexilmetano
DMF	Dimetil formamida
DMPA	Ácido dimetilolpropiónico
DMSO	Dimetil sulfóxido
DPGDME	Dipropilenglicol dimetiléter
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
EAA	Acetoacetato de etilo
EPS	Etildiaminopropil sulfonato
EPS	Poliestireno expandido

FEMA	(Formiloxi)etil metacrilato
H ₁₂ MDI	Diisocianato de dicitclohexilmetano
HA	Hexilamina
HDI	Diisocianato de hexametileno
HEMA	Hidroxietil metacrilato
HSQC	Heteronuclear Simple Quantum Correlation
iOH	Índice de hidroxilo
IPDA	Isoforondiamina
IPDI	Diisocianato de isoforona
IR	Espectroscopía infrarroja
ISOPA	The European Diisocyanate and Polyol Producers Association
MAA	Metil acetoacetato
MDI	Diisocianato de difenilmetano
MEKO	Metiletil cetoxima
mPEG	Metoxi polietilenglicol
MT	Millones de toneladas
MVK	Metil vinil cetona
MVKO	Oxima de la meti vinil cetona
NAFTA	North American Free Trade Agreement
NREL	National Renewable Energy Laboratory
OE	Óxido de etileno
OL	Oxima ácido levulínico
OLM	Oxima levulinato de metilo
OMAA	Oxima del metil acetoacetato
OP	Óxido de propileno
OPM	Oxima piruvato de metilo
PAG	Polaquilenglicol

PEG	Polietilenglicol
PE-HD	Polietileno alta densidad
PE-LD	Polietileno baja densidad
PE-LLD	Polietileno lineal baja densidad
PE-MD	Polietileno media densidad
PET	Terftalato de polietileno
PM	Peso molecular
pMDI	Diisocianato de difenilmetano polimérico
PNNL	Pacific Northwest National Laboratory
PP	Polipropileno
PPG	Polipropilenglicol
PS	Poliestireno
TP	Tamaño de partícula
PTMEG	Politetrametileter glicol
PU	Poliuretano
PUB	Poliuretano bloqueado
PUD	Dispersión de poliuretano
PVC	Cloruro de polivinilo
RAC	Comité de Evaluación de Riesgos
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
TDI	Diisocianato de tolueno
Tg	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
UV	Ultravioleta
VOC	Compuesto orgánico volátil
WBBI	Isocianato bloqueado dispersado en agua

REFERENCIAS

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Desarrollo de nuevos agentes bloqueantes derivados de fuentes renovables para poliuretanos de aplicación en piel sintética y textil.

Maite Guillem Parra

1. Europe, P. *Plastics—The Facts 2019: An analysis of European plastics production, demand and waste data.*; 2019.
2. Arnold, R.; Nelson, J.; Verbanc, J., Organic isocyanates—Versatile intermediates. *Journal of Chemical Education* **1957**, *34* (4), 158.
3. Bayer, O.; Siefken, W.; Rinke, H.; Orthner, L.; Schild, H., A process for the production of polyurethanes and polyureas. *German Patent DRP* **1937**, *728981*.
4. Sonnenschein, M. F., *Polyurethanes: science, technology, markets, and trends*. John Wiley & Sons: Midland, MI, USA, 2014.
5. Irusta Maritxalar, L. Aplicación de la espectroscopia infrarroja de transformada de fourier al análisis de poliuretanos segmentados. Tesis doctoral, Universidad del País Vasco-Euskal Herriko Unibertsitatea, 1999.
6. Delebecq, E.; Pascault, J.-P.; Boutevin, B.; Ganachaud, F., On the versatility of urethane/urea bonds: reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane. *Chemical reviews* **2012**, *113* (1), 80-118.
7. Joshi, M.; Adak, B.; Butola, B., Polyurethane nanocomposite based gas barrier films, membranes and coatings: A review on synthesis, characterization and potential applications. *Progress in Materials Science* **2018**.
8. Ionescu, M., *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*. Rapra Technology: Shawsbury, UK, 2005.
9. Hicks, D.; Austin, A., A review of the global PU industry 2016 and outlook for 2017. *PU Magazine* **2017**, *14*, 4-16.
10. Desroches, M.; Escouvois, M.; Auvergne, R.; Caillol, S.; Boutevin, B., From vegetable oils to polyurethanes: synthetic routes to polyols and main industrial products. *Polymer Reviews* **2012**, *52* (1), 38-79.
11. Cornille, A.; Auvergne, R.; Figovsky, O.; Boutevin, B.; Caillol, S., A perspective approach to sustainable routes for non-isocyanate polyurethanes. *European Polymer Journal* **2017**, *87*, 535-552.

12. Morell Garcia, A. Polycarbodiimide synthesis optimization and its application as polymer stabilizer against degradation processes. Doctoral thesis, Universitat Rovira i Virgili, 2017.
13. Uryu, T.; Shimazu, H.; Matsuzaki, K., Stereoregularity of poly (propylene oxide) by carbon-13 NMR spectroscopy and the mechanism of polymerization. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **1973**, *11* (4), 275-278.
14. Sharmin, E.; Zafar, F., Polyurethane: an introduction. In *Polyurethane*, InTech: New Delhi, India, 2012.
15. Foy, E.; Farrell, J. B.; Higginbotham, C. L., Synthesis of linear aliphatic polycarbonate macroglycols using dimethylcarbonate. *Journal of applied polymer science* **2009**, *111* (1), 217-227.
16. Ruiz Villán, L. Valorización del aceite de ricino en química de polímeros: Síntesis de poliésteres y poliuretanos a partir de heptanal. Tesis doctoral, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona, 2017.
17. Hablot, E.; Zheng, D.; Bouquey, M.; Avérous, L., Polyurethanes based on castor oil: kinetics, chemical, mechanical and thermal properties. *Macromolecular Materials and Engineering* **2008**, *293* (11), 922-929.
18. Guo, A.; Cho, Y.; Petrović, Z. S., Structure and properties of halogenated and nonhalogenated soy-based polyols. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38* (21), 3900-3910.
19. Dumont, M.-J.; Kharraz, E.; Qi, H., Production of polyols and mono-ols from 10 North-American vegetable oils by ozonolysis and hydrogenation: A characterization study. *Industrial crops and products* **2013**, *49*, 830-836.
20. Petrović, Z. S.; Guo, A.; Javni, I.; Cvetković, I.; Hong, D. P., Polyurethane networks from polyols obtained by hydroformylation of soybean oil. *Polymer international* **2008**, *57* (2), 275-281.
21. ECTC Isocyanates production: Global and Russian isocyanate market overview. <http://ect-center.com/blog-en/global-isocyanate-market>.

22. Rosu, D.; Rosu, L.; Cascaval, C. N., IR-change and yellowing of polyurethane as a result of UV irradiation. *Polymer Degradation and Stability* **2009**, *94* (4), 591-596.
23. Caraculacu, A.; Coseri, S., Isocyanates in polyaddition processes. Structure and reaction mechanisms. *Progress in Polymer Science* **2001**, *26* (5), 799-851.
24. Raspoet, G.; Nguyen, M. T.; McGarraghy, M.; Hegarty, A. F., The alcoholysis reaction of isocyanates giving urethanes: Evidence for a multimolecular mechanism. *The Journal of organic chemistry* **1998**, *63* (20), 6878-6885.
25. Arnold, R.; Nelson, J.; Verbanc, J., Recent advances in isocyanate chemistry. *Chemical reviews* **1957**, *57* (1), 47-76.
26. Lu, Q. W.; Hoye, T. R.; Macosko, C. W., Reactivity of common functional groups with urethanes: models for reactive compatibilization of thermoplastic polyurethane blends. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2002**, *40* (14), 2310-2328.
27. Draye, A.-C.; Tarasov, D.; Tondeur, J.-J., Solvent-assisted alcohol-isocyanate kinetics. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **1999**, *66* (2), 199-204.
28. Bloodworth, A.; Davies, A. G., 975. Organometallic reactions. Part I. The addition of tin alkoxides to isocyanates. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1965**, 5238-5244.
29. Lomölder, R.; Plogmann, F.; Speier, P., Selectivity of isophorone diisocyanate in the urethane reaction influence of temperature, catalysis, and reaction partners. *Journal of Coatings Technology* **1997**, *69* (868), 51-57.
30. Van Pelt, W.; Goossens, J., Depolymerization behavior of thermoplastic poly (urethane)(TPU) and its dependence on initial molecular weight. *Analytica chimica acta* **2007**, *604* (1), 69-75.

31. Jousseume, B.; Laporte, C.; Toupance, T.; Bernard, J., Investigations in the catalytic species of the distannoxane-catalyzed transcarbamoylation. *Tetrahedron letters* **2003**, *44* (32), 5983-5985.
32. Rolph, M. S.; Markowska, A. L.; Warriner, C. N.; O'Reilly, R. K., Blocked isocyanates: From analytical and experimental considerations to non-polyurethane applications. *Polymer Chemistry* **2016**, *7* (48), 7351-7364.
33. Wicks, D. A.; Wicks Jr, Z. W., Blocked isocyanates III: Part A. Mechanisms and chemistry. *Progress in organic coatings* **1999**, *36* (3), 148-172.
34. Sankar, G.; Nasar, A. S., Amine-blocked polyisocyanates. I. Synthesis of novel N-methylaniline-blocked polyisocyanates and deblocking studies using hot-stage fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, *45* (8), 1557-1570.
35. Huang, Y.; Chu, G.; Nieh, M.; Jones, F. N., Aliphatic isocyanates blocked with volatile alcohols for decorative coatings. *JCT, Journal of coatings technology* **1995**, *67* (842), 33-40.
36. Mühlebach, A., Pyrazoles—A novel class of blocking agents for isocyanates. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1994**, *32* (4), 753-765.
37. Petrak, S.; Shadurka, V.; Binder, W. H., Cleavage of blocked isocyanates within amino-type resins: Influence of metal catalysis on reaction pathways in model systems. *Progress in organic coatings* **2009**, *66* (3), 296-305.
38. Ranjbar, Z.; Montazeri, S.; Nayini, M. M. R.; Jannesari, A., Synthesis and characterization of diethylene glycol monobutyl ether—Blocked diisocyanate crosslinkers. *Progress in organic coatings* **2010**, *69* (4), 426-431.
39. Lee, J. M.; Subramani, S.; Lee, Y. S.; Kim, J. H., Thermal decomposition behavior of blocked diisocyanates derived from mixture of blocking agents. *Macromolecular research* **2005**, *13* (5), 427-434.

40. Kothandaraman, H.; Thangavel, R., Cyclohexanone oxime-blocked polyisocyanates. *Journal of applied polymer science* **1993**, *47* (10), 1791-1796.
41. Subramani, S.; Park, Y.-J.; Lee, Y.-S.; Kim, J.-H., New development of polyurethane dispersion derived from blocked aromatic diisocyanate. *Progress in organic coatings* **2003**, *48* (1), 71-79.
42. Ying, H.; Zhang, Y.; Cheng, J., Dynamic urea bond for the design of reversible and self-healing polymers. *Nature communications* **2014**, *5*, 3218.
43. Rimmer, I.; Pennington, K.; Jones, R., Water dispersible blocked polyisocyanate for coating applications. *European coatings journal* **1998**, (10), 722-727.
44. Noble, K.-L., Waterborne polyurethanes. *Progress in organic coatings* **1997**, *32* (1-4), 131-136.
45. Kovacevic, S.; Ujevic, D.; Brnada, S., Coated textile materials. In *Woven fabric engineering*, IntechOpen: 2010.
46. Singha, K., A review on coating & lamination in textiles: processes and applications. *American Journal of Polymer Science* **2012**, *2* (3), 39-49.
47. Wicks Jr, Z. W., Blocked isocyanates. *Progress in organic coatings* **1975**, *3* (1), 73-99.
48. Wicks, D. A.; Wicks Jr, Z. W., Multistep chemistry in thin films; the challenges of blocked isocyanates. *Progress in organic coatings* **2001**, *43* (1-3), 131-140.
49. Nasar, A. S.; Kalaimani, S., Synthesis and studies on forward and reverse reactions of phenol-blocked polyisocyanates: an insight into blocked isocyanates. *RSC Advances* **2016**, *6* (80), 76802-76812.
50. Kothandaraman, H.; Nasar, A. S., The thermal dissociation of phenol-blocked toluene diisocyanate crosslinkers. *Polymer* **1993**, *34* (3), 610-615.
51. Nasar, A. S.; Shrinivas, V.; Shanmugam, T.; Raghavan, A., Synthesis and deblocking of cardanol-and anacardate-blocked toluene diisocyanates.

Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry **2004**, 42 (16), 4047-4055.

52. Meier-Westhues, U., *Polyurethanes: coatings, adhesives and sealants*. Vincentz Network GmbH & Co KG: Hannover, Germany, 2007.

53. Gertzmann, R.; Gürtler, C., A catalyst system for the formation of amides by reaction of carboxylic acids with blocked isocyanates. *Tetrahedron letters* **2005**, 46 (39), 6659-6662.

54. Nasar, A. S.; Subramani, S.; Radhakrishnan, G., Synthesis and properties of aromatic secondary amine-blocked isocyanates. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1999**, 37 (12), 1815-1821.

55. Engonga, P. E.; Marchetti, V.; Gérardin, P.; Tekely, P.; Loubinoux, B., Grafting of perfluoroalkyl chains onto wood using blocked isocyanates. *Journal of Fluorine Chemistry* **2000**, 101 (1), 19-25.

56. Subramani, S.; Lee, J. M.; Kim, J. H.; Cheong, I. W., One-pack cross-linkable waterborne methyl ethyl ketoxime-blocked polyurethane/clay nanocomposite dispersions. *Macromolecular research* **2005**, 13 (5), 418-426.

57. Subramani, S.; Park, Y. J.; Cheong, I. W.; Kim, J. H., Polyurethane ionomer dispersions from a blocked aromatic-diisocyanate prepolymer. *Polymer international* **2004**, 53 (8), 1145-1152.

58. Levine, A. W.; Fech Jr, J., Chemistry of blocked isocyanates. I. Kinetics and mechanism of the reaction of macromolecular benzophenone oxime carbamates with dibutylamine. *The Journal of organic chemistry* **1972**, 37 (10), 1500-1503.

59. Libni, G.; Ali, B. M.; Sathiyaraj, S.; Nasar, A. S., Catalysis of cure reaction of ϵ -caprolactam-blocked polyisocyanate with diol using non-tin catalysts. *Journal of Macromolecular Science, Part A* **2018**, 55 (7), 552-558.

60. Nasar, A. S.; Subramani, S.; Radhakrishnan, G., Synthesis and properties of imidazole-blocked diisocyanates. *Polymer international* **1999**, 48 (7), 614-620.

61. Subramani, S.; Sultan Nasar, A.; Philip Gnanarajan, T.; Padmanabha Iyer, N.; Radhakrishnan, G., Structure–property relationship of blocked diisocyanates: synthesis of polyimides using imidazole-blocked isocyanates. *Polymer international* **2000**, *49* (6), 546-550.
62. Europea, U., Reglamento (CE) nº 1272/2008 del parlamento europeo y del consejo, de 16 de diciembre de 2008, sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas, y por el que se modifican y derogan las directivas 67/548/CEE y 1999/45/ce y se modifica el reglamento (ce) nº 1907/2006. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas* **31**, 1.
63. Directive, E. C., Directive 2003/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 June 2003 amending for the 26th time Council Directive 76/769/EEC relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (nonylphenol, nonylphenol ethoxylate and cement). *Official J Eur Commun L* **2003**, *178*, 24-27.
64. Wicks, D. A.; Wicks Jr, Z. W., Blocked isocyanates III: Part B: Uses and applications of blocked isocyanates. *Progress in organic coatings* **2001**, *41* (1-3), 1-83.
65. Saw, L. K. Phase inversion in polyurethane prepolymer-water dispersions. Doctoral thesis, Loughborough University, 2000.
66. Laas, H.-J.; Halpaap, R., Modified polyisocyanates. Google Patents: 2004.
67. Bozell, J. J.; Moens, L.; Elliott, D.; Wang, Y.; Neuenschwander, G.; Fitzpatrick, S.; Bilski, R.; Jarnefeld, J., Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products. *Resources, conservation and recycling* **2000**, *28* (3-4), 227-239.
68. Rackemann, D. W.; Doherty, W. O., The conversion of lignocellulosics to levulinic acid. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2011**, *5* (2), 198-214.
69. Girisuta, B. Levulinic acid from lignocellulosic biomass. University of Groningen, 2007.

70. Pileidis, F. D.; Titirici, M. M., Levulinic acid biorefineries: new challenges for efficient utilization of biomass. *ChemSusChem* **2016**, 9 (6), 562-582.
71. Werpy, T.; Petersen, G. *Top value added chemicals from biomass: volume I--results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas*; National Renewable Energy Lab., Golden, CO (US): 2004.
72. Li, Y.; Chen, J.; Lun, S.-Y., Biotechnological production of pyruvic acid. *Applied microbiology and biotechnology* **2001**, 57 (4), 451-459.
73. Prabhakar, A.; Chattopadhyay, D.; Jagadeesh, B.; Raju, K., Structural investigations of polypropylene glycol (PPG) and isophorone diisocyanate (IPDI)-based polyurethane prepolymer by 1D and 2D NMR spectroscopy. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005**, 43 (6), 1196-1209.
74. Tassel, X.; Barbry, D.; Tighzert, L., A new blocking agent of isocyanates. *European Polymer Journal* **2000**, 36 (9), 1745-1751.
75. Levine, A. W.; Fech Jr, J., Chemistry of blocked isocyanates. II. Kinetics and mechanism of the reaction of dibutylamine with phenyl and 2-methylphenyl oxime carbamates. *The Journal of organic chemistry* **1972**, 37 (15), 2455-2460.
76. Damljanović, I.; Vukićević, M.; Vukićević, R. D., A simple synthesis of oximes. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly* **2006**, 137 (3), 301-305.
77. Carter, J.; Pappas, S., A novel design strategy for blocked isocyanates to enhance their reactivity with alcohols. Oxime blocking agents which undergo intramolecular cyclization. *JCT, Journal of coatings technology* **1992**, 64 (805), 29-36.
78. Jacobsen, N.; Kolind-Andersen, H.; Christensen, J., Synthesis of 3-isoxazolols revisited. Diketene and (β -ketoesters as starting materials. *Canadian journal of chemistry* **1984**, 62 (10), 1940-1944.
79. Fraser, R. R.; Capoor, R.; Bovenkamp, J. W.; Lacroix, B. V.; Pagotto, J., The use of shift reagents and ^{13}C nuclear magnetic resonance for assignment

of stereochemistry to oximes. *Canadian journal of chemistry* **1983**, *61* (11), 2616-2620.

80. Tibrewal, N.; Elliott, G. I., Evaluation of hadacidin analogues. *Bioorganic & medicinal chemistry letters* **2011**, *21* (1), 517-519.

81. Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Affolter, C.; Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Affolter, C., *Structure determination of organic compounds*. Springer: 2000.

82. Evaluación toxicológica mediante estudios relación estructura actividad cuantitativa (QSAR). <https://www.azierta.com/blog/toxicologia/> (accessed 22 Marzo).

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Desarrollo de nuevos agentes bloqueantes derivados de fuentes renovables para poliuretanos de aplicación en piel sintética y textil.

Maite Guillem Parra

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Desarrollo de nuevos agentes bloqueantes derivados de fuentes renovables para poliuretanos de aplicación en piel sintética y textil.

Maite Guillem Parra

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Desarrollo de nuevos agentes bloqueantes derivados de fuentes renovables para poliuretanos de aplicación en piel sintética y textil.

Maite Guillem Parra



UNIVERSITAT
ROVIRA i VIRGILI