

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 582 353**

51 Int. Cl.:

**C07C 269/04** (2006.01)

**C07D 317/36** (2006.01)

**C07D 317/34** (2006.01)

**C07C 271/16** (2006.01)

**C07F 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2012 E 12799234 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016 EP 2771315**

54 Título: **Procedimiento de preparación de un compuesto que comprende al menos una unidad  $\beta$ -hidroxi-uretano y/o al menos una unidad  $\gamma$ -hidroxi-uretano**

30 Prioridad:

**28.10.2011 FR 1159818**

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

**12.09.2016**

73 Titular/es:

**SOCIETE D'EXPLOITATION GENERALE DE  
PRODUITS INDUSTRIELS - S.E.G (SAS) (25.0%)**

**Z.I. Les Trouyaux  
34560 Poussan, FR;**

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE (ETABLISSEMENT PUBLIC)  
(25.0%);**

**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE  
MONTPELLIER (25.0%) y  
UNIVERSITÉ MONTPELLIER 2, SCIENCES ET  
TECHNIQUES (25.0%)**

72 Inventor/es:

**SOULES, AURÉLIEN;  
CAILLOL, SYLVAIN;  
JOUBERT, JEAN-PAUL;  
MARTINS, JOSÉ y  
BOUTEVIN, BERNARD**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 582 353 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de un compuesto que comprende al menos una unidad  $\beta$ -hidroxi-uretano y/o al menos una unidad  $\gamma$ -hidroxi-uretano

5

Campo técnico de la invención

La invención se refiere a un procedimiento de preparación de un compuesto que comprende al menos una unidad  $\beta$ -hidroxi-uretano y/o al menos una unidad  $\gamma$ -hidroxi-uretano, que consiste en hacer reaccionar un compuesto A que comprende al menos una unidad reactiva ciclocarbonato con un compuesto B que comprende al menos una unidad reactiva amino (-NH<sub>2</sub>) en presencia de un catalizador. También se refiere al uso de un catalizador que comprende al menos un complejo organometálico y un cocatalizador seleccionado del grupo de bases de Lewis y/o sales de tetraalquil amonio, para catalizar el procedimiento de acuerdo con la invención.

15 Se refiere al campo técnico de la preparación de derivados de uretano.

Estado de la técnica

20 Los poliuretanos ocupan un lugar prominente en el campo de los polímeros, debido tanto a su naturaleza altamente diversificada como a su aplicación en muchos productos tales como revestimientos, pinturas, adhesivos, barnices, espumas, fibras elásticas, materiales aislantes, resinas dieléctricas, fundas de cables eléctricos o incluso dispositivos médicos.

25 Los poliuretanos convencionales se sintetizan generalmente por reacción de policondensación entre un diol o polirol y un diisocianato o poliisocianato. La toxicidad y la inestabilidad de los isocianatos es un gran inconveniente. Además, los isocianatos se obtienen convencionalmente a partir de fosgeno, el cual es un reactivo peligroso para la salud y el medio ambiente.

30 Se han llevado a cabo numerosos estudios de investigación para implementar procedimientos menos nocivos. Por lo tanto, después de unos cuantos años, se estudia un nuevo procedimiento de preparación de poliuretanos. Aparentemente la reacción de condensación entre una diamina y una molécula que tiene dos grupos ciclocarbonatos conduce a la formación de poliuretanos, sin el uso de compuestos isocianato (Ochia, B; Satoh, Y; Endo, T, J, Polym. Sci. Part A : Polym Chem., 39, 4091, 2001). Un procedimiento de este tipo se describe por ejemplo en los siguientes documentos de patente: US5340889 (Crawford et al.), US2802022 (Groszos et al.), US4758615 (Engel et al.), US6120905 (Figovsky), US2935494 (Whelan et al.), US3072613 (Whelan et al.), US3072613 (Whelan et al.), EP1070733 (POLYMATE LTD et al.). La ventaja de este nuevo procedimiento es que conduce a poliuretanos sin isocianatos que presentan una mayor estabilidad hidrolítica que los poliuretanos convencionales debido a la formación de un grupo hidroxilo (-OH) en la posición  $\beta$  de la función uretano (o carbamato) [Figovski, O., Improving the protective properties of non metallic corrosion resistant materials and coatings. Journal of Medeleev Chemical Society, N. Y., USA 1988 Vol 33 No 3. págs. 31-36]. Sin embargo, al ser la energía de activación de la reacción tan alta, se consigue una conversión cuantitativa de los reactivos mientras que la policondensación se lleva a cabo a temperaturas por encima de 80 °C y cuando el tiempo de reacción es superior a 200 horas.

45 Para optimizar esta reacción de condensación, varios métodos abogan por el uso de catalizadores. Entre estos métodos cabe citar los descritos en los documentos de patente US5055542 (Honel et al.), US5132458 (Honel et al.), US5977262 (Anderson), WO2003066580 (UCB, S.A.), WO2005016993 (HUNTSMAN ADVANCED MATERIALS GMBH), US4268684 (Arthur G. et al.), EP0065026 (DOW CHEMICAL Co). Los catalizadores utilizados se seleccionan generalmente de las sales de metales, bases de Lewis, sales de metales alcalinos, sales de amonio cuaternario y arcillas modificadas. Sin embargo, la temperatura y el tiempo de reacción siguen siendo altas, lo que es altamente desventajoso industrialmente.

50 Por tanto, existe una necesidad de un método eficaz de síntesis de hidroxiuretanos, especialmente de compuestos que comprenden al menos una unidad  $\beta$ -hidroxi-uretano y/o al menos una unidad  $\gamma$ -hidroxi-uretano.

55 Por lo tanto, un primer objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar compuestos que comprenden al menos una unidad  $\beta$ -hidroxi-uretano y/o al menos una unidad  $\gamma$ -hidroxi-uretano, que es significativamente más eficaz que los procedimientos conocidos de la técnica anterior.

60 Otro objeto de la invención es proponer un procedimiento para la preparación de compuestos que comprende al menos una unidad  $\beta$ -hidroxi-uretano y/o al menos una unidad  $\gamma$ -hidroxi-uretano, que puede ser producido con un alto rendimiento, respondiendo así a las necesidades económicas de la industria.

65 La invención también tiene por objeto proponer un procedimiento para la preparación de compuestos que comprenden al menos una unidad  $\beta$ -hidroxi-uretano y/o al menos una unidad  $\gamma$ -hidroxi-uretano, que puede ser producido en condiciones menos severas que los métodos conocidos hasta ahora, en particular en lo que respecta a la temperatura de reacción.

La invención también tiene por objeto proponer un procedimiento que permita llevar a cabo en un tiempo de reacción muy corto compuestos que comprenden al menos una unidad  $\beta$ -hidroxi-uretano y/o al menos una unidad  $\gamma$ -hidroxi-uretano, de mejor calidad que los obtenidos por los procedimientos conocidos de la técnica anterior.

- 5 Otro objeto más de la invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de compuestos que comprende al menos una unidad  $\beta$ -hidroxi-uretano y/o al menos una unidad  $\gamma$ -hidroxi-uretano, que tiene como objetivo proteger mejor la salud de los operadores y un mayor respeto por el medio ambiente.

Descripción de la invención

10 Ahora se ha encontrado que estos objetos pueden ser conseguidos en su totalidad o en parte por el procedimiento descrito a continuación.

15 La solución propuesta por la invención es un procedimiento para preparar un compuesto que comprende al menos una unidad  $\beta$ -hidroxi-uretano y/o al menos una unidad  $\gamma$ -hidroxi-uretano, que consiste en hacer reaccionar un compuesto A que comprende al menos una unidad reactiva ciclocarbonato con un compuesto B que comprende al menos una unidad reactiva amino ( $-\text{NH}_2$ ) en presencia de un catalizador. Este procedimiento es notable en el sentido de que el catalizador comprende al menos un complejo organometálico y un cocatalizador seleccionado del grupo de bases de Lewis y/o sales de tetra-alquil amonio.

20 Inesperadamente, el solicitante ha descubierto en sus investigaciones que mediante el uso de un catalizador que comprende al menos un complejo organometálico en combinación con un cocatalizador, se podría optimizar considerablemente el procedimiento de preparación de compuestos que comprenden al menos una unidad  $\beta$ -hidroxi-uretano y/o al menos una unidad  $\gamma$ -hidroxi-uretano.

25 De hecho, el uso de un catalizador tal hace posible:

- Llevar a cabo el procedimiento de la invención a temperaturas inferiores a 170 °C, por lo general inferiores a 100 °C, preferiblemente inferiores a 50 °C, más preferiblemente a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C).
- 30 En particular, en algunos casos, particularmente cuando el compuesto A y/o el compuesto B es débilmente reactivo (por ejemplo, 3-aminometil-3,5,5-trimetil ciclohexilamina, poliaminas enmascaradas de la familia de las policetimas, u otros) o tiene una naturaleza oligomérica o polimérica, el procedimiento de la invención puede, para satisfacer la necesidad de homogeneización de la mezcla de reacción o la liberación de aminas enmascarados, llevarse a cabo a temperaturas superiores a la temperatura ambiente e inferiores a 100 °C, en particular, la temperatura ambiente encima e inferiores a 170 °C
- aumentar significativamente la cinética de reacción y
- obtener compuestos que comprenden al menos una unidad  $\beta$ -hidroxi-uretano y/o al menos una unidad  $\gamma$ -hidroxi-uretano con un muy buen rendimiento y alta calidad y en un tiempo de reacción mucho más corto que con los catalizadores recomendados por los métodos conocidos, siendo este tiempo de reacción por lo general menos de 40 600 minutos, por lo general menos de 480 minutos y en algunos casos este tiempo de reacción puede ser solamente un par de minutos o incluso unos pocos segundos.

Por otra parte, procedimiento no requiere el uso de productos tóxicos, tales como isocianatos y se puede llevar a cabo sin disolvente o con poco disolvente cuando sea necesario.

45 El procedimiento de acuerdo con la invención por lo tanto tiene un gran potencial.

A continuación se enumeran otras características preferidas de la invención, pudiendo considerarse cada una de estas características solas o en combinación con características sobresalientes definidas anteriormente:

- el complejo organometálico contiene un metal de metal alcalino, alcalinotérreo o de transición seleccionado de los Grupos IA, IIA, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VB, VIB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica y al menos dos ligandos  $\beta$ -dicetonato.
- 55 • el complejo organometálico se selecciona de la siguiente lista: tris(acetilacetato) de aluminio(III), tris(hexafluoroacetilacetato) de aluminio(III), tris(trifluoroacetilacetato) de aluminio(III), tris(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de aluminio(III), bis(acetilacetato), de calcio(II), tris(acetilacetato) de cromo(III), tris(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de cromo(III), tris(acetilacetato) de cobalto(III), tris(nitro-acetilacetato) de cobalto(III), tris(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de cobalto(III), bis(acetilacetato) de cobre(II), bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de cobre(II), tris(acetilacetato) de galio(III), acetilacetato de hafnio(IV), tris(acetilacetato) de indio(III), tris(acetilacetato) de hierro(III), tris(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de hierro(III), tris(acetilacetato) de manganeso(III), bis(acetilacetato) de níquel(II), bis(acetilacetato) de paladio(II), bis(trifluoroacetilacetato) de paladio(II), acetilacetato de sodio, bis(acetilacetato) de óxido de titanio(IV), bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de óxido de titanio(IV), tris(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de titanio(III), tris(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de oxotitanio(IV), dicloro-bis(2,2,6,6-

tetrametil-3,5-heptanodionato) de titanio(IV), di(isopropóxido)bis(acetilacetato) de titanio(IV), di(isopropóxido)bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de titanio(IV), bis(acetilacetato) de zinc(II), tetrakis(acetilacetato) de zirconio(IV) tetrakis(hexafluoroacetilacetato) de zirconio(IV), tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de zirconio(IV), tetrakis(trifluoroacetilacetato) de zirconio (IV).

5 • la relación molar complejo organometálico/compuesto A es de entre 0,001 y 0,05, preferiblemente entre 0,002 y 0,01.

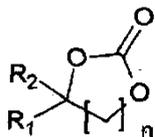
10 • el catalizador comprende además otro cocatalizador seleccionado de trialkilaminas, aminas heterocíclicas aromáticas, trialkilfosfinas, triarilfosfinas, trialkilfosfitos, triarilfosfitos, sales de amonio tetra-alkil amonio o mezclas de los mismos.

15 • El cocatalizador se utiliza en una cantidad de 1,5 a 3 moles por mol de complejo organometálico, preferiblemente a 2 moles por mol de complejo organometálico.

• El compuesto A se selecciona del grupo de compuestos oligómeros o polímeros terminados con al menos un ciclocarbonato, preferiblemente al menos dos ciclocarbonatos.

20 • El compuesto A es un compuesto que tiene:

– la fórmula general A1:



A1

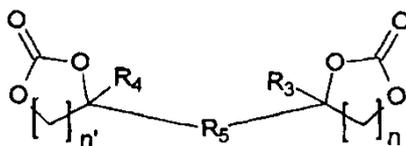
25 en la que :

– n representa un número entero igual a 1 o 2,

30 – R<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1-6</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado y opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, carboxi, trifluorometilo, alquilo C<sub>1-6</sub>, alquilamino C<sub>1-6</sub>, dialquilamino C<sub>1-6</sub>, alcoxi C<sub>1-6</sub>, alquilcarboxilato C<sub>1-6</sub>,

35 – R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo seleccionado de: un alquilo C<sub>1-20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado y en el que las unidades de metileno no adyacentes pueden estar reemplazadas por radicales O-, -S-, -S(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -O-C(=O)-, -N(R<sup>21</sup>)-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-O-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-N(R<sup>22</sup>)-, donde R<sup>21</sup> y R<sup>22</sup> idénticos o diferentes, representan átomos de hidrógeno o radicales seleccionados de alquilo C<sub>1-6</sub> o arilo C<sub>6-14</sub>; cicloalquilo C<sub>3-10</sub>; arilo C<sub>6-14</sub>; heterociclo C<sub>3-10</sub> que tiene uno o más heteroátomos seleccionados de N, O, S; heteroarilo C<sub>4-13</sub> que tiene uno o más heteroátomos seleccionados de N, O, S; estando los miembros de este grupo opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, carboxi, trifluorometilo, alquilo C<sub>1-6</sub>, alquilamino C<sub>1-6</sub>, dialquilamino C<sub>1-6</sub>, alcoxi C<sub>1-6</sub>, alquilcarboxilato C<sub>1-6</sub>,

40 – o la fórmula general A2:



A2

45 en la que:

– n, n', idénticos o diferentes, representan un número entero igual a 1 o 2,

50 – R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1-6</sub>, lineal o ramificado, saturado o insaturado y opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados de

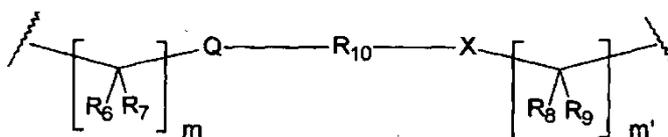
halógeno, hidroxilo, ciano, carboxi, trifluorometilo, alquilo C<sub>1-6</sub>, alquilamino C<sub>1-6</sub>, dialquilamino C<sub>1-6</sub>, alcoxi, C<sub>1-6</sub>, alquilcarboxilato C<sub>1-6</sub>,

– R<sub>5</sub> representa:

5     ▪     un enlace directo,

10     ▪     un grupo divalente seleccionado de: alquileo C<sub>1-20</sub>, lineal o ramificado, saturado o insaturado y en el que las unidades de metileno no adyacentes pueden estar reemplazadas por radicales -O-, -S-, -S(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -C(=O)-O-, -N(R<sup>21</sup>)-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-O-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-N(R<sup>22</sup>)-, donde R<sup>21</sup> y R<sup>22</sup> idénticos o diferentes, representan átomos de hidrógeno o radicales seleccionados de alquilo C<sub>1-6</sub> o arilo C<sub>6-14</sub>; cicloalquileo C<sub>3-10</sub>; arileno C<sub>6-14</sub>; heterociclono C<sub>3-10</sub> que tiene uno o más heteroátomos seleccionados de N, O, S; heteroarileno C<sub>4-13</sub> que tiene uno o más heteroátomos seleccionados de N, O, S; estando los miembros de este grupo opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, carboxi, trifluorometilo, alquilo C<sub>1-6</sub>, alquilamino C<sub>1-6</sub>, dialquilamino C<sub>1-6</sub>, alcoxi C<sub>1-6</sub>, alquilcarboxilato C<sub>1-6</sub>,

15     ▪     o un grupo divalente que tiene la fórmula general I siguiente:



(I)

20    en la que:

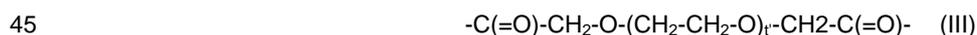
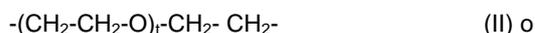
▪     m y m', idénticos o diferentes, representan un número entero entre 1 y 100,

25    ▪     R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub>, idénticos o diferentes, representan átomos de hidrógeno o radicales alquilo C<sub>1-6</sub>, lineales o ramificados, saturados o insaturados, y opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, carboxi, trifluorometilo, alquilo C<sub>1-6</sub>, alquilamino C<sub>1-6</sub>, dialquilamino C<sub>1-6</sub>, alcoxi C<sub>1-6</sub>, alquilcarboxilato C<sub>1-6</sub>,

30    ▪     Q y X, idénticos o diferentes, representan un grupo -O-C(=O)-, -N(R<sup>21</sup>)-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-O-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-N(R<sup>22</sup>)-, donde R<sup>21</sup> y R<sup>22</sup> son como se ha definido anteriormente,

35    ▪     R<sub>10</sub> representa un grupo divalente seleccionado de: alquileo C<sub>1-20</sub>, lineal o ramificado, saturado o insaturado y en el que las unidades de metileno no adyacentes pueden estar reemplazadas por radicales -O-, -S-, -S(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -C(=O)-O-, -N(R<sup>21</sup>)-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-O-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-N(R<sup>22</sup>)-, donde R<sup>21</sup> y R<sup>22</sup> son como se ha definido anteriormente; cicloalquileo C<sub>3-10</sub>; arileno C<sub>6-14</sub>; heterociclono C<sub>3-10</sub> que tiene uno o más heteroátomos seleccionados de N, O, S; heteroarileno C<sub>4-13</sub> que tiene uno o más heteroátomos seleccionados de N, O, S; estando los miembros de este grupo divalente opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, carboxi, trifluorometilo, alquilo C<sub>1-6</sub>, alquilamino C<sub>1-6</sub>, dialquilamino C<sub>1-6</sub>, alcoxi C<sub>1-6</sub>, alquilcarboxilato C<sub>1-6</sub>;

40    ▪     o un grupo que tiene una de las fórmulas II o III:



en las cuales:

-     t, t', idénticos o diferentes, representan un número entero entre 1 y 100.

50    •     el compuesto A es un compuesto A3 obtenido por:

-     la reacción de 4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona con un compuesto que comprende una o más funciones isocianato,

55    -     la reacción de esterificación de 4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona con un compuesto que comprende una o más funciones ácido carboxílico,

-     la reacción del isocianurato de triglicídilo con dióxido de carbono, o

-     la reacción de un compuesto que comprende dos o más grupos éter de glicídilo con dióxido de carbono.

- el compuesto B se selecciona del grupo de compuestos, oligómeros o polímeros terminados con al menos una unidad reactiva (-NH<sub>2</sub>), preferiblemente por al menos dos unidades reactivas (-NH<sub>2</sub>).
  - la una o más unidades reactivas (-NH<sub>2</sub>) están localizadas en carbonos saturados (sp<sup>3</sup>), los cuales a su vez también llevan un hidrógeno, preferiblemente dos hidrógenos.
  - el compuesto B que comprende al menos una unidad reactiva amino (-NH<sub>2</sub>) se selecciona de la lista siguiente: butilamina; hexilamina; ciclohexilamina; etanolamina; propanolamina; etilendiamina; propilendiamina; butilendiamina; pentametilendiamina; hexametilendiamina; heptametilendiamina; tetrametilendiamina; octametilendiamina; nonametilendiamina; decametilendiamina; metil-2-pentametilendiamina; undecametilendiamina; dodecametilendiamina; xililendiamina; isoforondiamina; trimetil hexametilendiamina; 1,2-diaminociclohexano; 1,4-diaminociclohexano; 4,4'-diaminociclohexil metano; 2-(2-aminoetoxi)etanol; bis-(3-metil-4-aminociclohexil)metano; 2,2-bis-(4-aminociclohexil)propano; tri(etanoamina)nitrilo; bis-(3-aminopropil)metilamina; 3-amino-1-(metilamino)propano; 3-amino-1-(ciclohexilamino)propano; N-(2-hidroxietil)etilendiamina; 4,7-dioxadecano-1,10-diamina; 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina; 7-metil-4,10-dioxatridecano-1,1,3-diamina; una poliéter monoamina seleccionada preferiblemente de hidroxipolietilenglicol amina y metoxipolietilenglicol amina, una poliéter diamina, preferiblemente seleccionada de una polioxiétilen diamina y una polioxiisopropilén diamina y/o un oligómero o polímero terminado en al menos una unidad reactiva amino (-NH<sub>2</sub>), preferiblemente en dos o más unidades reactivas amino (-NH<sub>2</sub>), pudiendo tener dicho oligómero o polímero un esqueleto poliamida, poliéter y/o poliéster.
  - el compuesto A y el compuesto B se mezclan de manera que la relación molar entre el compuesto B y el compuesto A es entre 0,5 y 2, preferiblemente igual a 1.
  - el compuesto A y el compuesto B se mezclan primero con un plastificante antes de ponerlos en contacto con el catalizador que comprende al menos un complejo organometálico, opcionalmente en combinación con un cocatalizador.
  - el procedimiento funciona a una temperatura entre 0 °C y 170 °C, preferiblemente entre 0 °C y 100 °C, más preferiblemente a temperatura ambiente.
- Otro aspecto de la invención se refiere al uso de al menos un complejo organometálico que contiene un metal alcalino, alcalinotérreo o metal de transición seleccionado de los Grupos IA, IIA, IIIA; IIIB, IVA, IVB, VB, VIB, VIIIB y VIII de la Tabla Periódica y al menos dos ligandos acetilacetato, y, opcionalmente, combinados con un cocatalizador, para catalizar la reacción de condensación entre un compuesto A que comprende al menos una unidad reactiva ciclocarbonato y un compuesto B que comprende al menos una unidad reactiva amino (-NH<sub>2</sub>).

#### Descripción de las figuras

- Otras ventajas y características de la invención serán más evidentes con la lectura de la descripción de la realización preferida presentada a continuación con referencia a las figuras adjuntas, realizada por medio de ejemplos indicativos y no limitativos y en los que:
- La Figura 1 muestra un espectro FTIR obtenido durante 25 segundos en el producto de reacción en bruto de la reacción de condensación entre la trimetilhexametilendiamina y la 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona en presencia de una cantidad catalítica de trietilamina;
  - La Figura 2 muestra el seguimiento por espectroscopia FTIR del progreso de la reacción de condensación entre la trimetilhexametilendiamina y la 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona catalizada por un catalizador de acuerdo con la invención o por ciertos catalizadores recomendados en los métodos conocidos de la técnica anterior;
  - La Figura 3 muestra el seguimiento por espectroscopia FTIR del progreso de la reacción de condensación entre la trimetilhexametilendiamina y el acetato (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metilo catalizada por el catalizador que comprende tris(2,4-pentanodiona) de cromo(III) asociado con trietilamina. (Superposición de espectros FTIR espectros obtenidos en muestras de la mezcla de reacción a 25 segundos y 180 segundos).
  - La Figura 4 muestra el seguimiento por espectroscopia FTIR del progreso de la reacción de condensación entre la tetraetilenpentamina y la 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona catalizada, a temperatura ambiente con el catalizador que comprenden tris(2,4-pentanodiona) de cromo(III) asociado con trietilamina.
  - La Figura 5 muestra el seguimiento por espectroscopia FTIR del progreso de la reacción de condensación entre la 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina y la 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona catalizada, a temperatura ambiente, por el catalizador que comprende tris(2,4-pentanodiona) de cromo (III) asociado con trietilamina.

• La Figura 6 muestra el seguimiento por espectroscopia FTIR del progreso de la reacción de condensación entre Jeffamine® D230 y la 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona catalizada, a temperatura ambiente, por catalizador que comprende tris(2,4-pentanodiona) de cromo(III) asociado con trietilamina.

5 • La Figura 7 muestra el seguimiento por espectroscopia FTIR del progreso de la reacción de condensación entre la tetraetilenpentamina y un compuesto que comprende dos unidades reactivas ciclocarbonato obtenidas mediante la reacción de 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona con el diisocianato Desmodur N3400, estando catalizada la reacción de condensación, a temperatura ambiente, por el catalizador que comprende tris(2,4-pentanodiona) de cromo(III) asociado con trietilamina.

10

Realizaciones de la invención

En el contexto de la presente invención, y a menos que se indique lo contrario en el texto, se entiende por:

15

– “átomo de halógeno”: un átomo de flúor, cloro, bromo o yodo, preferiblemente flúor;

20

– “alquilo”: resto alifático saturado o insaturado, lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono sucesivos (abreviado como alquilo C<sub>1-20</sub>). A título de ejemplo cabe citar los grupos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, icosanilo, propenilo, butenilo, pentenilo, 1-hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, undecenilo, oleílo, linolilo y linolenilo. Excepto en los casos en que se especifica, el radical alquilo puede tener de 1 a 6 átomos de carbono sucesivos (abreviado como alquilo C<sub>1-6</sub>). Los grupos alquilo pueden estar opcionalmente sustituidos por un grupo arilo como se define a continuación, en cuyo caso se habla de arilalquilo. Ejemplos de grupos arilalquilo incluyen especialmente bencilo, fenetilo, fenilpropilo, etc.

25

– “alquileno”: un grupo alquilo como se ha definido anteriormente, divalente.

30

– “cicloalquilo”: un grupo alquilo cíclico monovalente que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, saturado o insaturado. A título de ejemplo cabe citar los grupos ciclopropilo, metilciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo, ciclononilo, ciclodecilo, etc.

35

– “cicloalquileno”: un grupo cicloalquilo como se ha definido anteriormente, divalente.

40

– “arilo”: un grupo hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 14 átomos de carbono (abreviado como arilo C<sub>3-14</sub>), incluso más preferiblemente 6 átomos de carbono. Los grupos arilo incluyen especialmente fenilo, naftilo y bifenilo.

45

– “arileno”: un grupo arilo como se ha definido anteriormente, divalente.

50

– “heterociclo”: un grupo saturado o insaturado (no aromático) monocíclico o bicíclico opcionalmente condensado o formando puentes con 3 a 10 átomos de carbono (abreviado como heterocíclico C<sub>3-10</sub>) de los cuales al menos un átomo se selecciona de átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre. Cabe cita como ejemplos los grupos 2,3-dihidrobenzofurano y 1,4-benzodioxano, ftalimida, etc.

55

– “heterociclono”: un grupo heterocíclico como se define anteriormente, divalente.

60

– “heteroarilo”: un grupo aromático monocíclico o bicíclico que contiene entre 4 y 13 átomos de carbono y que comprende de 1 a 3 heteroátomos, tales como nitrógeno, oxígeno o azufre. Como ejemplo de grupos heteroarilo se pueden citar los grupos: furano, piridina, tiazol, imidazol, benzotiofeno etc.

65

– “heteroarileno”: un grupo heteroarilo como se ha definido anteriormente, divalente.

70

– “alcoxi”: un grupo -O-alquilo donde el grupo alquilo es como se ha definido anteriormente y tiene de 1 a 6 átomos de carbono (abreviado como alcoxi, C<sub>1-6</sub>).

75

– “alquilamino”: un grupo -NH-alquilo donde el grupo alquilo es como se ha definido anteriormente y tiene de 1 a 6 átomos de carbono (abreviado como alquilamino C<sub>1-6</sub>).

80

– “dialquilamino”: un grupo -N(alquilo)<sub>2</sub> donde el grupo alquilo es como se ha definido anteriormente y tiene de 1 a 6 átomos de carbono (abreviado como di-alquilamino C<sub>1-6</sub>).

85

– “alquilcarboxilato”: un grupo -O-C(=O)-alquilo, donde el grupo alquilo es como se ha definido anteriormente y tiene de 1 a 6 átomos de carbono (abreviado como alquilcarboxilato C<sub>1-6</sub>).

Los grupos alquilo, alquileno, cicloalquilo, cicloalquileno, arilo, arileno, heterocíclico, heterociclono, heteroarilo y heteroarileno pueden estar opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados de halógeno,

90

hidroxi, ciano, carboxi, trifluorometilo, alquilo C<sub>1-6</sub>, alquilamino C<sub>1-6</sub>, dialquilamino C<sub>1-6</sub>, alcoxi C<sub>1-6</sub>, carboxilato de alquilo C<sub>1-6</sub>.

5 "Compuesto que comprende al menos una unidad β-hidroxi-uretano y/o al menos una unidad γ-hidroxi-uretano" significa un compuesto que comprende una o más unidades β-hidroxi-uretano o una o más unidades γ-hidroxi-uretano; o una o más unidades β-hidroxi-uretano y una o más unidades γ-hidroxi-uretano.

10 La invención se basa en el descubrimiento de que la presencia de un catalizador a base de complejos organometálicos, combinado opcionalmente con un cocatalizador acelera la formación de compuestos que comprende al menos una unidad β-hidroxi-uretano y/o al menos un γ-hidroxi-uretano en condiciones suaves y con excelentes tasas de conversión.

15 Los complejos organometálicos adecuados para implementar el procedimiento de la invención son los que contienen un metal alcalino, alcalinotérreo o metal de transición seleccionado de los Grupos IA, IIA, IIIA; IIIB, IVA, IVB, VB, VIB, VIIB y VIII de la tabla periódica y al menos dos ligandos β dicetonato.

20 Como ejemplos del metal de transición implicados en el complejo organometálico, se puede citar antimonio, plata, cadmio, cromo, cobalto, cobre, estaño, hierro, galio, germanio, hafnio, indio, iridio, manganeso, mercurio, molibdeno, níquel, niobio, oro, osmio, paladio, platino, renio, rodio, rutenio, escandio, tántalo, titanio, tecnecio, tungsteno, vanadio, itrio, zinc y zirconio.

25 Los ligandos β-dicetonato en el complejo organometálico se eligen preferiblemente entre acetilacetato, 1,1,1,5,5,5-hexa-fluoro-acetilacetato, 1,1,1-trifluoro-acetilacetato, 1,1,1-trifluoro-5,5-di-metilacetilacetato y 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptano.

30 Preferiblemente, el complejo organometálico se selecciona de la siguiente lista: tris(acetilacetato) de aluminio(III), tris(hexafluoroacetilacetato) de aluminio(III), tris(trifluoroacetilacetato) de aluminio(III), tris(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de aluminio(III), bis(acetilacetato) de calcio(II), tris(acetilacetato) de cromo(III), tris(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de cromo(III), tris(acetilacetato) de cobalto(III), tris(nitro-acetilacetato) de cobalto(III), tris(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de cobalto(III), bis(acetilacetato) de cobre(II), bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de cobre(II), tris(acetilacetato) de galio(III), acetilacetato de hafnio(IV), tris(acetilacetato) de indio(III), tris(acetilacetato) de hierro(III), tris(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de hierro(III), tris(acetilacetato) de manganeso(III), bis(acetilacetato) de níquel(II), bis(acetilacetato) paladio(II) bis(trifluoroacetilacetato) de paladio(II), acetilacetato de sodio, bis(acetilacetato) de óxido de titanio(IV), bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de titanio(IV), tris(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de titanio(III), tris(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de oxotitanio(IV), dicloro-bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de titanio(IV), (diisopropóxido)bis(acetilacetato) de titanio(IV), di(isopropóxido) bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de titanio(IV), bis(acetilacetato) de zinc(II), tetrakis(acetilacetato) de zirconio(IV), tetrakis(hexafluoroacetilacetato) de zirconio(IV), tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de zirconio(IV) y tetrakis(trifluoroacetilacetato) de zirconio(IV).

45 Estos complejos organometálicos están disponibles comercialmente o se pueden preparar por métodos conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, por reacción entre una sal de metal de transición con acetilacetona en presencia de una base tal como se describe por ejemplo por R. C. Mehrotra en "Metal Beta-diketonates and Allied Derivatives" Academic Press, 1978 o por Fackler, J.P., Jr., « Metal β-Ketoenolate Complexes » in Progress in Inorganic Chemistry, F.A. Cotton, Ed., Interscience: New York, 1966, Vol. 7, p.471.

50 El bis(acetilacetato), calcio(II), el tris(acetilacetato) de cromo(III), el tris(acetilacetato) de hierro(III), el tris(acetilacetato) de cobalto(III), el bis(acetilacetato) de zinc(II), el tris(acetilacetato) de aluminio(III) y el bis(acetilacetato) de níquel(II), son los complejos organometálicos particularmente adecuados para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, en particular debido a su bajo costo.

Por supuesto, es posible utilizar mezclas de varios complejos organometálicos.

55 La cantidad del complejo organometálico utilizada puede variar dentro de amplios límites. Por lo general, tal que la relación molar complejo organometálico/compuesto A es de entre 0,001 y 0,05, preferiblemente entre 0,002 y 0,01.

60 Según una variante particularmente preferida de la invención, el complejo organometálico se combina con un cocatalizador. El solicitante de hecho ha descubierto que la presencia de un cocatalizador tal permitía acelerar aún más la formación de compuestos que comprenden al menos una unidad β-hidroxi-uretano y/o al menos una unidad γ-hidroxi-uretano. Tal cocatalizador puede seleccionarse preferiblemente del grupo que comprende bases de Lewis, sales de tetraalquilamonio y mezcla de los mismos.

65 Como ejemplos no limitantes de tales bases de Lewis se pueden citar trietilamina, tributilamina o 1,4-diazabicyclooctano; sales de tetra-alquilamonio tales como bromuro de tetrabutilamonio; aminos heterocíclicas aromáticas tales como piridina, 4-dimetilaminopiridina o N-metilimidazol; trialkilfosfinas tales como

trietilfosfina o butilfosfina; triarilfosfinas tales como trifenilfosfina; trialquilfosfitos tales como trimetilfosfito, trietilfosfito, triisopropilfosfito, tri-n-butilfosfito o triarilfosfitos tales como trifenilfosfito. Entre las bases de Lewis, se prefiere especialmente trietilamina, tributilamina o 1,4-diazabicyclooctano.

- 5 Como ejemplos de sales de amonio cuaternario se puede citar bromuro de tetrabutilamonio y cloruro de tetrabutilamonio.

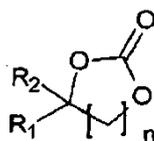
Por supuesto, es posible utilizar mezclas de varios cocatalizadores.

- 10 El cocatalizador se utiliza generalmente en una cantidad de 0,5 a 3 moles por mol de complejo organometálico, preferiblemente 1,5 a 3 moles por mol de complejo organometálico, preferiblemente en una proporción de 2 moles por mol de complejo organometálico.

- 15 Según una realización preferida, el procedimiento de acuerdo con la invención es particularmente adecuado para la preparación de un compuesto que comprende al menos una unidad β-hidroxi-uretano y/o al menos una unidad γ-hidroxi-uretano a partir de un compuesto A que comprende al menos una unidad ciclocarbonato reactiva y un compuesto B que comprende al menos una unidad amino (-NH<sub>2</sub>) reactiva.

- 20 Un compuesto A adecuado para llevar a cabo el método de la invención puede seleccionarse del grupo de compuestos, oligómeros o polímeros terminados en al menos una unidad ciclocarbonato reactiva, preferiblemente al menos dos unidades ciclocarbonato reactivas, pudiendo ser estos oligómeros o polímeros lineales o ramificados.

Así, según una primera variante el compuesto A es un compuesto que tiene la fórmula general A1:



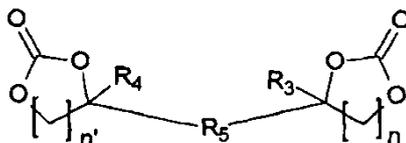
A1

- 25 en la que :

- n representa un número entero igual a 1 o 2,
- 30 - R<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1-6</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado y opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, carboxi, trifluorometilo, alquilo C<sub>1-6</sub>, alquilamino C<sub>1-6</sub>, dialquilamino C<sub>1-6</sub>, alcoxi C<sub>1-6</sub>, alquilcarboxilato C<sub>1-6</sub>,
- R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo seleccionado de: un alquilo C<sub>1-20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado y en el que las unidades de metileno no adyacentes pueden estar reemplazadas por radicales O-, -S-, -S(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -O-C(=O)-, -N(R<sup>21</sup>)-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-O-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-N(R<sup>22</sup>)-, donde R<sup>21</sup> y R<sup>22</sup> idénticos o diferentes, representan átomos de hidrógeno o radicales seleccionados de alquilo C<sub>1-6</sub> o arilo C<sub>6-14</sub>; cicloalquilo C<sub>3-10</sub>; arilo C<sub>6-14</sub>; heterociclo C<sub>3-10</sub> que tiene uno o más heteroátomos seleccionados de N, O, S; heteroarilo C<sub>4-13</sub> que tiene uno o más heteroátomos seleccionados de N, O, S; estando los miembros de este grupo opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, carboxi, trifluorometilo, alquilo C<sub>1-6</sub>, alquilamino C<sub>1-6</sub>, dialquilamino C<sub>1-6</sub>, alcoxi C<sub>1-6</sub>, alquilcarboxilato C<sub>1-6</sub>,

- A modo de ejemplo no limitativa de compuestos A1 que se pueden utilizar en el procedimiento de la invención cabe citar 1,3-dioxolan-2-ona; 4-metil-1,3-dioxolan-2-ona; 4-etil-1,3-dioxolan-2-ona; 4-(trifluorometil)-1,3-dioxolan-2-ona; 45 dimetil-1,3-dioxolan-2-ona; 4-etenil-1,3-dioxolan-2-ona; 4-fenil-1,3-dioxolan-2-ona; 4-metil-1,3-dioxolan-2-ona; 1,3-dioxolan-2-ona; 4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona; acetato de (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il) metilo; 4-(metoximetil)-1,3-dioxolan-2-ona; 4-(propan-2-iloxi)-1,3-dioxolan-2-ona; 4-(butoximetil)-1,3-dioxolan-2-ona; 4-(naftalen-1-iloximetil)-1,3-dioxolan-2-ona; 4-(fenilmetoximetil)-1,3-dioxolan-2-ona; 4-(hexadecoximetil)-1,3-dioxolan-2-ona; 4-[(E)-octadec-9-enoxi]-1,3-dioxolan-2-ona; 4-(octoximetil)-1,3-dioxolan-2-ona; 4-(1-hidroxi-2-feniletil)-1,3-dioxolan-2-ona; 4-(1-hidroxi-2-fenilmetoxietil)-1,3-dioxolan-2-ona; 4-[[4-(6-metoxi-2-fenil-3,4-dihidronaftalen-1-il)fenoxi]metil]-1,3-dioxolan-2-ona; 4-(1-hidroxi-2-fenilmetoxietil)-1,3-dioxolan-2-ona.

Según otra variante, el compuesto A es un compuesto que tiene la fórmula general A2:



A2

5 en la que:

– n, n', idénticos o diferentes, representan un número entero igual a 1 o 2,

10 – R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1-6</sub>, lineal o ramificado, saturado o insaturado y opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, carboxilo, trifluorometilo, alquilo C<sub>1-6</sub>, alquilamino C<sub>1-6</sub>, dialquilamino C<sub>1-6</sub>, alcoxi, C<sub>1-6</sub>, alquilcarboxilato C<sub>1-6</sub>,

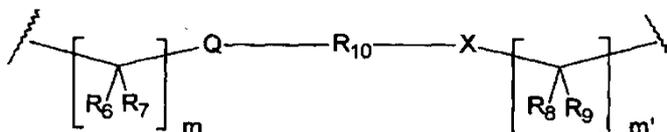
15 – R<sub>5</sub> representa:

▪ un enlace directo,

20 ▪ un grupo divalente seleccionado de: alquileo C<sub>1-20</sub>, lineal o ramificado, saturado o insaturado y en el que las unidades de metileno no adyacentes pueden estar reemplazadas por radicales -O-, -S-, -S(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -C(=O)-O-, -N(R<sup>21</sup>)-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-O-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-N(R<sup>22</sup>)-, donde R<sup>21</sup> y R<sup>22</sup> idénticos o diferentes, representan átomos de hidrógeno o radicales seleccionados de alquilo C<sub>1-6</sub> o arilo C<sub>6-14</sub>; cicloalquileo C<sub>3-10</sub>; arileno C<sub>6-14</sub>; heterociclono C<sub>3-10</sub> que tiene uno o más heteroátomos seleccionados de N, O, S; heteroarileno C<sub>4-13</sub> que tiene uno o más heteroátomos seleccionados de N, O, S; estando los miembros de este grupo opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, carboxilo, trifluorometilo, alquilo C<sub>1-6</sub>, alquilamino C<sub>1-6</sub>, dialquilamino C<sub>1-6</sub>, alcoxi C<sub>1-6</sub>, alquilcarboxilato C<sub>1-6</sub>,

25 alquilcarboxilato C<sub>1-6</sub>,

▪ o un grupo divalente que tiene la fórmula general I siguiente:



(I)

30 en la que:

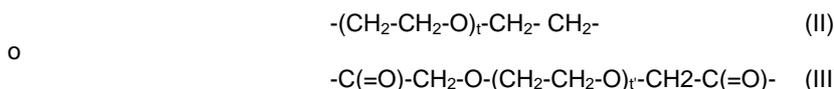
▪ m y m', idénticos o diferentes, representan un número entero entre 1 y 100,

35 ▪ R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub>, idénticos o diferentes, representan átomos de hidrógeno o radicales alquilo C<sub>1-6</sub>, lineales o ramificados, saturados o insaturados, y opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, carboxilo, trifluorometilo, alquilo C<sub>1-6</sub>, alquilamino C<sub>1-6</sub>, dialquilamino C<sub>1-6</sub>, alcoxi C<sub>1-6</sub>, alquilcarboxilato C<sub>1-6</sub>,

40 ▪ Q y X, idénticos o diferentes, representan un grupo -O-C(=O)-, -N(R<sup>21</sup>)-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-O-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-N(R<sup>22</sup>)-, donde R<sup>21</sup> y R<sup>22</sup> son como se ha definido anteriormente,

45 ▪ R<sub>10</sub> representa un grupo divalente seleccionado de: alquileo C<sub>1-20</sub>, lineal o ramificado, saturado o insaturado y en el que las unidades de metileno no adyacentes pueden estar reemplazadas por radicales -O-, -S-, -S(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -C(=O)-O-, -N(R<sup>21</sup>)-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-O-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-N(R<sup>22</sup>)-, donde R<sup>21</sup> y R<sup>22</sup> son como se ha definido anteriormente; cicloalquileo C<sub>3-10</sub>; arileno C<sub>6-14</sub>; heterociclono C<sub>3-10</sub> que tiene uno o más heteroátomos seleccionados de N, O, S; heteroarileno C<sub>4-13</sub> que tiene uno o más heteroátomos seleccionados de N, O, S; estando los miembros de este grupo divalente opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, carboxilo, trifluorometilo, alquilo C<sub>1-6</sub>, alquilamino C<sub>1-6</sub>, dialquilamino C<sub>1-6</sub>, alcoxi C<sub>1-6</sub>, alquilcarboxilato C<sub>1-6</sub>;

50 ▪ o un grupo que tiene una de las fórmulas II o III:



5 en las cuales:

- t, t', idénticos o diferentes, representan un número entero entre 1 y 100.

10 A título de ejemplo no limitativo de compuestos que tienen la fórmula A2 se puede citar 4-(2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)-1,3-dioxolan-2-ona; bis[(2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil]hexanodioato y 2,5-ditiahexan-1,6-diil-4,4'-bis(1,3-dioxolan-2-ona).

15 De acuerdo con otra variante, el compuesto A es un compuesto A3 susceptible de obtenerse mediante la reacción de condensación de la 4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona con un compuesto que comprende dos o más funciones isocianato funcionales, tales como metilen difenil diisocianato; 1,3-diisocianatobenceno; 1,4-diisocianatobenceno; 2,4-diisocianato-1-metilbenceno; 1-isocianato-4-[(4-isocianatociclohexil)metil] ciclohexano; 1,5-diisocianatonaftaleno; 1,3-diisocianato-2-metilbenceno; 1,6-diisocianatohexano; 1-isocianato-4-(4-isocianato-3-metilfenil)-2-metil-benceno; 1-isocianato-4-(4-isocianato-3-metoxifenil)-2-metoxibenceno; 1,3-bis(isocianatometil)benceno; 1-isocianato-4-(isocianatometil)benceno; 5-isocianato-1-(isocianatometil)-1,3,3-trimetilciclohexano; 1,4-diisocianato ciclohexano; 2-[2-[[3-(isocianatometil)fenil]carbamoiloxi]etoxi]etil N-[3-(isocianatometil)fenil]carbamoiloxi; 1,3-diisocianato-5-[[2-isocianatofenil]metil]-2-metil-benceno; 1,3-diisocianato-S-[[2-isocianatofenil)metil]-2-metil-benceno; 1,10-diisocianatodecano; 1,6-diisocianato-2,3,4-trimetilhexano; 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano; 1,8-diisocianatooctano; 1,4-diisocianatobutano; 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano; 3-[[3-(isocianatometil)fenil]carbamoiloxi]butil N-[3-(isocianatometil)fenil] carbamato; 1,3-bis[(5-isocianato-1,3,3-trimetilciclohexil)metil]urea; 1,6,11-undecano triisocianato; éster etílico de L-lisina triisocianato; trifenil metano triisocianato; 1,3-bis(6-isocianatohehexil)-1-(6-isocianatohehexilcarbamoil) urea; 1,3-diisocianato-5-[[4-isocianatofenil)metil] -2-metil-benceno; 6-[2,2-bis [(5-isocianato-6-metoxi-6-oxohehexil) carbamoiloximetil] butoxicarbonilamino]-2-isocianatohexanoato o mezclas de los mismos.

30 El compuesto A3 también se puede obtener mediante la reacción de esterificación de la 4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona con un compuesto que comprende dos o más funciones ácido carboxílico tales como diácidos alifáticos o diácidos aromáticos. Como ejemplos de diácidos alifáticos se pueden mencionar ácido etanodioico, ácido 1,3-propanodioico; ácido 1,4-butanodioico; ácido 1,5-pentanodioico; el ácido 1,6-hexanodioico; ácido 1,7-heptanodioico; ácido 1,8-octanodioico; ácido 1,9-nonanodioico; ácido 1,10-decanodioico; ácido 1,11-undecanodioico o ácido 1,12-dodecanodioico. Como ejemplos de diácidos aromáticos se pueden mencionar ácido benceno-1,2-dicarboxílico; ácido benceno-1,3-dicarboxílico o ácido benceno-1,4-dicarboxílico.

35 El compuesto A3 también se puede obtener por la reacción de condensación de isocianurato de triglicidilo (PolyScience Inc.) con dióxido de carbono.

40 El compuesto A3 también se puede obtener por reacción de un compuesto que tiene dos o más grupos éter de glicidilo con dióxido de carbono en presencia de un catalizador como se describe en los documentos de patente US5340889 (Crawford et al.), US7232877 (Figovsky et al.), US5175231 (Rappoport et al.), US6495637 (Rappoport et al.). A título de ejemplo de compuestos que comprenden dos o más grupos éter de glicidilo que se pueden mencionar, 2-[2-(oxiran-2-ilmetoxi) etoximetil]oxirano (Quetol 651; Polyscience Inc.); 2-[3-(oxiran-2-ilmetoxi) propoximetil]oxirano (PolyScience Inc.), 2-[4-(oxiran-2-ilmetoxi) butoximetil]oxirano (PolyScience Inc.); 2-[2,2-bis(oxiran-2-ilmetoximetil) butoximetil]oxirano (trimetilolpropano triglicidil éter); 2-[[2-metil-3-(oxiran-2-ilmetoxi)-2-(oxiran-2-ilmetoximetil)propoxi]metil]oxirano; 2-[[3-(oxiran-2-ilmetoxi)-1-(oxiran-2-ilmetoximetil)propoxi]metil]oxirano; 2-[[3-(oxiran-2-ilmetoxi)-2,2-bis(oxiran-2-ilmetoximetil)propoxi]metil]oxirano (o pentaeritritol glicidil éter); N,N-diglicidil-4-glicidiloxianilina (Aldrich®); un diglicidil éter o oliglicidil éter de la serie HELOXY® (HEXION® Specialty Chemicals); bis(polioxietilen bis[glicidil éter]) (Sigma-Aldrich Co.); poli(propilenglicol) (600) bis[glicidil éter] (PolyScience Inc.); o una resina epoxi seleccionada de las descritas en la patente US6410127 (Toray Industries, Inc.) o incluso una resina epoxi bisfenol seleccionada de las comercializadas por la empresa Dow (resina epoxi bisfenol A, resina epoxi bisfenol F, resina epoxi bisfenol A/F, resina epoxi bisfenol A modificada; resina epoxi bisfenol A/F modificada).

Por supuesto se pueden utilizar mezclas de compuestos que comprenden dos o más unidades ciclocarbonato reactivas, por ejemplo para la preparación de poliuretanos hidroxilados.

60 El compuesto B útil en el procedimiento de la invención puede seleccionarse del grupo de compuestos, oligómeros o polímeros terminados con al menos una unidad reactiva (-NH<sub>2</sub>), preferiblemente con al menos dos unidades reactivas (-NH<sub>2</sub>), estos oligómeros o polímeros pueden ser lineales o ramificados.

65 Ventajosamente, la una o más unidades reactivas (-NH<sub>2</sub>) se encuentran en carbonos saturados (sp<sup>3</sup>), los cuales también llevan al menos un hidrógeno, preferiblemente dos hidrógenos. A título de ejemplo del compuesto B adecuado para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención cabe citar: butilamina; hexilamina;

ciclohexilamina; etanolamina; propanolamina; etilendiamina; propilendiamina (o 1,4-diaminopropano o trimetilen diamina); butilen diamina (1,4-diaminobutano o tetrametilen diamina); pentametilen diamina; hexametilen diamina; heptametilen diamina; tetrametilen diamina; octametilen diamina; nonametilen diamina; decametilen diamina; metil-2-pentametilen diamina; undecametilen diamina; dodecacetilen diamina; xililen diamina; isoforon diamina; trimetil hexametilen diamina (2,2,4-trimetil hexametilen diamina y/o 2,4,4-trimetil hexametilen diamina o VESTAMIN® TMD); 1,2-diaminociclohexano; 1,4-diaminociclohexano; 4,4'-diaminociclohexil metano (1,4-bis(aminociclohexil)metano); 2-(2-aminoetoxi)etanol; bis-(3-metil-4-aminociclohexil)metano; 2,2-bis-(4-aminociclohexil)propano; nitrilo tris(etanoamina); bis-(3-aminopropil)metilamina; 3-amino-1-(metilamino)propano; 3-amino-1-(ciclohexilamino)propano; N-(2-hidroxietil) etilendiamina; 4,7-dioxadecano-1,10-diamina; 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina; 7-metil-4,10-dioxatridecano-1,1,3-diamina; una monoamina poliéter seleccionada preferiblemente de hidroxipolietilenglicol amina y metoxipolietilenglicol amina de la serie de JEFFAMINE® M (ejemplo M-600 (XTJ-505), M-1000 (XTJ-506), M-2005, M-2070); una poliéter diamina, seleccionada preferiblemente de una polioxietilen diamina y una polioxipropilen diamina de la serie JEFFAMINE® D, ED y/o EDR (ejemplo JEFFAMINE® D-230, D-400 o D-2000; EDR-148 (XTJ- 504) EDR-176 (XTJ-590) HK-511, ED-600 (XTJ-500); ED-900 (XTJ-501); ED-2003 (XTJ-502).

El compuesto B utilizable en el procedimiento de acuerdo con la invención también se puede seleccionar de triaminas, tetraminas, polioxietilen triaminas seleccionadas de la serie de JEFFAMINE® T (por ejemplo, T-403, T-3000 (XTJ-509), T-5000) y oligómeros o polímeros terminados con al menos una unidad reactiva amino (-NH<sub>2</sub>), preferiblemente por dos o más unidades reactivas amino (-NH<sub>2</sub>), pudiendo tener dichos oligómeros o polímeros un esqueleto de poliamida, poliéter y/o poliéster. (Ejemplo: una poliamido poliamina, tales como las preparadas por el método descrito en la patente US5391826 (Speranza et al.)).

En general, el compuesto A que comprende al menos una unidad reactiva ciclocarbonato y el compuesto B que comprende al menos una unidad reactiva amino (-NH<sub>2</sub>) se mezclan de modo que la relación molar entre el compuesto B y el compuesto A esté comprendida entre 0,5 y 2, preferiblemente igual a 1. La relación molar puede variar en torno a la relación estequiométrica de acuerdo con la naturaleza deseada del grupo terminal en el producto final.

La presencia de un disolvente no es necesaria para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención. Sin embargo, en ciertas circunstancias puede ser deseable la presencia del disolvente en particular para solubilizar el complejo organometálico y/o para homogeneizar el medio de reacción. La cantidad de disolvente a utilizar en los casos no es crítica.

Entre los disolventes adecuados para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención cabe citar agua; alcoholes tales como metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 2-metil-1-propanol, 1-butanol, 2-butanol, terc-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 1-hexanol, 2-metil-1-pentanol, 2-etil-1-butanol, 1-heptanol, 1-octanol, 2-octanol, 1-nonanol o 1-decanol; hidrocarburos alifáticos o aromáticos, halogenados o no, tales como n-hexano, n-heptano, isooctano, nonano, decano, cloruro de metileno, cloroformo, benceno, clorobenceno, tolueno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, etilbenceno, ciclohexano o metilciclohexano; éteres tales como tetrahidrofurano, dioxano, tetrahidropirano, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, dietilenglicol dimetil éter o dietilenglicol dietil éter; cetonas tales como acetona o metil etil cetona; sulfóxidos tales como dimetilsulfóxido; amidas tales como dimetilformamida o N-metilpirrolidona; nitrilos tales como acetonitrilo; o aminas aromáticas tales como piridina. Los disolventes particularmente adecuados para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención se seleccionan de disolventes polares que tienen un bajo punto de ebullición tales como tetrahidrofurano, acetona o metil etil cetona. De hecho se ha demostrado que este tipo de disolvente permite especialmente homogeneizar el medio de reacción y promover la reacción de condensación.

Por supuesto, es posible utilizar mezclas de varios disolventes.

Mediante la combinación de un catalizador organometálico y un cocatalizador, la presente invención ofrece la posibilidad de preparar compuestos que comprenden al menos una unidad β-hidroxi-uretano y/o al menos una unidad γ-hidroxi-uretano en condiciones de tiempo y temperatura aceptable a escala industrial, preferiblemente a temperaturas inferiores a 50 °C, preferiblemente a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C).

Aunque es posible llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención a una presión mayor que la presión atmosférica, por lo general se prefiere operar a la presión atmosférica.

La duración de la reacción de condensación depende de la temperatura y de la naturaleza del compuesto A a condensar con el compuesto B, así como del catalizador empleado. Puede variar entre 0,01 y 600 minutos, en particular, la duración de la reacción es mayor que 1 minuto y no superior a 480 minutos. El control del progreso de la reacción mediante la toma de muestras y la evaluación del producto formado mediante la técnica de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) permite al experto en la materia determinar fácilmente la duración de la reacción más adecuada a las condiciones utilizadas.

El método de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo con agitación mecánica o magnética. Se puede utilizar en cualquier reactor o equipo para satisfacer las condiciones descritas anteriormente.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo tanto de forma continua como discontinua. Industrialmente, se prefiere el procedimiento de forma continua.

5 El compuesto A y el compuesto B se pueden poner en contacto con el catalizador que comprende el complejo organometálico y, opcionalmente, el cocatalizador de diversas maneras conocidas per se.

10 Una realización particularmente preferida de la invención consiste en llevar a cabo previamente la mezcla de compuesto A y el compuesto B, y a continuación, introducir sucesivamente el complejo organometálico y el cocatalizador en la mezcla con agitación mecánica a temperatura ambiente y la presión atmosférica, y finalmente añadir el disolvente para homogeneizar la mezcla de reacción obtenida de este modo.

Al final de la reacción, el medio de reacción puede ser sometido a diversas técnicas de separación o purificación conocidas, tales como la evaporación del disolvente (y opcionalmente el cocatalizador) y el secado bajo vacío.

15 Los altos rendimientos brutos obtenidos en estas condiciones facilitan la producción de compuestos que comprende al menos una unidad  $\beta$ -hidroxi-uretano y/o al menos una unidad  $\gamma$ -hidroxi-uretano de alta calidad.

20 La presente invención también se refiere al uso de un catalizador que comprende al menos un complejo organometálico y un cocatalizador seleccionado del grupo de bases de Lewis y/o sales de tetra alquil amonio, para catalizar la reacción de condensación entre un compuesto A que comprende al menos una unidad reactiva ciclocarbonato y un compuesto B que comprende al menos una unidad reactiva amino ( $-\text{NH}_2$ ). El complejo organometálico utilizado en tal uso contiene un metal alcalino, alcalinotérreo o de transición seleccionado de los Grupos IA, IIA, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VB, VIB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica y dos ligandos acetilacetato.

25 El procedimiento de la presente invención por lo tanto permite la preparación de compuestos que comprenden al menos una unidad  $\beta$ -hidroxi-uretano y/o al menos una unidad  $\gamma$ -hidroxi-uretano de alta calidad, que no tienen las desventajas asociadas con los uretanos preparados de acuerdo con los modos de operación conocidos de la técnica anterior, es decir, el aspecto de pegajosidad de las resinas de hidroxietanos preparadas a partir de ciclocarbonatos por procedimientos no cuantitativos o los problemas causados por los isocianatos residuales en los materiales a base de poliuretanos convencionales .

30 [0068] Por lo tanto, el método de la presente invención permite considerar un uso más fácil, más seguro, y por lo tanto mayor, de hidroxietanos, especialmente compuestos que comprenden al menos una unidad  $\beta$ -hidroxi-uretano y/o al menos un patrón de  $\gamma$ -hidroxi-uretano, en particular en los campos de recubrimientos, resinas de colada, barnices flexibles, resinas de impregnación para el aislamiento eléctrico y similares, sino también en la cosmética, farmacéutica o biomédica o como intermedios para la preparación de resinas reticulada.

35 Como parte de la preparación de los hidroxietanos (oligómeros lineales o ramificados o polímeros lineales o ramificados) de acuerdo con el procedimiento de la presente invención, la mezcla formada a partir del compuesto A y el compuesto B puede comprender además un plastificante (inerte) antes de poner en contacto con el catalizador que comprende el complejo organometálico y opcionalmente el cocatalizador. El plastificante (inerte) que tiene como finalidad disminuir la viscosidad de la mezcla del compuesto A/compuesto B, así como la del producto final hidroxietano, para mejorar la procesabilidad de este último, en particular para facilitar la aplicación automatizada en fundición. Como ejemplos de plastificantes que pueden ser adecuados para la preparación de hidroxietanos (oligómeros lineales o ramificados o polímeros lineales o ramificados) de acuerdo con el procedimiento de la presente invención, se pueden citar los plastificantes descritos en el documento US5908894 (Genz et al.). Preferiblemente, el plastificante se selecciona de los ésteres de ácido ftálico tales como ftalato de bencilo y butilo (BBP), ftalato de dibutilo (DBP), ftalato de dietilo (DEP), ftalato de dioctilo (DOP) o ftalato de di-2-etilhexilo (DEHP); los ésteres de ácido succínico; los ésteres de ácido adipico tales como adipato de dibutilo o el adipato de dioctilo; los ésteres de ácido cítrico tales como 2-(acetiloxi)-1,2,3-propanotricarboxilato de tributilo; los ésteres de isosorbida tales como Polysorb® ID 37 EXP vendido por la empresa Roquette Frères® S.A.; las sulfonamidas tales como tolueno sulfonamida comercializada por la empresa Axcentive® S.A.; los ésteres de fosfato o los ésteres de ácido alquilsulfónico. Preferiblemente, el plastificante se selecciona de plastificantes obtenidos a partir de recursos renovables tales como isosorbida di-ésteres.

55 La cantidad de plastificante usada puede variar de 1 a 1.000 moles de plastificante por mol de compuesto A.

60 En una realización preferida, el plastificante se introduce en el reactor antes de la introducción del compuesto A y el compuesto B.

De la descripción que acabamos de hacer, el experto en la materia puede concebir múltiples variantes del procedimiento de la invención sin apartarse del alcance de la invención definida por las reivindicaciones.

65 La presente invención también se describe mediante los siguientes ejemplos, dados a modo de ilustración, sin limitar el alcance.

## Ejemplos

Ejemplo 1: Estudio comparativo de la actividad catalítica de los catalizadores utilizados en la reacción entre un compuesto de ciclocarbonato y una diamina.

En este ejemplo se comparó la actividad catalítica del catalizador que comprende tris(2,4-pentanodiona) de cromo(III) (SACHEM Europe BV) y opcionalmente en combinación con trietilamina con la de los catalizadores que se recomiendan en los métodos conocidos en la técnica anterior, concretamente betaína (Sigma), hidróxido de tetraetilamonio (Aldrich), 2-hidroxipiridina (Aldrich), tetrafluoroborato de tetraetilamonio (Aldrich), bromuro de tetraetilamonio (Fluka), trifenilfosfina (Aldrich), trietilamina (Sigma Aldrich), carbonato de calcio (Aldrich). Este estudio se llevó a cabo en la reacción de condensación entre la trimetilhexametildiamina (VESTAMIN TMD, Evonik) y la 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona (Huntsman). La serie de experimentos realizados se expone en la Tabla 1.

Tabla 1: Condiciones experimentales del estudio de las actividades catalíticas de los diversos catalizadores ensayados en la reacción de condensación entre la trimetilhexametil diamina y la 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona.

Cantidad utilizada de 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona	Cantidad utilizada de trimetilhexametildiamina	Naturaleza del catalizador [cantidad utilizada]
3,00 g (25,4 mmol)	4,01 g (25,4 mmol)	Ausencia
3,00 g (25,4 mmol)	4,01 g (25,4 mmol)	Betaína [3,84 mg; 0,19 mmol]
3,00 g (25,4 mmol)	4,01 g (25,4 mmol)	Hidróxido de tetraetilamonio [27,90 mg; 0,19 mmol]
3,00 g (25,4 mmol)	4,01 g (25,4 mmol)	2-Hidroxipiridina [18,00 mg; 0,19 mmol]
3,00 g (25,4 mmol)	4,01 g (25,4 mmol)	Tetrafluoroborato de tetraetilamonio [41,20 mg; 0,19 mmol]
3,00 g (25,4 mmol)	4,01 g (25,4 mmol)	Carbonato de calcio [19,00 mg; 0,19 mmol]
3,00 g (25,4 mmol)	4,01 g (25,4 mmol)	Bromuro de tetraetilamonio [29,20 mg; 0,19 mmol]
3,00 g (25,4 mmol)	4,01 g (25,4 mmol)	Trifenilfosfina [49,80 mg; 0,19 mmol]
3,00 g (25,4 mmol)	4,01 g (25,4 mmol)	Trietilamina [19,20 mg; 0,19 mmol]
3,00 g (25,4 mmol)	4,01 g (25,4 mmol)	Tris (2,4-pentanodiona) de cromo III [40,53 mg; 0,12 mmol]
3,00 g (25,4 mmol)	4,01 g (25,4 mmol)	Tris (2,4-pentanodiona) de cromo III [12,80 mg; 0,04 mmol] y trietilamina [3,84 mg; 0,04 mmol]

La conversión de 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona en el hidroxiuretano correspondiente se siguió por espectroscopía FTIR con un aparato Nicolet 510P (Figura 1).

A fin de superar las variaciones de intensidad de las bandas entre los diferentes análisis realizados, se ha definido una aproximación de la conversión ( $\alpha$ ) de estas funciones a partir de la relación de área ( $r$ ). Esta corresponde a la relación entre el área de la banda característica del grupo carbonilo que pertenecen al heterocíclico 1,3-dioxolan-2-ona situado a  $1800\text{ cm}^{-1}$  y la de la centrada en  $769\text{ cm}^{-1}$  asignado al  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$  del heterociclo oxigenado (Figura 1):

$$r(t) = \frac{\text{Área } \nu_{\text{C}=\text{O}}(t)}{\text{Área } \nu_{\text{Csp}^2\text{-H}}(t)}$$

Se deduce la conversión de 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona  $\alpha(t)$  en el tiempo:

$$\alpha(t) = \frac{r(0) - r(t)}{r(0)}$$

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 2 en la que los números entre corchetes corresponden a los catalizadores utilizados: [1] betaína [2], tetrafluoroborato de tetraetilamonio, [3] hidróxido de tetraetilamonio, [4] 2-hidroxipiridina, [6] carbonato calcio, [7] trifenilfosfina, [8] bromuro de tetraetilamonio, [9] trietilamina [10] tris(2,4-pentanodiona) de cromo(III), [11] de catalizador que comprende tris(2,4-pentanodiona)cromo(III) y trietilamina.

De los datos presentados en la Figura 2, se observa que el uso de tris(2,4-pentanodiona) de cromo(III) opcionalmente con trietilamina añadida permite una aceleración de la reacción de condensación entre la 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona y la diamina muy superior a las aceleraciones inducidas con el empleo de los catalizadores anteriormente descritos en las propuestas técnicas. Este sistema catalítico permite obtener una conversión cuantitativa del reactivo ciclocarbonato en un intervalo de tiempo muy corto, del orden de 120 segundos.

Ejemplo 2: Catálisis mediante el sistema (2,4-pentanodiona) de cromo(III)/trietilamina de la adición de trimetilhexametilendiamina al acetato de (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metilo.

#### 1. Preparación del acetato de (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metilo

En un matraz de dos bocas de 250 ml equipado con un condensador, se introducen, respectivamente: 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona (29,00 g, 0,22 mol), anhídrido acético (22,20 g, 0,21 mol, Sigma, Aldrich) y 2 gotas de ácido sulfúrico puro. La mezcla de reacción bajo agitación mecánica se calienta a 60 °C, en aire y a presión atmosférica durante 45 minutos.

La reacción bruta se recoge con 80 ml de cloroformo. La fase orgánica se lava diez veces con 200 ml de agua destilada y, a continuación, se seca sobre sulfato de magnesio anhidro.

El cloroformo se evapora al vacío. El producto se concentra en un evaporador rotatorio bajo vacío a 40 °C. Se obtienen 20 g de un aceite de baja viscosidad, de color amarillo (rendimiento = 39,2%).

RMN de <sup>1</sup>H (DMSO): δ = 2,5 ppm (3H, C<sub>4</sub>H), 4,65 ppm (1 H, C<sub>1</sub>H), 4,70 ppm (1H, C<sub>3</sub>H), 4,77 ppm (1H, C<sub>3</sub>H), 5,12 ppm (1H, C<sub>1</sub>H), 5,5 ppm (1H, C<sub>2</sub>H). Este espectro de RMN de <sup>1</sup>H se registró con un instrumento 400 de 400 MHz Bruker AC.

#### 2. Adición de trimetilhexametilendiamina al acetato de (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metilo en presencia de tris(2,4-pentanodiona) de cromo(III)/trietilamina

En un tubo de ensayo de hemólisis se añaden en ausencia de disolvente, acetato de (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metilo (4,06 g, 25,40 mmol), trimetilhexametilendiamina (4,01 g, 25,40 mmol), tris(2,4-pentanodiona) de cromo(III) (12,80 mg, 0,04 mmol) y trietilamina (3,84 mg, 0,04 mmol).

La mezcla de reacción se sometió a agitación mecánica y se dejó a temperatura ambiente, al aire y a presión atmosférica. El consumo de acetato de (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metilo después de la mezcla de los reactivos se determinó por espectroscopia de FTIR (Figura 3) siguiendo el protocolo descrito en el Ejemplo 1.

El estudio de la conversión del acetato de (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metilo en el hidroxietano correspondiente llevado a cabo por espectroscopia de infrarrojo muestra la conversión cuantitativa en menos de 3 minutos a temperatura ambiente de este reactivo. Por lo tanto, el uso del sistema catalítico que consiste en tris(2,4-pentanodiona) de cromo(III) al que se añade trietilamina sigue siendo muy eficaz para acelerar la reacción de condensación entre la trimetilhexametilen diamina y el acetato (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metilo.

Ejemplo 3. Catálisis mediante el sistema tris(2,4-pentanodiona) de cromo(III)/trietilamina de la adición de tetraetilenpentamina a la 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona.

En un tubo de hemólisis se añaden en ausencia de disolvente, 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona (3,00 g, 25,4 mmol), tetraetilenpentamina (5,10 g, 25,4 mmol, Huntsman), tris(2,4-pentanodiona) de cromo(III) (12,80 mg, 0,04 mmol) y trietilamina (3,84 mg, 0,04 mmol). La mezcla de reacción se sometió a agitación mecánica y se dejó a temperatura ambiente, al aire y a presión atmosférica.

La conversión de la 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona en el hidroxietano correspondiente fue seguida por espectroscopia de FTIR, siguiendo el protocolo descrito en el Ejemplo 1. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 4.

A partir de los datos presentados en la Figura 4, parece obvio que la introducción, en cantidades catalíticas de tris(2,4-pentanodiona) de cromo(III) y trietilamina permite conseguir un consumo cuantitativo a temperatura ambiente de la 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona 60 segundos después de la mezcla de tetraetilenpentamina con la 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona.

Ejemplo 4: Catálisis mediante el sistema tris(2,4-pentanodiona) de cromo (III)/triethylamina de la reacción de condensación entre la 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina y la 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona.

5 En un tubo de ensayo de hemólisis se añaden en ausencia de disolvente 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona (3 g, 25,4 mmol), 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (4,32 g, 25,4 mmol, Vestamin IPD Evonik), tris(2,4-pentanodiona) de cromo(III) (12,8 mg, 0,04 mmol) y triethylamina (3,84 mg, 0,04 mmol). La mezcla de reacción se sometió a agitación mecánica y se dejó a temperatura ambiente, al aire y a presión atmosférica. El estudio de la evolución de la reacción se lleva a cabo por espectroscopía FTIR, siguiendo el protocolo descrito anteriormente.

10 El estudio de la conversión de la 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona en el hidroxietano correspondiente por espectroscopía de FTIR (Figura 5) durante la reacción de adición llevada a cabo a temperatura ambiente, pone de relieve que este sistema catalítico permite consumir cuantitativamente a temperatura ambiente las funciones reactivas en un intervalo de tiempo de aproximadamente una hora después de la mezcla de los reactivos.

15 Ejemplo 5: Catálisis mediante el sistema tris(2,4-pentanodiona) de cromo (III)/triethylamina de la adición de Jeffamine D230 a la 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona.

20 En un tubo de ensayo de hemólisis se añaden en ausencia de disolvente, 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona (3,0 g, 25,4 mmol), Jeffamine D230 (5,84 g, 25,4 mmol, Jeffamine D230 Huntsman), tris(2,4-pentanodiona) de cromo(III) (12,80 mg, 0,04 mmol, SACHEM Europe BV) y triethylamina (3,84 mg, 0,04 mmol, Sigma Aldrich). La mezcla de reacción se sometió a agitación mecánica y se dejó a temperatura ambiente, al aire y a presión atmosférica. El seguimiento del progreso de la reacción se realiza mediante espectroscopía FTIR, siguiendo el protocolo descrito anteriormente.

25 A partir de los datos presentados en la Figura 6, se observa que la introducción de cantidades catalíticas de tris(2,4-pentanodiona) de cromo(III) con triethylamina añadida consigue un consumo cuantitativo, a temperatura ambiente del reactivo ciclocarbonatado en un intervalo de tiempo de 2 horas después de mezclar el D230 Jeffamine con 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona.

30 Ejemplo 6: Adición de tetraetilenpentamina diamina a un bis-ciclocarbonato catalizada por el sistema tris(2,4-pentanodiona) de cromo(III)/triethylamina.

1. Síntesis de un bis-ciclocarbonato por adición de 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona en Desmodur N3400.

35 En un matraz de dos bocas de 250 ml previamente secado y pesado, se introducen, respectivamente, el prepolímero de diisocianato basado en hexametileno diisocianato (0,26 moles, 100 g Desmodur N3400 de Bayer), 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona (0,53 moles, 61,4 g) y dilaurato de dioctil estaño (0,001 moles, 0,744 g, Thorson Chemical GmbH). La mezcla de reacción se somete a agitación magnética a temperatura ambiente y a presión atmosférica durante 2 h.

40 La mezcla de reacción en bruto se disuelve en 100 ml de tetrahidrofurano y después se precipita en 1 l de agua destilada. Este procedimiento se repite una segunda vez. El precipitado se disuelve en tetrahidrofurano (100 ml) y después se seca sobre sulfato de magnesio anhidro. El producto se concentra en un evaporador rotatorio bajo vacío a 40 °C. Se obtienen 150 g de un aceite muy viscoso de color blanco (rendimiento = 93,0%).

45 El análisis de espectroscopía FTIR del producto obtenido muestra la ausencia de la banda centrada a 2250 cm<sup>-1</sup> característica de las funciones isocianato (-NCO) del Desmodur N3400 y presencia a 1783 cm<sup>-1</sup> de la banda del carbonilo (C=O) del ciclocarbonato.

50 2. Catálisis mediante el sistema tris(2,4-pentanodiona) de cromo(III)/ triethylamina de la poliadición de tetraetilenpentamina al bis-ciclocarbonato derivado de Desmodur N3400.

55 En un vaso de precipitados se introducen: el bis-ciclocarbonato derivado de Desmodur N3400 (16,46 g, 25,4 mmol), tetraetilenpentamina (5,10 g, 25,4 mmol, Huntsman), tris(2,4-pentanodiona) de cromo(III) (12,8 mg, 0,04 mmol, SACHEM Europe BV) y triethylamina (3,84 mg, 0,04 mmol, Sigma Aldrich). El medio de reacción se homogeneizó mediante la adición de 2,0 ml de tetrahidrofurano.

Ejemplo 7: Estudio de la catálisis de la reacción de condensación entre la 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina y el carbonato de glicerol por diversos catalizadores.

60 Se utiliza un procedimiento operativo similar al de los ejemplos anteriores: mismas condiciones de temperatura y presión.

65 Los catalizadores (complejos organometálicos/cocatalizadores) ensayados son los siguientes: [11] tris(acetilacetato) de cromo(III)/triethylamina; [12] tris(acetilacetato) de aluminio(III)/triethylamina; [13] bis(acetilacetato) de calcio(II); [14] bis(acetilacetato) de calcio(II)/bromuro de tetrabutilamonio; [15]

bis(acetilacetonato) de calcio(II)/trietilamina; [16] bis(acetilacetonato) de cobalto(II)/trietilamina; [17] bis(acetilacetonato) de níquel(II)/trietilamina; [18] tris(acetilacetonato) de hierro(III)/trietilamina; [19] bis(acetilacetonato) de zinc (II)/trietilamina.

5 Los complejos organometálicos siguientes tris(acetilacetonato) de cromo(III), tris(acetilacetonato) de aluminio(III); bis(acetilacetonato) de cobalto(II); bis(acetilacetonato) de níquel(II); tris(acetilacetonato) de hierro(III); bis(acetilacetonato) de zinc(II); bis(acetilacetonato), calcio(II) están disponibles en SICCANOR®. El bromuro de tetrabutilamonio está disponible en Sigma Aldrich®.

10 Para cada prueba, se utiliza: 10 g (58,8 mmol) de 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (isoforona diamina) y 6,9 g (58,4 mmol) de 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona y el sistema catalítico ensayado "0,06 mmol del complejo organometálico en combinación con 0,06 mmol del cocatalizador".

15 Estas pruebas mostraron que los diferentes catalizadores utilizados permiten tiempos de reacción inferiores a 5 minutos a temperatura ambiente. Los mejores resultados se obtuvieron con el complejo organometálico bis(acetilacetonato) de calcio(II) en combinación con el cocatalizador de trietilamina. De hecho, se observó un tiempo de reacción de menos de 30 segundos con el catalizador bis(acetilacetonato) de calcio(II) (0,06 mmol)/trietilamina (0,12 mmol) a temperatura ambiente.

20 Ejemplo 8: Reacción de condensación entre la 2,2,4-trimetilhexametilén diamina y una mezcla de un triciclocarbonato (Laprolat ETF) y un diciticlocarbonato (Laprolat E-181) en presencia de bis(pentano-2,4 dionato) de calcio/trietilamina.

25 Laprolat E-181 es una resina diciticlocarbonato preparada a partir de un di-epoxi oligómeros y comercializada por MACROMER® Ltd. Tiene un peso molecular de 400 g/mol, representando el porcentaje en masa de ciclocarbonato 44,5% en peso.

30 Laprolat ETF es una resina de tipo triciclocarbonato (oligoéter-oxifenil)metano que está comercializado por MACROMER® Ltd. Tiene un peso molecular PM = 750 g/mol, representando el porcentaje en masa de ciclocarbonato 44,5% en peso.

35 En un vaso de precipitados se añadieron Laprolat E-181 (16,3 g, 40,75 mmol) y Laprolat ETF (4,0 g, 5,33 mmol). El conjunto se calienta a 90 °C durante 4 horas para obtener una mezcla líquida homogénea. Cuando la mezcla alcanzó de nuevo la temperatura ambiente se añaden con agitación bis(pentano-2,4-dionato) de calcio (200 mg, 0,84 mmol, Siccanor), trietilamina (84,9 mg, 0,84 mmol, Sigma Aldrich®), trimetilhexametilendiamina (7,7 g, 48,6 mmol), Vestamin® TMD Evonik Degussa GmbH). A continuación, se analizaron los cambios en la rigidez del medio de reacción con el tiempo a temperatura ambiente por medio de un dispositivo de TROMBOMAT® (comercializado por la empresa PRODEMAT® SA), que es capaz de determinar la transición hasta el punto de gel .

40 Se ha observado un tiempo de gelificación muy corto de menos de 1 minuto.

#### Ejemplo 9: Preparación de un híbrido epoxi/poliuretano hidroxilado

45 En un vaso de precipitados se introduce a presión atmosférica, a temperatura ambiente, y con agitación mecánica, carbonato de propileno (0,8 g, 7,8 mmol, Huntsman®), carbonato de glicerol (3,0 g, 25,4 mmol, Huntsman®), Laprolat® ETF (2,0 g, 2,7mmol, MACROMER®), triepoxi YH® 300 (12,5 g, PEE = 142,5 g/eq, Kukdo®), bis(acetilacetonato) de calcio(II) (200 mg, 0,84 mmol, Siccanor®), trietilamina (54,5 mg, 0,55 mmol Sigma Aldrich®) Dolomie® DRB 3 (3,6 g de óxido doble de calcio y magnesio, minerales Imerys® Performance). La mezcla cargada se agitó 1 h a temperatura ambiente.

50 Posteriormente se añadió trimetilhexametilendiamina "Vestamine® TMD" (3,26 g, 20,63 mmol, Evonik Degussa GmbH). La mezcla se dejó a temperatura ambiente 1 hora, después se calentó 30 minutos a 100 °C para terminar la polimerización/reticulación y conferir al material sus propiedades mecánicas finales.

55 La dolomita DRB 3 fue utilizada como carga inorgánica.

El polihidroxietano híbrido así obtenido presenta las siguientes propiedades:

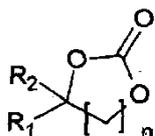
- Dureza 23 °C (Shore A 70, de acuerdo con la norma ISO 868)
- 60 – Fuerza máxima de rotura 160N (norma ISO R 527)
- Deformación máxima de rotura 38,22% (norma ISO R 527)
- Módulo de Young: 8,27 MPa
- Recuperación hídrica por inmersión en agua hirviendo durante 1 hora 2,2%.

65

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un compuesto que comprende al menos una unidad  $\beta$ -hidroxi-uretano y/o al menos una unidad  $\gamma$ -hidroxi-uretano, que consiste en hacer reaccionar un compuesto A, que comprende al menos una unidad reactiva ciclocarbonato, con un compuesto B que comprende al menos una unidad reactiva amino ( $-\text{NH}_2$ ) en presencia de un catalizador, estando dicho procedimiento caracterizado por que dicho catalizador comprende al menos un complejo organometálico y un cocatalizador seleccionado del grupo de bases de Lewis y/o sales de tetraalquilamonio.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el complejo organometálico contiene un metal alcalino, alcalinotérreo o de transición seleccionado de los grupos IA, IIA, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VB, VIB, VIIB y VIII de la Tabla Periódica y al menos dos ligandos  $\beta$ -dicetonato.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado por que los ligandos  $\beta$ -dicetonato se seleccionan de la siguiente lista: acetilacetato, 1,1,1,5,5-hexafluoroacetilacetato, 1,1,1-trifluoroacetilacetato, 1,1,1-trifluoro-5,5-dimetilacetilacetato y 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el complejo organometálico se selecciona de la siguiente lista: tris(acetilacetato) de aluminio(III), tris(hexafluoroacetilacetato) de aluminio(III), tris(trifluoroacetilacetato) de aluminio(III), tris(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de aluminio(III), bis(acetilacetato), de calcio(II), tris(acetilacetato) de cromo(III), tris(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de cromo(III), tris(acetilacetato) de cobalto(III), tris(nitro-acetilacetato) de cobalto(III), tris(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de cobalto(III), bis(acetilacetato) de cobre(II), bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de cobre(II), tris(acetilacetato) de galio(III), acetilacetato de hafnio(IV), tris(acetilacetato) de indio(III), tris(acetilacetato) de hierro(III), tris(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de hierro(III), tris(acetilacetato) de manganeso(III), bis(acetilacetato) de níquel(II), bis(acetilacetato) de paladio(II), bis(trifluoroacetilacetato) de paladio(II), acetilacetato de sodio, bis(acetilacetato) de óxido de titanio(IV), bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de óxido de titanio(IV), tris(2,2,6,6-tetrametil-3,5 heptanodionato) de titanio(III), tris(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de oxotitanio(IV), dicloro-bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de titanio(IV), di(isopropóxido)bis(acetilacetato) de titanio(IV), di(isopropóxido)bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de titanio(IV), bis(acetilacetato) de zinc(II), tetrakis(acetilacetato) de zirconio(IV) tetrakis(hexafluoroacetilacetato) de zirconio(IV), tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) de zirconio(IV), tetrakis(trifluoroacetilacetato) de zirconio (IV).
5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la relación molar complejo organometálico/compuesto A está comprendida entre 0,001 y 0,05, preferiblemente entre 0,002 y 0,01.
6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el cocatalizador se selecciona de trialquilaminas, aminas heterocíclicas aromáticas, trialquifosfinas, triarilfosfinas, trialquifosfitos, triarilfosfitos, sales de tetraalquilamonio o mezclas de los mismos.
7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el cocatalizador se utiliza en una proporción de 1,5 a 3 mol por mol de complejo organometálico, preferiblemente 2 moles por mol de complejo organometálico.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el compuesto A se selecciona del grupo de compuestos oligómeros o polímeros, terminados en al menos un ciclocarbonato, preferiblemente al menos dos ciclocarbonatos.
9. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el compuesto A es un compuesto que tiene:

– la fórmula general A1:



A1

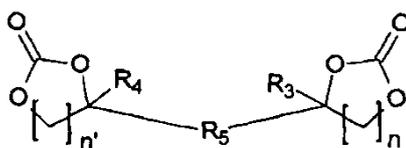
en la que :

– n representa un número entero igual a 1 o 2,

– R<sub>1</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1-6</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado y opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, carboxi, trifluorometilo, alquilo C<sub>1-6</sub>, alquilamino C<sub>1-6</sub>, dialquilamino C<sub>1-6</sub>, alcoxi C<sub>1-6</sub>, alquilcarboxilato C<sub>1-6</sub>,

– R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo seleccionado de: un alquilo C<sub>1-20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado y en el que las unidades de metileno no adyacentes pueden estar reemplazadas por radicales O-, -S-, -S(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -O-C(=O)-, -N(R<sup>21</sup>)-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-O-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-N(R<sup>22</sup>)-, donde R<sup>21</sup> y R<sup>22</sup> idénticos o diferentes, representan átomos de hidrógeno o radicales seleccionados de alquilo C<sub>1-6</sub> o arilo C<sub>6-14</sub>; cicloalquilo C<sub>3-10</sub>; arilo C<sub>6-14</sub>; heterociclo C<sub>3-10</sub> que tiene uno o más heteroátomos seleccionados de N, O, S; heteroarilo C<sub>4-13</sub> que tiene uno o más heteroátomos seleccionados de N, O, S; estando los miembros de este grupo opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, carboxi, trifluorometilo, alquilo C<sub>1-6</sub>, alquilamino C<sub>1-6</sub>, dialquilamino C<sub>1-6</sub>, alcoxi C<sub>1-6</sub>, alquilcarboxilato C<sub>1-6</sub>,

– o la fórmula general A2:



A2

en la que:

– n, n', idénticos o diferentes, representan un número entero igual a 1 o 2,

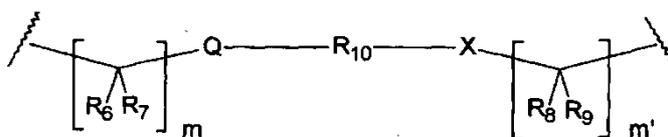
– R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1-6</sub>, lineal o ramificado, saturado o insaturado y opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, carboxi, trifluorometilo, alquilo C<sub>1-6</sub>, alquilamino C<sub>1-6</sub>, dialquilamino C<sub>1-6</sub>, alcoxi, C<sub>1-6</sub>, alquilcarboxilato C<sub>1-6</sub>,

– R<sub>5</sub> representa:

un enlace directo,

▪ un grupo divalente seleccionado de: alquileno C<sub>1-20</sub>, lineal o ramificado, saturado o insaturado y en el que las unidades de metileno no adyacentes pueden estar reemplazadas por radicales -O-, -S-, -S(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -C(=O)-O-, -N(R<sup>21</sup>)-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-O-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-N(R<sup>22</sup>)-, donde R<sup>21</sup> y R<sup>22</sup> idénticos o diferentes, representan átomos de hidrógeno o radicales seleccionados de alquilo C<sub>1-6</sub> o arilo C<sub>6-14</sub>; cicloalquileno C<sub>3-10</sub>; arileno C<sub>6-14</sub>; heterociclono C<sub>3-10</sub> que tiene uno o más heteroátomos seleccionados de N, O, S; heteroarileno C<sub>4-13</sub> que tiene uno o más heteroátomos seleccionados de N, O, S; estando los miembros de este grupo opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, carboxi, trifluorometilo, alquilo C<sub>1-6</sub>, alquilamino C<sub>1-6</sub>, dialquilamino C<sub>1-6</sub>, alcoxi C<sub>1-6</sub>, alquilcarboxilato C<sub>1-6</sub>,

▪ o un grupo divalente que tiene la fórmula general I siguiente:



(I)

en la que:

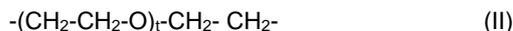
▪ m y m', idénticos o diferentes, representan un número entero entre 1 y 100,

▪ R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub>, idénticos o diferentes, representan átomos de hidrógeno o radicales alquilo C<sub>1-6</sub>, lineales o ramificados, saturados o insaturados, y opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, carboxi, trifluorometilo, alquilo C<sub>1-6</sub>, alquilamino C<sub>1-6</sub>, dialquilamino C<sub>1-6</sub>, alcoxi C<sub>1-6</sub>, alquilcarboxilato C<sub>1-6</sub>,

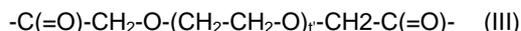
▪ Q y X, idénticos o diferentes, representan un grupo -O-C(=O)-, -N(R<sup>21</sup>)-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-O-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-N(R<sup>22</sup>)-, donde R<sup>21</sup> y R<sup>22</sup> son como se ha definido anteriormente,

▪ R<sub>10</sub> representa un grupo divalente seleccionado de: alquileno C<sub>1-20</sub>, lineal o ramificado, saturado o insaturado y en el que las unidades de metileno no adyacentes pueden estar reemplazadas por radicales -O-, -S-, -S(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -C(=O)-O-, -N(R<sup>21</sup>)-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-O-, -N(R<sup>21</sup>)-C(=O)-N(R<sup>22</sup>)-, donde R<sup>21</sup> y R<sup>22</sup>, idénticos o diferentes, representan átomos de hidrógeno o radicales seleccionados de alquilo C<sub>1-6</sub> o arilo C<sub>6-14</sub>; cicloalquileno C<sub>3-10</sub>; arileno C<sub>6-14</sub>; heterociclono C<sub>3-10</sub> que tiene uno o más heteroátomos seleccionados de N, O, S; heteroarileno C<sub>4-13</sub> que tiene uno o más heteroátomos seleccionados de N, O, S; estando los miembros de este grupo divalente opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados de halógeno, hidroxilo, ciano, carboxi, trifluorometilo, alquilo C<sub>1-6</sub>, alquilamino C<sub>1-6</sub>, dialquilamino C<sub>1-6</sub>, alcoxi C<sub>1-6</sub>, alquilcarboxilato C<sub>1-6</sub>;

- o un grupo que tiene una de las fórmulas II o III:



o



en las cuales:

- 10 – t, t', idénticos o diferentes, representan un número entero entre 1 y 100.

10. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el compuesto A es un compuesto A3 obtenido por:

- 15 – la reacción de 4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona con un compuesto que comprende una o más funciones isocianato,  
 – la reacción de esterificación de 4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona con un compuesto que comprende una o más funciones ácido carboxílico,  
 – la reacción del isocianurato de triglicidilo con dióxido de carbono, o  
 20 – la reacción de un compuesto que comprende dos o más grupos éter de glicidilo con dióxido de carbono.

11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el compuesto B se selecciona del grupo de compuestos oligómeros o polímeros terminados en al menos una unidad reactiva (-NH<sub>2</sub>), preferiblemente en al menos dos unidades reactivas (-NH<sub>2</sub>).

- 25 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 11, caracterizado por que la unidad o las unidades reactivas (-NH<sub>2</sub>) están localizadas sobre carbonos saturados (sp<sup>3</sup>), que también llevan al menos un hidrógeno, preferiblemente dos hidrógenos.

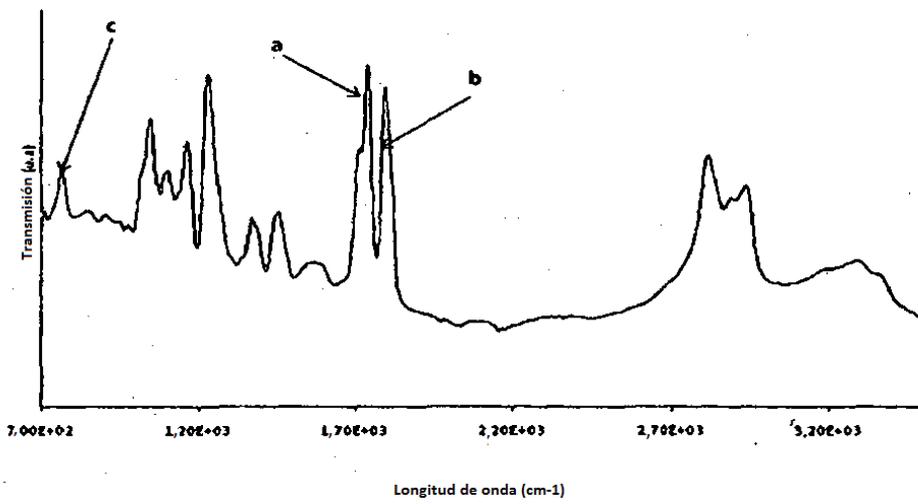
- 30 13. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el compuesto B comprende al menos una unidad reactiva amino (-NH<sub>2</sub>) seleccionada de la lista siguiente: butilamina; hexilamina; ciclohexilamina; etanolamina; propanolamina; etilendiamina; propilendiamina; butilendiamina; pentametilendiamina; hexametilendiamina; heptametilendiamina; tetrametilendiamina; octametilendiamina; nonametilendiamina; decametilendiamina; metil-2-pentametilendiamina; undecametilendiamina; dodecametilendiamina; xililendiamina; isoforondiamina; trimetil hexametilendiamina; 1,2-diaminociclohexano; 1,4-diaminociclohexano; 4,4'-diaminociclohexil metano; 2-(2-aminoetoxi)etanol; bis-(3-metil-4-aminociclohexil)metano; 2,2-bis-(4-aminociclohexil)propano; tri(etanoamina)nitrito; bis-(3-aminopropil)metilamina; 3-amino-1-(metilamino)propano; 3-amino-1-(ciclohexilamino)propano; N-(2-hidroxi)etilendiamina; 4,7-dioxadecano-1,10-diamina; 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina; 7-metil-4,10-dioxatridecano-1,1,3-diamina; una poliéter monoamina seleccionada preferiblemente de hidroxipoli(etilenglicol)amina y metoxipoli(etilenglicol)amina, una poliéter diamina, preferiblemente seleccionada de una polioxietilendiamina y una polioxipropilendiamina y/o un oligómero o polímero terminado en al menos una unidad reactiva amino (-NH<sub>2</sub>), preferiblemente en dos o más unidades reactivas amino (-NH<sub>2</sub>), pudiendo tener dicho oligómero o polímero un esqueleto poliamida, poliéter y/o poliéster.

- 45 14. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el compuesto A y el compuesto B se mezclan de manera que la relación molar entre el compuesto B y el compuesto A está comprendida entre 0,5 y 2, preferiblemente igual a 1.

- 50 15. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el compuesto A y el compuesto B se mezclan previamente con un plastificante antes de ponerse en contacto con el catalizador, catalizador que comprende al menos el complejo organometálico y el cocatalizador.

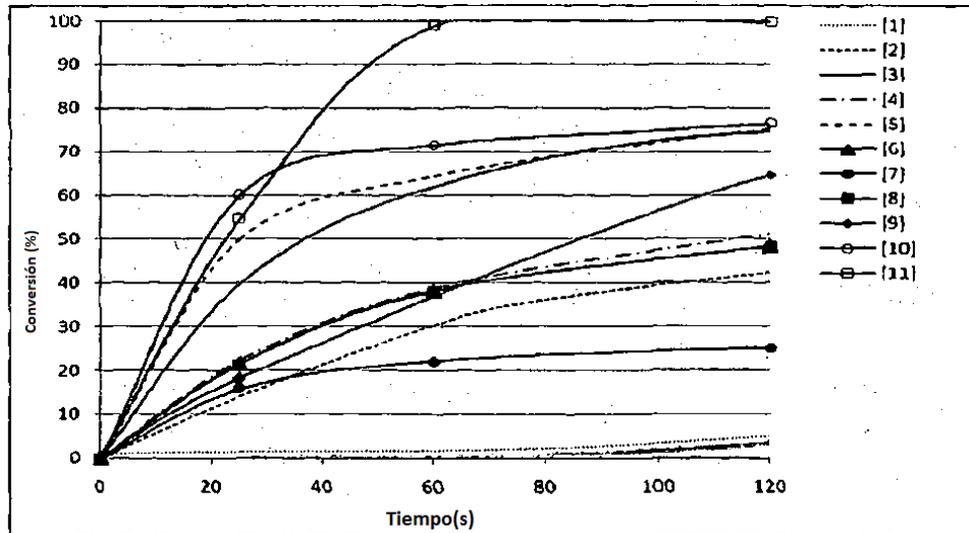
- 55 16. El uso de un catalizador que comprende al menos un complejo organometálico y un cocatalizador seleccionado del grupo de bases de Lewis y/o sales de tetraalquilamonio, para catalizar la reacción de condensación entre un compuesto A que comprende al menos una unidad reactiva ciclocarbonato y un compuesto B que comprende al menos una unidad reactiva amino (-NH<sub>2</sub>).

**FIG. 1:**

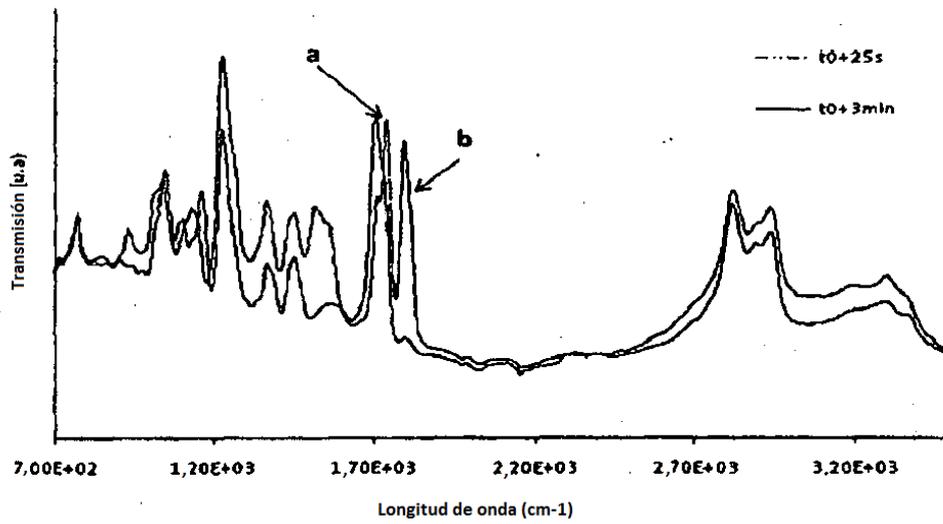


**a:** VC=O (uretano) ; **b:** VC=O (ciclocarbonato) ; **c:** Vcsp<sup>2</sup>-H (ciclocarbonato)

**FIG. 2:**

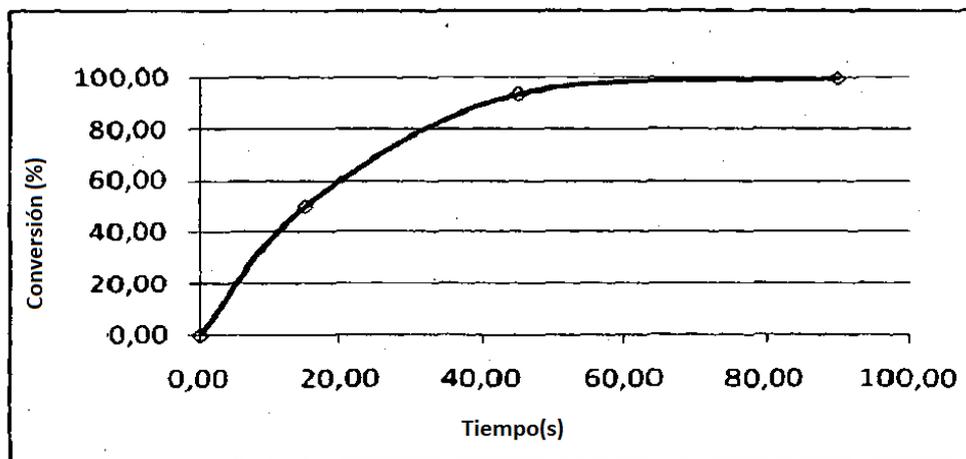


**FIG. 3**

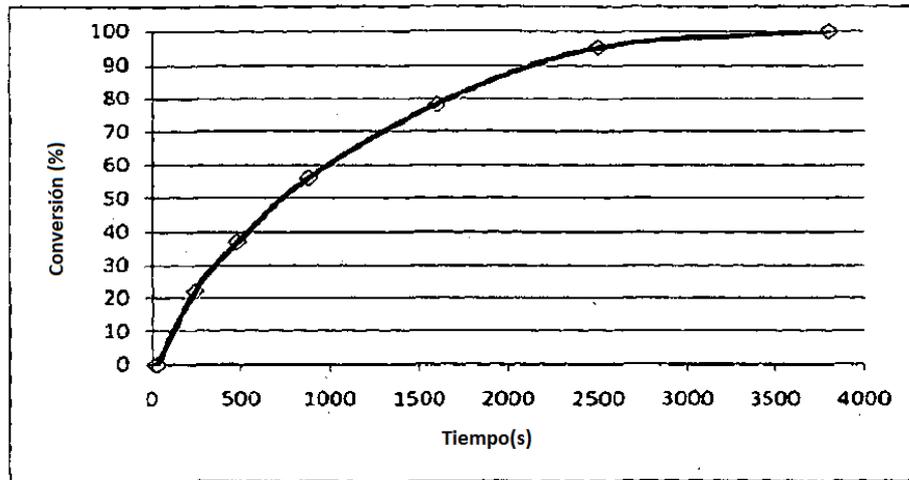


**a:** VC=O(uretano) ; **b:** VC=O(ciclocarbonato)

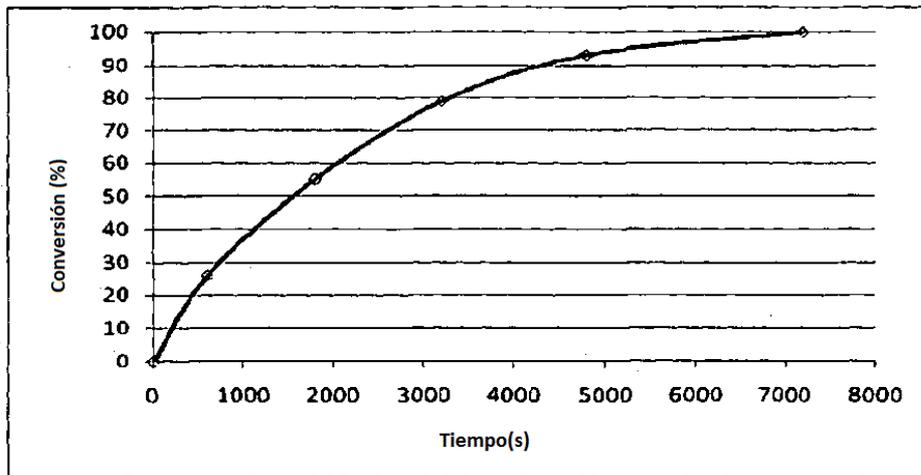
**FIG. 4.**



**FIG. 5:**



**FIG. 6:**



**FIG. 7:**

