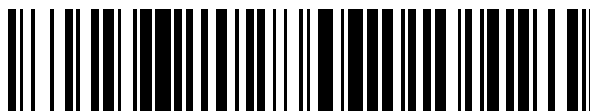


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 809**

51 Int. Cl.:

C07D 317/38 (2006.01)

C08F 24/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.03.2013** **PCT/EP2013/056716**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2013** **WO13144299**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2013** **E 13713176 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2016** **EP 2831055**

54 Título: **Alquiliden-1,3-dioxolano-2-ona polimerizable y su uso**

30 Prioridad:

29.03.2012 EP 12162115

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

24.04.2017

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

PORTA GARCIA, MARTA;
WEIS, MARTINE;
LANVER, ANDREAS;
BLANCHOT, MATHIEU;
FLORES-FIGUEROA, AARON;
KLOPSCH, RAINER;
HAAF-KLEINHUBBERT, CHRISTINA y
KUTZKI, OLAF

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 609 809 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

Alquiliden-1,3-dioxolano-2-ona polimerizable y su uso

La presente invención se refiere a monómeros polimerizables de alquiliden-1,3-dioxolano-2-ona, su producción y su uso para la producción de polímeros. La invención se refiere también a los homo y copolímeros obtenibles mediante

5 homo o copolimerización de monómeros de alquiliden-1,3-dioxolano-2-ona y su uso como componentes en composiciones de agentes aglutinantes 2K.

Los poliuretanos (PUR) encuentran uso en innumerables ámbitos, como por ejemplo la producción de espumas, lacas, recubrimientos y adhesivos. Al respecto, para todos los poliuretanos es común que son producidos mediante

10 poliadición de poliaminas o polioles sobre isocianatos polivalentes. Mediante elección inteligente de los componentes de poliamina o bien de polirol, puede al respecto modularse de manera focalizada el perfil de propiedades del poliuretano obtenido.

Ha probado ser desventajosa la elevada reactividad de los isocianatos polivalentes, la cual conduce a una elevada sensibilidad a la humedad, que es capitalizada para la producción de espumas, pero que sin embargo para otras aplicaciones, como por ejemplo recubrimientos, es indeseada. Concretamente, los isocianatos polivalentes pueden

15 ser almacenados por largo tiempo bajo condiciones anhidras, sin embargo la reacción con agua ocurre en el curado, de modo que es necesario un trabajo muy seco. Debido a la sensibilidad a la humedad, en particular los isocianatos aromáticos (MDI, TDI) tienden a presentar color. También son un problema las objeciones hacia algunos diisocianatos, relacionadas con la salud. Así, se sabe que los diisocianatos pueden desencadenar alergias por contacto con la piel o inhalación. Por esta razón se desarrollaron oligómeros de diisocianatos, que debido a su

20 baja volatilidad son de fácil manipulación. No obstante, existe básicamente una necesidad por alternativas para los poliisocianatos conocidos en el estado de la técnica.

Las alquiliden-1,3-dioxolano-2-onas, que a continuación se denominan también como exo-vinilencarbonatos, fueron descritas ocasionalmente en la literatura, por ejemplo en los documentos DE 1098953, DE 3433403, EP 837062, JP

25 2006137733, JP 2008222619, J. Org. Chem. 2007, 72, 647-649, Angew. Chem. 2009, 121, 4258-4261, Eur. J. Org. Chem. 2007, 2604-2607, Eur. J. Org. Chem. 2008, 2309-2312, Org. Lett. 2006, 8, 515-518. Las alquiliden-1,3-dioxolano-2-onas son propuestas aquí como elementos de síntesis para la producción de principios activos y sustancias que dan efecto.

El documento WO 2011/157671 describe el uso de alquiliden-1,3-dioxolano-2-onas junto con agentes de curado de amina, como aditivos en composiciones de resina de epóxido.

30 El documento WO 96/26224 describe la copolimerización de 4-vinil-1,3-dioxolano-2-onas con comonómeros etilénicamente insaturados. Los polímeros obtenidos al respecto exhiben grupos 1,3-dioxolano-2-ona y son usados junto con agentes de entrecruzamiento con grupo funcional amino, para la producción de recubrimientos.

A partir del documento US 2003/100687 se conocen 4-(met)acriloxialquil-1,3-dioxolano-2-onas, que forman polímeros con comonómeros etilénicamente insaturados hasta dar copolímeros, los cuales exhiben grupos 1,3-

35 doxolano-2-ona unidos mediante unidades alquiloxicarbonilo. Los polímeros reaccionan con compuestos de amina, mediante lo cual se obtienen polímeros injertos, que exhiben grupos uretano e hidroxilo. Los polímeros injertos son usados en agentes de recubrimiento.

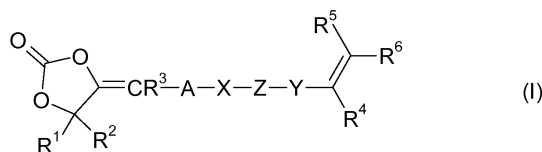
Sin embargo, la reactividad de los polímeros con grupos 1,3-dioxolano-2-ona conocidos a partir del estado de la técnica no es satisfactoria, en particular en la reacción con aminas. Aparte de ello, en la reacción de 1,3-dioxolano-

40 2-onas con por ejemplo aminas o alcoholes, se forman grupos hidroxilo, que puede probar ser desventajoso en diferentes aplicaciones.

Se ha encontrado de modo sorprendente que los compuestos de la fórmula I descritos en detalle a continuación, que exhiben un grupo alquiliden-1,3-dioxolano-2-ona y otro doble enlace etilénicamente insaturado, pueden ser

45 polimerizados por radicales preservando los grupos alquiliden-1,3-dioxolano-2-ona. Esto es sorprendente, puesto que ocasionalmente se describe en la literatura que los grupos metileno en metilen-1,3-dioxolano-2-onas forman polímeros bajo condiciones de formación de radicales, véase por ejemplo en Journal of Network Polymer, Japón 2005, 26, 132-137, Makromol. Chem., Rapid Commun. 1989, 10, 453-456.

En consecuencia, un primer aspecto de la invención se refiere a los compuestos definidos de la fórmula general I descritos posteriormente,



en la que

R^1 y R^2 representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , alcoxi- C_1-C_4 -alquilo- C_1-C_4 , cicloalquilo C_5-C_6 , fenilo o fenil alquilo- C_1-C_4 ;

- 5 R^3 representa hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_4 - alquilo- C_1-C_4 , cicloalquilo C_5-C_6 , fenilo o fenil alquilo- C_1-C_4 , en la que R^3 representa en particular hidrógeno;

R^4 representa hidrógeno, alquilo- C_1-C_4 , CH_2COOR^8 , fenilo o fenil alquilo- C_1-C_4 ;

R^5 y R^6 representan independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo- C_1-C_4 o uno de los radicales R^5 o R^6 puede representar también $COOR^8$ o CH_2COOR^8 ;

- 10 A representa un enlace químico o alcanodiilo C_1-C_4 , en el que A representa en particular alcanodiilo C_1-C_4 ;

X representa O o NR^7 ;

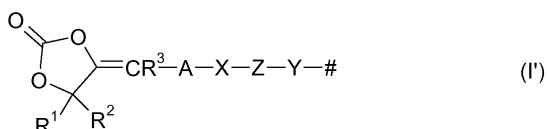
Z representa un enlace químico, PO_2 , SO_2 o $C=O$, en el que Z representa en particular $C=O$;

Y representa un enlace químico, CH_2 o $CHCH_3$, en el que Y representa en particular un enlace químico;

R^7 en tanto esté presente, representa alquilo C_1-C_6 ;

- 15 R^8 en tanto esté presente, representa hidrógeno o alquilo C_1-C_6 .

Los homo o copolímeros obtenidos en la homo- o copolimerización de los compuestos de la fórmula I exhiben por regla general varios grupos funcionales de la fórmula I', que están unidos a la columna vertebral del polímero constituida por átomos de carbono.



- 20 En la fórmula I', # representa la unión a la columna vertebral de polímero y R^1 , R^2 , R^3 , A, X, Z y Y exhiben los significados mencionados aquí y a continuación. Tales polímeros muestran una elevada reactividad frente a compuestos que exhiben los grupos funcionales F del conjunto de los grupos hidroxilo, grupos amino primarios y secundarios, grupos fosfino, grupos fosfonato y grupos mercaptano alifáticos, sin exhibir las desventajas asociadas con los isocianatos. Por ello son adecuados de manera particular como reemplazo de isocianatos polifuncionales en numerosas aplicaciones, en particular para agentes aglutinantes 2K. Por ello, son así mismo objetivo de la presente invención.

Aquí y a continuación, el prefijo " C_n-C_m -" usado para la definición de sustituyentes y compuestos químicos, establece el número de posibles átomos de C del sustituyente o bien el compuesto.

- 30 Si no se dan otras indicaciones, entonces en el marco de la presente invención son válidas las siguientes definiciones generales, para los compuestos usados en relación con los sustituyentes:

- 35 "Alquilo" representa un radical alquilo lineal o ramificado con por ejemplo 1 a 4 (alquilo C_1-C_4), 1 a 6 (alquilo C_1-C_6) o 1 a 20 átomos de carbono (alquilo C_1-C_{20}). Son ejemplos de alquilo C_1-C_4 metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo, isobutilo, tert.-butil (2-metilpropano-2-ilo). Son ejemplos de alquilo C_1-C_6 , aparte de los significados mencionados para alquilo C_1-C_4 , además n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropil y 1-etil-2-metilpropil. Son ejemplos de alquilo C_1-C_{20} aparte de los significados mencionados para alquilo C_1-C_6 , además heptilo, octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo y sus isómeros de constitución .

"Alcoxi C_1-C_4 -alquilo- C_1-C_4 " representa un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono unido a un átomo de oxígeno,

como por ejemplo metoxi, etoxi, n-propoxi, 1-metiletoxi (isopropoxi), n-butoxi, 1-metilpropoxi (sec.-butoxi), 2-metilpropoxi (isobutoxi) o 1,1-dimetiletoxi (tert.-butoxi), que está unido en forma de una unión éter mediante el oxígeno a un grupo alquilo como C₁-C₄ como se definió anteriormente. Son ejemplos metoximetilo, 2-metoxietilo, etoximetilo, 3-metoxipropilo, 3-etoxipropilo.

- 5 "Cicloalquilo C₅-C₆" representa un radical alquilo cíclico con 5 a 6 átomos de carbono. Son ejemplos ciclopentilo y ciclohexilo.

"Fenil-alquilo C₁-C₄" representa un grupo fenilo, que está unido a un grupo alquilo C₁-C₄ como se definió anteriormente. Son ejemplos bencilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutil.

- 10 "Alcanodiilo C₁-C₄" representa un grupo alcanodiilo con 1 a 4 átomos de carbono. Son ejemplos metanodiilo, 1,1-etanodiilo, 1,2-etanodiilo, 1-metil-1,1-etanodiilo, 1-metil-1,2-etanodiilo, 1,3-propanodiilo, 1,4-butanodiilo, 1,1-dimetil-1,2-etanodiil y 1,2-dimetil-1,2-etanodiil.

- 15 "Alcoxi C₁-C₈" representa un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono unido mediante un átomo de oxígeno. Son ejemplos metoxi, etoxi, n-propoxi, 1-metiletoxi (isopropoxi), n-butoxi, 1-metilpropoxi (sec.-butoxi), 2-metilpropoxi (isobutoxi), 1,1-dimetiletoxi (tert.-butoxi), n-pentoxi, 1-metilbutoxi, 2-metilbutoxi, 3-metilbutoxi, 1,1-dimetilpropoxi, 1,2-dimetilpropoxi, 2,2-dimetilpropoxi, 1-etilpropoxi, 2-etilpropoxi, n-hexoxi, 1-metilpentoxi, 2-metilpentoxi, 3-metilpentoxi, 4-metilpentoxi, 1-etilbutoxi, 2-etilbutoxi, 3-etilbutoxi, 1,2-dimetilbutoxi, 1,3-dimetilbutoxi, 2,3-dimetilbutoxi, 1-etil-2-metilpropoxi y 1-isopropilpropoxi.

"Alquil C₁-C₄-carbonilo" representa un radical alquilo C₁-C₄ como se definió anteriormente, unido mediante un grupo carbonilo, por ejemplo acetilo, propionilo, butirilo, pivaloilo, etc.

- 20 Respecto a las formas preferidas de realización de la invención, los radicales o R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, A, X, Z y Y en los compuestos de la fórmula I y los grupos de la fórmula I', exhiben independientemente uno de otro preferiblemente uno o varios o todos de los siguientes significados:

R¹ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₆, en particular representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄ y especialmente representa metilo o etilo;

- 25 R² representa hidrógeno o alquilo C₁-C₆, en particular representa alquilo C₁-C₄ y especialmente representa metilo o etilo;

R³ representa hidrógeno;

A representa alcanodiilo C₁-C₄, en particular representa metanodiilo, 1,2-etanodiil o 1,3-propanodiilo;

X representa O;

- 30 Z representa C=O;

Y representa un enlace químico;

R⁴ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄, en particular representa hidrógeno o metilo;

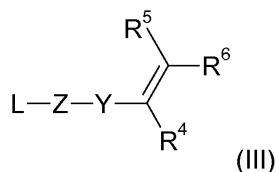
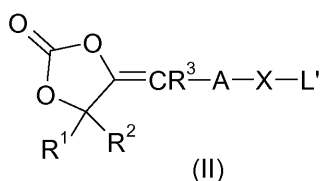
R⁵ representa hidrógeno;

R⁶ representa hidrógeno;

- 35 R⁷ en tanto esté presente, representa alquilo C₁-C₄;

R⁸ en tanto esté presente, representa alquilo C₁-C₄.

La producción de los compuestos de la fórmula I ocurre por regla general mediante el método ilustrado en detalle a continuación, el cual es así mismo objetivo de la presente invención. En este método reacciona un compuesto de la fórmula general II con un compuesto de la fórmula general III:



- 40 En la fórmula II, L' representa hidrógeno o un grupo protector hidroxilo o amino, por ejemplo un grupo alquilo C₁-C₄

carbonilo. Las variables A, X, R¹, R² y R³ exhiben los significados mencionados anteriormente, en particular los significados mencionados como preferidos.

En la fórmula III, L representa un grupo saliente nucleofílico que puede ser reemplazado, por ejemplo halógeno, OH o alcoxi C₁-C₈. Las variables Y, Z, R⁴, R⁵ y R⁶ exhiben los significados mencionados anteriormente, en particular los significados mencionados como preferidos.

La reacción de los compuestos de las fórmulas II y III puede ser ejecutada de manera análoga a métodos conocidos de sustitución nucleofílica. En tanto L' represente un grupo protector hidroxilo o amino, por regla general se elimina este grupo protector antes de la reacción del compuesto II con el compuesto III, o se eligen condiciones de reacción bajo las cuales se escinden los grupos protectores, de modo que el verdadero reactivo es el compuesto de la fórmula II, en la que L' representa hidrógeno.

Según una forma preferida de realización de la invención, en la fórmula III las variables Z representan C=O y L representa OH o alcoxi C₁-C₈. En este caso la reacción del compuesto III con el compuesto II, ocurre dado el caso después de la eliminación del grupo protector hidroxilo o amino, en el sentido de una reacción de formación de amida o esterificación o bien transesterificación.

En particular la esterificación o bien transesterificación son adecuadas para la producción de compuestos de la fórmula I, en la que Z representa C=O y X representa O, A representa alcanodilo C₁-C₄, R⁴ significa hidrógeno o alquilo C₁-C₄, especialmente hidrógeno o metilo, y R₅ y R₆ representan hidrógeno. En este caso, los reactivos preferidos de la fórmula II son elegidos de entre los ésteres de alquilo C₁-C₈ del ácido acrílico y del ácido metacrílico, en lo sucesivo alquil C₁-C₈- ésteres de ácido (met) acrílico, por ejemplo metil-, -etil-, -n-butil- y -2-etilhexil ésteres de ácido (met)acrílico y de modo muy particularmente preferido alquil C₁-C₄ ésteres de ácido (met)acrílico, por ejemplo metil-, -etil- y -n-butil ésteres de ácido (met)acrílico.

Según una forma de realización de la invención preferida de modo particular, en la fórmula I las variables L representan OH o alcoxi C₁-C₈, Z representa C=O y en la fórmula I X representa O y la reacción del compuesto II con el compuesto III es realizada bajo las condiciones de una esterificación o transesterificación. En una modificación especial de esta forma de realización, L' en la fórmula II representa hidrógeno o un grupo alquil C₁-C₄-carbonilo, en especial un grupo acetilo.

En una forma preferida de realización del método de acuerdo con la invención, la producción de los compuestos de la fórmula I ocurre por esterificación o bien transesterificación bajo catálisis enzimática.

La esterificación o bien transesterificación catalizada por enzimas puede ser ejecutada de manera análoga a los métodos descritos en Biotechnol. Lett. 1990, 12, 825-830, Biotechnol. Lett. 1994, 16, 241-246, US 5240835, WO 2004/05088 o DE 102009003035, sobre los cuales se hace aquí referencia en toda su extensión.

Para la esterificación o bien transesterificación catalizada por enzimas, las enzimas (E) utilizables son elegidas por ejemplo de entre hidrolasas, esterasas (E.C. 3.1.-.-), lipasas (E.C. 3.1.1.3), glicosilasas (E.C. 3.2.-.-) y proteasas (E.C. 3.4.-.-) en forma libre o inmovilizadas por vía química o física sobre un soporte, preferiblemente lipasas, esterasas o proteasas. Se prefieren de modo particular Novozym® 435 de la compañía Novozymes (lipasa de Candida antarctica B) o lipasa de Aspergillus sp., Aspergillus niger sp., Mucor sp., Penicilium cyclopium sp., Geotricum candidum sp., Rhizopus javanicus, Burholderia sp., Candida sp., Pseudomonas sp. o páncreas porcino, se prefieren de modo muy particular lipasas de Candida antarctica B o de Burholderia sp.

El contenido de enzima en el medio de reacción está por regla general en el intervalo de aproximadamente 0,1 a 10 % en peso, referido a la suma de los reactivos usados de las fórmulas II y III.

La producción de los compuestos de la fórmula I puede ocurrir también por esterificación o transesterificación convencional, bajo las condiciones de reacción comunes para ello de una esterificación por catálisis ácida o una transesterificación con catálisis ácida o básica.

Como catalizadores ácidos para una esterificación catalizada por ácido son adecuados sobre todo ácidos con protones, por ejemplo ácido sulfúrico, hidrogenosulfato de sodio, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, dihidrogenofosfato monosódico, hidrogenofosfato disódico, ácido pirofosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, ácido metanosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido p-toluensulfónico así como sus mezclas. Son adecuados también los ácidos Lewis como por ejemplo compuestos de Ti y Sn. Además son adecuadas las resinas ácidas de intercambio iónico, por ejemplo resinas de intercambio iónico sulfonadas o carboxiladas, en cada caso en su forma ácida.

Como catalizadores básicos para una transesterificación son adecuados los hidróxidos y/o alcoholatos metálicos, en particular de metales de los grupos 1º, 2º y 3. del sistema periódico, por ejemplo hidróxido de metales alcalinos como NaOH o KOH así como alcanolatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, en particular los

correspondientes metanolatos o etanolatos como metanolato de sodio o de potasio o etanolato de sodio o potasio. Además son adecuadas resinas de intercambio iónico.

Los catalizadores ácidos o básicos son usados por regla general en una concentración de 0,0001 % en peso a 20 % en peso, preferiblemente 0,001 % en peso a 10 % en peso, referidos a la mezcla total de reacción.

- 5 La reacción de esterificación o bien transesterificación de II con III puede ser configurada por ejemplo como método de lote. Para ello, por regla general se añaden en un recipiente de reacción los compuestos de las fórmulas II y III y se hacen reaccionar bajo adición del catalizador o bien la enzima. De modo alternativo puede configurarse la reacción de esterificación o bien transesterificación como método de semilote. Para ello puede por ejemplo colocarse previamente uno de los reactivos, por ejemplo el compuesto II o compuesto III, así como el catalizador o bien la enzima y suministrar los otros reactivos en el curso de la reacción. Además, puede producirse el compuesto de la fórmula I mediante reacción continua del compuesto II con el compuesto III. Para ello, se alimentan por ejemplo los compuestos II y III de manera continua a una zona de reacción, la cual contiene el catalizador, y se retira continuamente el compuesto de la fórmula I de la zona de reacción, dado el caso junto con los productos de acoplamiento formados en la reacción, por ejemplo alcohol o ésteres. Dado el caso se suministra el catalizador o bien la enzima así mismo a la zona de reacción. Tanto en la reacción en semilote, como también en la reacción continua, pueden conducirse los reactivos, es decir los compuestos de las fórmulas II y III, preferiblemente en fase líquida, a través de una zona de reacción, la cual contiene como fase estacionaria el catalizador o bien la enzima.

- El tiempo de reacción depende, entre otros de la temperatura, de la cantidad empleada y actividad del catalizador ácido, básico o enzima y del rendimiento estipulado, así como de la estructura del compuesto II. Preferiblemente se ajusta el tiempo de reacción de modo que el rendimiento del compuesto II es de al menos 70 %, preferiblemente al menos 80 %, preferido de modo particular al menos 90 %, de modo muy particularmente preferido al menos 95 % y en particular al menos 97 %. Por regla general para ello son suficientes 1 a 48 horas, preferiblemente 1 a 12 horas y preferido de modo particular 1 a 6 horas.

- La esterificación o bien transesterificación catalizada por enzimas o de modo convencional ocurre en general a temperaturas en el intervalo de 0 a 100 °C, preferiblemente 20 a 80 °C y preferido de modo particular 20 a 70 °C.

- La relación molar del compuesto II al compuesto III puede variar en un amplio intervalo. Preferiblemente se usa el compuesto III en exceso respecto a la estequiometría de la reacción. En general la relación molar del compuesto II al compuesto III está en el intervalo de 1 : 100 a 1 : 1, preferiblemente 1 : 50 a 1 : 1, preferido de modo particular 1 : 20 a 1 : 1. Preferiblemente el compuesto de la fórmula III está presente en exceso, de modo que puede ser separado por destilación junto con el producto de acoplamiento que se libera, por regla general un alcohol o el producto de acoplamiento de éster formado por una transesterificación (cuando X-L' en la fórmula II representa alquilcarbonilo y Y-L en la fórmula III representa alcóxicarbonilo), bajo presión reducida, por ejemplo como azeótropo. Adicionalmente de modo alternativo, el agua o bien el alcohol o bien el éster liberados pueden ser unidos por ejemplo por medio de tamices moleculares. De este modo se desplaza el equilibrio de reacción a favor compuesto de la fórmula I.

- La esterificación o bien transesterificación catalizadas enzimáticamente, así como por catálisis convencional pueden ser ejecutadas en solventes orgánicos o sus mezclas o sin adición de solventes. Por regla general las cargas son ampliamente anhidras (es decir por debajo de 10 % en volumen, preferiblemente por debajo de 5 % en volumen, preferido de modo particular por debajo de 1 % en volumen, de contenido de agua).

- La fracción de solvente orgánico en la mezcla de reacción puede estar por ejemplo en 0,1 a 50 % en peso y está, en tanto se use un solvente, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 30 % en peso o en el intervalo de 1 a 10 % en peso. Preferiblemente no se añade o se añade menos de 1 % en peso de solvente orgánico a la esterificación o transesterificación de catálisis enzimática o convencional.

- La producción del compuesto I puede ser ejecutada en presencia de al menos un inhibidor de polimerización. Como inhibidores de polimerización pueden usarse por ejemplo 4-metoxifenol (MeHQ), hidroquinona, 2,5-di-tert.-butilhidroquinona, 2,6-di-tert.-butil-p-cresol, compuestos nitrosos como isoacrilnitrato, nitrosodifenilamina, N-nitrosociclohexilhidroxilamina, azul de metileno, fenotiazina o difenilamina. Preferiblemente como inhibidor de polimerización se usa 4-metoxifenol (MeHQ).

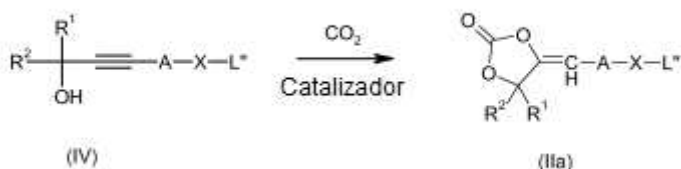
- Los inhibidores de polimerización son usados en general, respecto a la cantidad de los compuestos de la fórmula III, de 1 a 10000 ppm, preferiblemente de 10 a 5000 ppm, preferido de modo particular de 30 a 2500 ppm y en particular de 50 a 1500 ppm.

Los compuestos de la fórmula III son conocidos y por regla general obtenibles comercialmente.

La producción de los compuestos de la fórmula II puede ocurrir de manera análoga a métodos conocidos para la producción de alquiliden-1,3-dioxolano-2-onas, como se describen por ejemplo en el estado de la técnica citado

inicialmente. Pueden producirse compuestos preferidos de la fórmula II, en la que R³ representa hidrógeno, por ejemplo mediante reacción del compuesto de la fórmula IV con CO₂, preferiblemente usando catalizador (véase esquema 1):

Esquema 1. Producción de compuestos de la fórmula IIa



5

En el esquema 1, R¹, R², A y X tienen los significados previamente mencionados. L" representa un grupo protector alcohol o amino y en particular representa alquilcarbonilo C₁-C₄, en especial acetilo. X representa en particular oxígeno. A representa en particular alcanodiilo C₁-C₄.

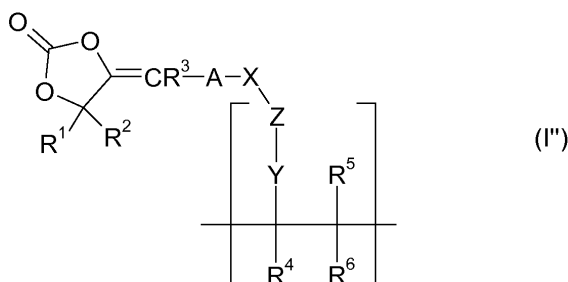
- 10 Como catalizadores entran en consideración básicamente catalizadores de metales de transición, que como metal activo contienen por ejemplo plata, cobre, oro, paladio o platino, por ejemplo sales de plata como acetato de plata, carbonato de plata, sales de cobre (II) como acetato de cobre o halogenuros de cobre (I) como CuI, CuBr, CuCl, además catalizadores de paladio (0), en los que pueden usarse los compuestos de metales de transición
- 15 mencionados previamente, dado el caso en combinación con una amina orgánica, por ejemplo una tri-alquil C₁-C₆-amina como trietilamina o una base de amidina como 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN) o 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), o con una fosfina orgánica, por ejemplo trialquifosfineno o triarilfosfineno como tributilfosfina y trifenilfosfina, o en combinación con una mezcla de una de las fosfinas previamente mencionadas con una sal de amonio, como por ejemplo halogenuros de trialquil-C₁-C₆ amonio o halogenuros de tetra alquil-C₁-C₆-amonio. Como catalizadores entran en consideración además fosfinas orgánicas, por ejemplo
- 20 trialquifosfinas o triarilfosfinas como tributilfosfina o trifenilfosfina, así como carbenos con impedimento estérico, por ejemplo compuestos de 2,3-dihidroimidazol-2-ilideno sustituidos en 1,3 como 1,3-diisopropil-2,3-dihidro-4,5-imidazol-2-ilideno o sus productos de adición de CO₂, así como combinaciones de ellos con las fosfinas previamente mencionadas. La reacción puede ser ejecutada en ausencia de presión o preferiblemente bajo presión elevada, por ejemplo a 50 a 500 bar, o en CO₂ supercrítico. Respecto a las condiciones de reacción, se remite a la
- 25 literatura mencionada anteriormente.

En lugar de CO₂ puede usarse también un anhídrido carbónico como por ejemplo anhídrido bis-(tert.-butil)dicarbónico (Boc₂O). En este caso, la reacción ocurre comúnmente en dos etapas, en la que en la primera etapa el compuesto IV reacciona con un éster del anhídrido biscarbónico, por ejemplo con Boc₂O, en presencia de una base, por ejemplo hidruro de sodio, y se forma un ciclo con el éster obtenido al respecto, en presencia de un

30 catalizador de metal de transición, por ejemplo un catalizador que tiene oro. Por ejemplo en Org. Lett. 2006, 8, 515-518 se describe un procedimiento así, sobre lo cual se hace aquí referencia.

Son objetivo de la invención también polímeros, que contienen en forma de copolímero por lo menos un compuesto de la fórmula I. Tales polímeros son obtenibles típicamente mediante homo- o copolimerización de monómeros M etilénicamente insaturados, en la que los monómeros M etilénicamente insaturados comprenden por lo menos un

35 monómero de la fórmula general I (monómero a) y dado el caso uno o varios comonómeros etilénicamente insaturados. Tales polímeros exhiben una columna vertebral de polímero constituida de átomos de carbono, a la cual están unidos por regla general por lo menos dos grupos de la fórmula general I', por ejemplo 2 a 1000 grupos de la fórmula I'. En consecuencia, un polímero así exhibe por lo menos dos unidades de repetición de la fórmula I":



- 40 La proporción de los compuestos de la fórmula general I es preferiblemente de por lo menos 10 % en peso, en

particular por lo menos 15 % en peso y en especial por lo menos 20 % en peso, referida a la cantidad total de los monómeros M que van a ser polimerizados, y puede ser hasta 100 % en peso. De acuerdo con ello, la fracción de unidades de repetición de la fórmula general I" es preferiblemente por lo menos 10 % en peso, en particular por lo menos 15 % en peso y en especial por lo menos 20 % en peso, referida a la cantidad total de las unidades de repetición presentes en el polímero, y puede ser hasta 100 % en peso.

Una primera forma de realización de la invención se refiere a homopolímeros de un compuesto de la fórmula I, es decir los polímeros están, excepto por sus grupos terminales, construidos exclusivamente por una unidad determinada de repetición de la fórmula general I".

Una segunda forma de realización de la invención se refiere a copolímeros de por lo menos dos compuestos de la fórmula I diferentes uno de otro, es decir los polímeros están, excepto por sus grupos terminales, constituidos exclusivamente de dos o más unidades de repetición, diferentes una de otra, de la fórmula general I".

Una tercera forma de realización de la invención se refiere a copolímeros, que están construidos de por lo menos un compuesto de la fórmula I con por lo menos uno, por ejemplo 1, 2 o 3, comonómeros etilénicamente insaturados diferentes de él, es decir compuestos que no exhiben grupos de la fórmula I'. Tales copolímeros de acuerdo con la invención exhiben, aparte de unidades de repetición de la fórmula I", también unidades de repetición que se derivan del comonómero polimerizado.

Son comonómeros adecuados sobre todo comonómeros monoetilénicamente insaturados, pero también compuestos dietilénicamente insaturados conjugados. En lo sucesivo estos serán denominados también como comonómeros b. Entre los comonómeros b se cuentan por ejemplo:

b1 ácidos mono C₃-C₈- y di C₄-C₈ carboxílicos monoetilénicamente insaturados como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido vinilacético, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido maleico y ácido itacónico;

b2 amidas de ácidos mono C₃-C₈- y di C₄-C₈ carboxílicos monoetilénicamente insaturados como acrilamida, metacrilamida, fumaramida y maleinimida;

b3 anhídridos de ácidos di C₄-C₈ carboxílicos monoetilénicamente insaturados como anhídrido maleico;

b4 hidroxialquil C₂-C₄ ésteres de ácidos mono C₃-C₈- y di C₄-C₈ carboxílicos monoetilénicamente insaturados como 2-hidroxietilacrilato, 2-hidroxipropilacrilato, 3-hidroxipropilacrilato, 2-hidroxibutilacrilato, 4-hidroxibutilacrilato, 2-hidroxietilmetacrilato, 2-hidroxipropilmetacrilato, 3-hidroxipropilmetacrilato, 2-hidroxibutilmetacrilato, 4-hidroxibutilmetacrilato;

b5 ácidos sulfónicos monoetilénicamente insaturados y sus sales, por ejemplo ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido estirenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido 2-acrilamidoetanosulfónico, 2-metacrilamidoetanosulfónico, ácido 2-acriloxietanosulfónico, ácido 2-metacriloxietanosulfónico, ácido 3-acriloxipropanosulfónico y ácido 2-metacriloxipropanosulfónico;

b6 nitrilos monoetilénicamente insaturados con 3 a 5 átomos de C como acrilonitrilo y metacrilonitrilo;

b7 N-vinilheterociclos como N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilimidazol;

b8 compuestos monoetilénicamente insaturados con por lo menos un grupo óxido de poli-alquilen C₂-C₄, por ejemplo vinil- y aliléteres de poli-alquilen C₂-C₄-glicoles o alquil C₁-C₁₀-poli-lquilen C₂-C₄-glicoles, ésteres de ácidos mono y dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con 3 a 8 átomos de C con poli-alquilen C₂-C₄-glicoles o alquil C₁-C₁₀-poli- alquilen C₂-C₄-glicoles;

b9 hidrocarburos vinilaromáticos como estireno, α-metilestireno y los isómeros de viniltolueno;

b10 ésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados con alcoholes C₁-C₂₀, cicloalcoholes C₅-C₈-, fenil- C₁-C₄-alcoholes o fenoxi- C₁-C₄-alcoholes, por ejemplo ésteres del ácido acrílico con C₁-C₂₀-alcoholes como acrilato de metilo, etilacrilato, n-butilacrilato, 2-butilacrilato, isobutilacrilato, tert.-butilacrilato, 2-etilhexilacrilato, decilacrilato, laurilacrilato y estearilacrilato, ésteres der ácido acrílico con C₅-C₁₀-cicloalcoholes como ciclohexilacrilato, ésteres del ácido acrílico con fenil- C₁-C₄-alcoholes como bencilacrilato, 2-feniletilacrilato y 1-feniletilacrilato, ésteres del ácido acrílico con fenoxi- C₁-C₄-alcoholes como 2-fenoxietilacrilato, ésteres del ácido metacrílico con C₁-C₂₀-alcoholes, preferiblemente C₁-C₁₀-alcoholes, como metilmetacrilato, etilmetacrilato, n-butilmetacrilato, 2-butilmetacrilato, isobutilmetacrilato, tert.-butilmetacrilato, 2-etilhexilmetacrilato, decilmetacrilato, laurilmetacrilato y estearilmetacrilato, ésteres del ácido metacrílico con C₅-C₁₀-cicloalcoholes como ciclohexilmetacrilato, ésteres del ácido metacrílico con fenil- C₁-C₄-alcoholes como bencilmetacrilato, 2-feniletilmetacrilato y 1-feniletilmetacrilato y ésteres der ácido metacrílico con fenoxi- C₁-C₄-alcoholes como 2-

fenoxietilmetacrilato;

b11 diésteres de ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados con C₁-C₂₀-alcoholes, C₅-C₈-cicloalcoholes, fenil-C₁-C₄-alcoholes o fenoxi-C₁-C₄-alcoholes;

5 b12 C₁-C₂₀-alquilamidas y di-C₁-C₂₀-alquilamidas de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados, en particular de C₁-C₂₀-alquilamidas y di-C₁-C₂₀-alquilamidas del ácido acrílico y del ácido metacrílico, por ejemplo etilacrilamida, dimetilacrilamida, dietilacrilamida, n-propilacrilamida, n-butilacrilamida, laurilacrilamida, estearilacrilamida, etilmetacrilamida, dimetilmetacrilamida, dietilmetacrilamida, n-propilmetacrilamida, n-butilmetacrilamida, laurilmetacrilamida, estearilmetacrilamida;

10 b13 vinilésteres de ácidos carboxílicos alifáticos con 1 a 20 átomos de C, por ejemplo vinilacetato, vinilpropionato, vinilbutirato, vinilhexanoato, vinillaurato y vinilestearato;

b14 olefinas C₄-C₁₀ dietilénicamente insaturados conjugadas como butadieno e isopreno;

b15 olefinas C₂-C₂₀ como etileno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, 1-hexeno, 1-octeno, diisobuteno y 1-deceno;

15 b16 olefinas C₂-C₂₀ sustituidas con halógeno como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, bromuro de vinilo, fluoreteno, 1,1-difluoreteno y tetrafluoreteno;

20 b17 monómeros monoetilénicamente insaturados, que exhiben uno o dos grupos epóxido, como mono- y diésteres de ácidos mono o dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados, en particular mono- y diésteres de C₃-C₁₀-epoxialcoholes, por ejemplo mono- o diglicidilésteres de ácidos mono C₃-C₈- o dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados como glicidilacrilato y glicidilmetacrilato, o éteres monoetilénicamente insaturados de C₃-C₁₀-epoxialcoholes, en particular alil- o metaliléteres, por ejemplo alilglicidiléter y metalilglicidiléter;

b18 monómeros monoetilénicamente insaturados, que exhiben por lo menos un grupo carbonato, en particular un grupo carbonato cíclico, por ejemplo un grupo 1,3-dioxolano-2-ona o grupo 4-metil-1,3-dioxolano-2-ona, por ejemplo propilencarbonato-acrilato ([1,3-dioxolano-2-on-4-il]acrilato de metilo) o propilencarbonatometacrilato ([1,3-dioxolano-2-on-4-il]metilmetacrilato);

25 b19 ésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados o ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados con C₈-C₂₄-alquenoles o C₈-C₂₄-alcanodienoles, en particular los ésteres del ácido acrílico o el ácido metacrílico, como por ejemplo oleilacrilato, oleilmetacrilato, linolilacrilato o linolilmetacrilato.

30 Son comonómeros b preferidos los monómeros de los grupos b1, b2, b4, b5, b6, b8, b9, b10, b12 y b13, en particular los monómeros de los grupos b9 como preferiblemente hidrocarburos vinilaromáticos, en especial estireno, y b10, preferiblemente ésteres del ácido acrílico o ácido metacrílico con alcoholes C₁-C₂₀, así como combinaciones de los monómeros b1, b2, b4, b5, b6, b8, b9, b10, b12 y b13, en particular b9 y/o b10, con uno o varios monómeros de los grupos b17, b18 o b19.

35 En tanto los monómeros de la fórmula I formen copolímeros, los comonómeros son preferiblemente uno o varios comonómeros, que son elegidos de entre los monómeros de los grupos b9 y b10, como preferiblemente hidrocarburos vinilaromáticos, en especial estireno, y ésteres del ácido acrílico o ácido metacrílico con alcoholes C₁-C₂₀, como n-butilacrilato, 2-etilhexilacrilato, acrilato de metilo y metilmetacrilato.

40 En tanto el polímero de acuerdo con la invención contenga copolimerizado por lo menos un comonómero b, preferiblemente un comonómero de los grupos b9 y b10, los monómeros M que van a ser polimerizados comprenden por regla general 1 a 99 % en peso, en particular 5 a 95 % en peso y en especial 10 a 90 % en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula I y 1 a 99 % en peso, en particular 5 a 95 % en peso y en especial 10 a 90 % en peso por lo menos un comonómero b, preferiblemente monoetilénicamente insaturado, en los que los datos en % en peso están referidos a la cantidad total de los monómeros M. En consecuencia, las unidades de repetición de la fórmula I^o totalizan 1 a 99 % en peso, en particular 5 a 95 % en peso y en especial 10 a 90 % en peso y las unidades de repetición derivadas de los comonómeros b totalizan 1 a 99 % en peso, en particular 5 a 95 % en peso y en especial 10 a 90 % en peso, referidas al peso total de todas las unidades de repetición.

50 En tanto los monómeros de la fórmula I formen copolímeros con un monómero del grupo b9, como un hidrocarburo vinilaromático como por ejemplo estireno, y un comonómero del grupo b10, como un éster del ácido acrílico o ácido metacrílico forme copolímeros con un alcohol C₁-C₂₀ como por ejemplo acrilato de metilo, metilmetacrilato, n-butilacrilato o 2-etilhexilacrilato, se utilizan los monómeros del grupo b9 que van a ser polimerizados, por regla general en una cantidad de 10 a 80 % en peso, en particular 20 a 60 % en peso, y los monómeros del grupo b10 que van a ser polimerizados en una cantidad de 10 a 80 % en peso, en particular 20 a 60 % en peso, en las que los datos en % en peso están referidos a la cantidad total de los monómeros M. Los monómeros de la fórmula I

totalizan entonces preferiblemente 10 a 80 % en peso, en particular 20 a 60 % en peso, referido a la cantidad total de los monómeros M. En particular se usan entonces los comonómeros de los grupos b9 y b10 en la relación de comonómeros del grupo b9 a comonómeros del grupo b10 de 10 : 1 a 1 : 10, en particular 5 : 1 a 1 : 5.

5 En tanto los monómeros de la fórmula I formen copolímeros con comonómeros del grupo b10, como un éster del ácido acrílico o del ácido metacrílico con un alcohol C₁-C₂₀ como por ejemplo acrilato de metilo, metilmetacrilato, n-butilacrilato o 2-etilhexilacrilato, por regla general se usan los monómeros del grupo b10 que van a ser polimerizados, en una cantidad de 10 a 95 % en peso, preferiblemente 20 a 90 % en peso y los monómeros de la fórmula I en una cantidad de 5 a 90 % en peso, preferiblemente 10 a 80 % en peso, referida a la cantidad total de los monómeros M.

10 En una forma preferida de realización, los comonómeros b comprenden por lo menos 60 % en peso, preferiblemente por lo menos 80 % en peso, en particular por lo menos 90 % en peso, referido a la cantidad total de los comonómeros b, de por lo menos un monómero hidrófobo que exhibe una solubilidad en agua no mayor a 80 g/L a 25 °C. Son ejemplos de monómeros b hidrófobos los comonómeros de los grupos b9 a b16 y bajo ellos preferiblemente los comonómeros de los grupos b9, b10, b12, b13 y b14.

15 En otra forma de realización, los comonómero b comprenden 60 a 99,99 % en peso, preferiblemente 80 a 99,95 % en peso, en particular 90 a 99,9 % en peso, referido a la cantidad total de los comonómeros b, de por lo menos un monómero hidrófobo que exhibe una solubilidad en agua no mayor a 80 g/L a 25 °C y 0,01 a 40 % en peso, en particular 0,05 a 20 % en peso o 0,1 a 10 % en peso, referido a la cantidad total de los comonómeros b, de por lo menos un monómero hidrofílico que exhibe una solubilidad en agua mayor a 80 g/L a 25 °C. Son ejemplos de
20 monómeros b hidrófobos los comonómero de los grupos b9 a b17 y b19 y dentro de ellos preferiblemente los comonómeros de los grupos b9, b10, b12, b13 y b14. Son ejemplos de monómeros b hidrofílicos los comonómero de los grupos b1 a b8 y b18 y dentro de ellos preferiblemente los comonómeros de los grupos b1, b2, b4, b5, b6 y b8.

25 Además, puede ser conveniente que los monómeros M, aparte de los monómeros de la fórmula I y dado el caso el o bien los comonómero(s) b comprendan uno o varios monómeros polietilénicamente insaturados con por ejemplo 2, 3 o 4 dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados, que a continuación serán denominados también como monómeros c. son ejemplos de monómeros c los diésteres y triésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, en particular die bis- y trisacrilatos de dioles o polioles con 3 o más grupos OH, por ejemplo los
30 bisacrilatos y los bismetacrilatos de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, neopentilglicol o polietilenglicoles. Tales monómeros c son usados, en tanto se desee, por regla general en una cantidad de 0,01 a 10 % en peso, referida a la cantidad total de los monómeros M que van a ser polimerizados.

Los polímeros de acuerdo con la invención exhiben por regla general un promedio aritmético de peso molecular en el intervalo de 1000 a 10⁶ g/mol, en particular en el intervalo de 1200 a 10⁵ g/mol. El promedio ponderado de peso molecular de los polímeros de acuerdo con la invención está frecuentemente en el intervalo de 1200 a 5x10⁶ g/mol,
35 en particular en el intervalo de 2000 a 2x10⁶ g/mol.

La polimerización de los monómeros M puede ser ejecutada según métodos comunes de polimerización por radicales. Entre ellos se cuentan polimerización en solución y por precipitación, polimerización en suspensión y polimerización en emulsión, incluyendo una polimerización en mini emulsión.

40 En una forma preferida de realización de la invención, el método de polimerización ocurre en un agente de solución o diluyente no acuoso como medio de polimerización. En otras palabras, la polimerización es ejecutada en un agente de solución o diluyente en el sentido de una polimerización en solución o por precipitación, el cual no contiene agua o contiene sólo pequeñas cantidades de agua. Referida al volumen total de la mezcla de polimerización, la cantidad de agua frecuentemente es no mayor a 2 % en peso, en particular no mayor a 1 % en peso y en especial no mayor a 0,5 % en peso. Típicamente, la cantidad de agua, referida al monómero, está en no
45 más de 10 % en peso, frecuentemente no más de 5 % en peso, en particular no más de 2 % en peso y en especial no más de 1 % en peso.

Son agentes de solución o diluyentes adecuados en particular aquellos en los cuales son solubles los monómeros M que van a ser polimerizados. Puede realizarse también la polimerización en solventes orgánicos, en los cuales no son solubles los monómeros que van a ser polimerizados. La polimerización ocurre entonces como una
50 polimerización de emulsión aceite en aceite o en suspensión, en la que dependiendo de la relación de cantidades de monómeros y solvente orgánico, los monómeros forman la fase coherente o preferiblemente la fase dispersa.

Los solventes adecuados comprenden en particular solventes apróticos. Entre ellos se cuentan hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos e hidrocarburos halogenados como n-hexano, n-heptano, ciclohexano, diclorometano, 1,2-dicloroetano, hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos aromáticos halogenados como benceno, tolueno, xilenos,
55 clorobenceno, diclorobencenos, anhídridos de ácidos carboxílicos alifáticos, no polimerizables como anhídrido

acético, alquil C₁-C₆ ésteres y cicloalquil C₅-C₆ ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos con 1 a 4 átomos de C como metilacetato, etilacetato, propilacetato, n-butilacetato, metilbutirato, etilbutirato, propilbutirato, metilpropionato, etilpropionato, propilpropionato, etilformiato, butilformiato, ciclohexilacetato y similares, alcoxi C₁-C₄-alquil-C₂-C₄-alcanoatos como 1-metoxi-2-propilacetato o 2-metoxietilacetato, N,N-di-alquil C₁-C₄-amidas de ácidos carboxílicos C₁-C₄ alifáticos como N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N- alquil C₁-C₄-lactamas como N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, di-alquil C₁-C₄-sulfóxidos como dimetilsulfóxido, cetonas alicíclicas y cíclicas con 3 a 8 átomos de C como metiletilcetona, acetona y ciclohexanona, di-alquil C₁-C₄-éteres y éteres alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos como dietiléter, metil-tert.-butiléter, dioxano, tetrahidrofurano, monoglima y anisol, además carbonatos cíclicos y acíclicos saturados con preferiblemente 3 a 8 átomos de C como etilencarbonato (1,3-dioxolano-2-ona) y propilencarbonato, dialquil C₁-C₄-carbonatos como dimetilcarbonato, dietilcarbonato, dipropilcarbonato, dibutilcarbonato así como mezclas de los solventes apróticos previamente mencionados. Además, son solventes adecuados para la polimerización los solventes próticos y sus mezclas con uno o varios solventes apróticos. Entre ellos se cuentan sobre todo alcoholes alifáticos como alquilen C₂-C₄-glicolmono-alquil C₁-C₄-éter como 1-metoxi-2-propanol, alquil C₁-C₄- alquilen- C₂-C₄-glicolmono- alquil C₁-C₄-éteres como 1-metoxi-2-metil-2-propanol, alcanoles C₁-C₁₀ como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, 2-butanol, isobutanol, tert.-butanol, amilalcohol, isoamilalcohol así como mezclas de los solventes próticos previamente mencionados.

Son solventes preferidos los alquil C₁-C₆ ésteres de ácidos monocarboxílicos C₁-C₄ alifáticos como n-butilacetato, alquilen C₂-C₄-glicolmono-alquil C₁-C₄-éteres como 1-metoxi-2-propanol, alquil C₁-C₄-alquilen- C₂-C₄-glicolmono-alquilo C₁-C₄-éteres como 1-metoxi-2-metil-2-propanol, dialquil C₁-C₄-carbonatos como dimetilcarbonato, dietilcarbonato, dipropilcarbonato, dibutilcarbonato, carbonatos cíclicos como etilencarbonato y propilencarbonato, éteres como glima y anisol.

En el caso de la polimerización por precipitación, es un solvente o agente diluyente orgánico, en el cual es insoluble el copolímero. En el caso de la polimerización en solución, es típicamente un solvente orgánico, en el cual es soluble el copolímero.

Por regla general, se mide el solvente orgánico de modo que la cantidad de monómeros M que van a ser polimerizados, referida a la cantidad total de monómeros M más solvente, está en el intervalo de 10 a 65 % en peso, en particular en el intervalo de 20 a 60 % en peso. De acuerdo con ello, para una polimerización en solución se obtienen soluciones de polímero con contenidos de sólidos en el intervalo de 10 a 90 % en peso y en particular 20 a 80 % en peso.

La polimerización de los monómeros M puede ocurrir según métodos comunes a la homo o copolimerización por radicales. Por regla general para ello se realiza la polimerización de monómeros M bajo condiciones de reacción, en las que se forman radicales.

La formación de los radicales ocurre por regla general mediante uso de un denominado iniciador de polimerización, es decir un compuesto que en la descomposición, la cual puede ser desencadenada por vía química, térmica o fotoquímica, forma radicales.

Entre los iniciadores adecuados de polimerización se cuentan compuestos azo orgánicos, peróxidos e hidroperóxidos, peróxidos inorgánicos y los denominados iniciadores redox. Entre los compuestos orgánicos de peróxido se cuentan por ejemplo tert.-butilperoxi-2-etilhexanoato, tert.-butilperoxipivalato, acetilperóxido, benzoilperóxido, laurilperóxido, tert.-butilperoxiisobutirato, caproilperóxido. Entre los hidroperóxidos se cuentan, aparte de peróxido de hidrógeno, también hidroperóxidos orgánicos como hidroperóxido de cumeno, tert.-butilhidroperóxido, tert.-amilhidroperóxido y similares. Entre los compuestos azo se cuentan por ejemplo 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis[2-metil-n-(2-hidroxietil)propionamida], 1,1'-azobis(1-ciclohexancarbonitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiroamidina) 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiroamidina), 2,2'-azo-bis(2-metilpropionamidina), N-(3-hidroxi-1,1-bis-hidroximetilpropil)-2-[1-(3-hidroxi-1,1-bis-hidroximetil-propilcarbamoil)-1-metiletilazo]-2-metil-propionamida así como N-(1-Etil-3-hidroxipropil)-2-[1-(1-etil-3-hidroxipropilcarbamoil)-1-metiletilazo]-2-metil-propionamida. Entre los peróxidos inorgánicos se cuentan ácido peroxodisulfúrico y sus sales como peroxodisulfato de amonio, sodio y potasio. Se entienden por sistemas iniciadores redox los sistemas iniciadores que contienen un agente oxidante, por ejemplo una sal del ácido peroxodisulfúrico, peróxido de hidrógeno o un peróxido orgánico como tert.-butilhidroperóxido, y un agente reductor. Como agentes reductores contienen preferiblemente un compuesto de azufre, que es elegido en particular de entre hidrogenosulfito de sodio, hidroximetanosulfonato de sodio y los productos de adición de hidrogenosulfito sobre acetona. Otros agentes reductores adecuados son compuestos que contienen fósforo como ácido fosforoso, hipofosfito y fosfinatos así como hidrazina o bien hidrato de hidrazina y ácido ascórbico. Además, los sistemas iniciadores redox pueden contener una adición de pequeñas cantidades de sales de metales redox como sales de hierro, sales de vanadio, sales de cobre, sales de cromo o sales de manganeso, como por ejemplo el sistema iniciador redox ácido ascórbico/sulfato de hierro (II)/ peroxodisulfato de sodio. Son iniciadores preferidos de modo particular para el método de polimerización de acuerdo con la invención, los compuestos azo, en especial

azobisisobutironitrilo (AIBN).

Para la polimerización por radicales de los monómeros M se usan estos iniciadores de polimerización por regla general en una cantidad de 0,01 a 5 % en peso, en particular en una cantidad de 0,1 a 3 % en peso, referida a los monómeros que van hacer polimerizados.

- 5 Para la polimerización pueden usarse las técnicas comunes de polimerización. Aquí se mencionan en particular un método de (semi-)lote, en el cual la cantidad principal, es decir por lo menos 60 % en peso, en particular por lo menos 80 % en peso y frecuentemente la cantidad total de los monómeros M que van a ser polimerizados, se coloca previamente en el recipiente de polimerización, así como el método de adición de monómero en el cual la cantidad principal de los monómeros M que van a ser polimerizados, frecuentemente por lo menos 60 % en peso, en particular por lo menos 80 % en peso y en especial por lo menos 90 % en peso, es añadida al recipiente de reacción en el curso de la reacción de polimerización. Por motivos de ejecución práctica, para cargas grandes se ejecuta la polimerización frecuentemente como método de adición de monómero.

- 15 El iniciador de polimerización puede ser colocado previamente en el recipiente polimerización o ser añadido en el curso de la reacción de polimerización. Frecuentemente se procede de modo que por lo menos una parte del iniciador, preferiblemente por lo menos 50 % en peso y en particular por lo menos 80 % en peso del iniciador de polimerización, es añadido en el curso de la reacción de polimerización.

- 20 En particular se ha probado colocar en el recipiente de polimerización una pequeña parte de los monómeros, M, por ejemplo 0,1 a 20 % en peso, referida a la cantidad total de los monómeros M que van a ser polimerizados, dado el caso junto con una cantidad parcial o la cantidad total de iniciador de polimerización y una parte o la cantidad total del agente de disolución o bien del agente diluyente, iniciar la polimerización, por ejemplo mediante calentamiento de la mezcla de polimerización, y entonces añadir la cantidad restante de los monómeros M y, en tanto se requiera, en el curso de la polimerización añadir la cantidad restante de iniciador de polimerización y solvente.

- 25 Las temperaturas de polimerización usadas comúnmente para la polimerización están, dependiendo del sistema iniciador elegido, por regla general en el intervalo de 20 a 180 °C, en particular en el intervalo de 40 a 130 °C y en especial en el intervalo de 50 a 120 °C.

La presión de polimerización es de importancia secundaria y puede estar en el intervalo de presión normal o presión ligeramente reducida, por ejemplo > 800 mbar, o en sobrepresión, por ejemplo a 10 bar, en la que pueden aplicarse así mismo presiones mayores o menores.

- 30 Por regla general la duración de la polimerización no supera 10 horas y está frecuentemente en el intervalo de 1 a 8 horas.

- 35 El método de polimerización de acuerdo con la invención puede ser ejecutado en los reactores corrientes para polimerización por radicales, por ejemplo recipientes con agitación, en particular aquellos con agitadores que tienen un ligero espacio respecto a la pared, incluyendo cascadas de recipientes con agitación así como reactores de tubos, que pueden exhibir dado el caso elemento de mezcla dinámicos y/o estáticos. Los reactores exhiben por regla general uno o varios dispositivos para la conducción de los reactivos y dispositivos para el retiro de los productos así como dado el caso agentes para la conducción y para el retiro del calor de reacción así como dado el caso agentes para la modulación y/o control de los parámetros de reacción como presión, temperatura, rendimiento, etc.. Los reactores pueden ser operados de manera discontinua o continua.

- 40 Después de terminar la polimerización puede procesarse la mezcla de polimerización de la manera corriente. En el caso de una polimerización por precipitación puede por ejemplo separarse por filtración el polímero. Los componentes volátiles, por ejemplo solventes, se separan también mediante medidas de destilación. En el caso de una polimerización en solución, puede inducirse también una precipitación del polimerizado obtenido, por ejemplo mediante adición de un solvente orgánico en el cual no es soluble el polimerizado. Dado el caso puede a continuación de la polimerización también realizarse un reemplazo de solvente, por ejemplo para transformar el polímero de una solución en una dispersión. Dado el caso se somete el polimerizado obtenido a una eliminación de gases, para eliminar otros componentes volátiles.

Los polímeros de acuerdo con la invención son adecuados como componentes en composiciones de agentes aglutinantes 2K.

- 50 Se entiende por composición de agentes aglutinantes 2K a un agente aglutinante que contiene por lo menos dos componentes del agente aglutinante polifuncionales, que reaccionan mutuamente con formación de uniones y al respecto forman una red de polímero. Debido a los grupos alquiliden-1,3-dioxolano-2-ona allí presentes, los polímeros de acuerdo con la invención pueden reaccionar con numerosos grupos nucleofílicos formando uniones. Son ejemplos de tales grupos nucleofílicos sobre todo grupos hidroxilo, grupos amino primarios y secundarios alifáticos, grupos fosfino, en particular grupos fosfino alifáticos, grupos fosfonato, en particular grupos fosfonato

alifáticos, así como compuestos análogos de fósforo, además grupos mercaptano, en particular grupos mercaptano alifáticos.

En consecuencia las composiciones de agente aglutinante 2K contienen, aparte de por lo menos un polímero de acuerdo con la invención, por regla general adicionalmente por lo menos un compuesto que exhibe por lo menos 2 grupos F funcionales, por ejemplo 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 grupos F funcionales, que son elegidos de entre grupos hidroxilo, grupos amino primarios o secundarios alifáticos, grupos fosfino, fosfonato, entre otros, alifáticos y grupos mercaptano alifáticos. Estos compuestos son denominados en lo sucesivo, agentes de curado.

Por regla general se elige la cantidad de agente de curado, de modo que la relación molar de grupos funcionales alquiliden-1,3-dioxolano-2-ona de la fórmula I' a los grupos F funcionales en el agente de curado, está en el intervalo de 1 : 10 a 10 : 1, en particular en el intervalo de 5 : 1 a 1 : 5 y en especial en el intervalo de 1 : 2 a 2 : 1.

Los grupos F funcionales preferidos son grupos hidroxilo alifáticos y grupos amino primarios y secundarios alifáticos.

El agente de curado puede ser una sustancia de bajo peso molecular, es decir su peso molecular puede estar por debajo de 500 g/mol, o ser una sustancia oligomérica o polimérica, que exhibe un promedio aritmético de peso molecular por encima de 500 g/mol.

Las composiciones de agente aglutinante 2K pueden contener también uno o varios catalizadores adecuados para el curado, que siguen de manera conocida la técnica de los grupos F funcionales reactivos. En tanto se desee, los catalizadores son usados en cantidades de 0,01 % en peso a aproximadamente 10 % en peso, referidas al peso total de los polímeros de acuerdo con la invención, con grupos funcionales de la fórmula I' y del agente de curado. En una modificación, no se requieren catalizadores, en particular para el curado, que exhiben como grupos funcionales grupos amino, es decir el contenido de catalizadores en la composición es entonces menor a 0,01 % en peso. Los catalizadores son usados entonces preferiblemente cuando el agente de curado exhibe grupos F reactivos, que son diferentes de grupos amino, en particular cuando el agente de curado exhibe grupos hidroxilo.

Los catalizadores usados preferiblemente son catalizadores básicos, preferido de modo particular aminas orgánicas y fosfinas orgánicas. Entre las aminas orgánicas se prefieren bases de amidina, como por ejemplo 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) y 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN), mono-alquil C₁-C₆ -, di-alquil C₁-C₆ y tri-alquil-C₁-C₆ aminas, en particular trietilamina y tert.-butilamina. Entre las fosfinas orgánicas se prefieren triarilfosfinas y triarilfosfinas, por ejemplo tri-n-butilfosfina y trifenilfosfina. Evidentemente, los catalizadores pueden ser usados también como mezclas, dado el caso en combinación con halogenuros de tri-alquil C₁-C₆-amonio y sales de cobre, por ejemplo trifenilfosfina en combinación con un halogenuro de tri-alquil C₁-C₆-amonio y una sal de cobre, por ejemplo cloruro de cobre (I), bromuro de cobre (I), cloruro de cobre (II) o sulfato de cobre (II).

A los agentes de curado preferidos de acuerdo con la invención pertenecen agentes de curado de aminas, es decir agentes de curado que exhiben por lo menos dos grupos amino primarios o secundarios, y agentes de curado alcohólicos, por consiguiente compuestos que exhiben por lo menos dos grupos hidroxilo.

Entre los agentes de curado con aminas, en lo sucesivo también agentes de curado de amina, se cuentan por ejemplo poliaminas alifáticas y cicloalifáticas, poliaminas aromáticas y aralifáticas así como aminas poliméricas, por ejemplo aminoplastos y poliamidoaminas. Los agentes de curado de amina hacen el entrecruzamiento de polímeros con grupos 1,3-dioxolano-2-ona, en lo sucesivo también mencionados como polímeros de carbonato, mediante reacción de las funciones amino primarias o secundarias de las poliaminas con los grupos 1,3-dioxolano-2-ona de los polímeros de carbonato, con formación de funciones uretano. Los agentes de curado de poliamina preferidos exhiben en promedio por lo menos dos grupos amino primarios o secundarios por molécula, por ejemplo dos, tres o cuatro grupos amino primarios o secundarios por molécula. Ellos pueden contener también adicionalmente uno o varios grupos amino terciarios. Son poliaminas adecuadas por ejemplo

- poliaminas alifáticas como etilendiamina, 1,2- y 1,3-propandiamina, neopentandiamina, hexametilendiamina, octametilendiamina, 1,10-diaminododecano, 1,12-diaminododecano, dietilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentaamina, 2,2-dimetilpropilendiamina, trimetilhexametilendiamina, 1-(3-aminopropil)-3-aminopropano, 1,3-bis-(3-aminopropil)propano, 4-etil-4-metilamino-1-octilamina y similares;

- diaminas cicloalifáticas como 1,2-diaminociclohexano, 1,2-, 1,3-, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 1-metil-2,4-diaminociclohexano, N-ciclohexilpropilen-1,3-diamina, 4-(2-aminopropano-2-il)-1-metilciclohexano-1-amina, isoforondiamina, 4,4'-diaminodiecilometano (dicicano), 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiecilometano, 3,3',5,5'-tetrametil-4,4'-diaminodiecilometano, 4,8-diamino-triciclo[5.2.1.0]decano, norbornandiamina, mentanodiamina, mentenodiamina y similares;

- diaminas aromáticas como tolulendiamina, xililendiamina, en particular meta-xililendiamina (MXDA), bis(4-aminofenil)metano (MDA o metilendianilina), bis(4-aminofenil)sulfona (también conocida como DADS, DDS o

Dapson) y similares;

- poliaminas cíclicas como piperazina, N-aminoetilpiperazina y similares;

- polieteraminas, en particular polieteraminas primarias difuncionales y trifuncionales a base de polipropilenglicol, polietilenglicol, óxido de polibutileno, poli-(1,4-butanodiol), poli-tetrahidrofurano (Poli-THF) u óxido de polipentileno, por ejemplo 4,7,10-trioxatridecano-1,3-diamina, 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina, 1,8-diamino-3,6-dioxaoctano (XTJ-504, compañía Huntsman), 1,10-diamino-4,7-dioxadecano (XTJ-590, compañía Huntsman), 1,12-diamino-4,9-dioxadodecano (compañía BASF SE), 1,3-diamino-4,7,10-trioxatridecano (compañía BASF SE), polieteraminas primarias a base de polipropilenglicol con una masa promedio de 230 como por ejemplo polieteraminas D 230 (compañía BASF SE) o Jeffamine® D 230 (compañía Huntsman), polieteraminas primarias difuncionales a base de polipropilenglicol con una masa molar promedio de 400, por ejemplo polieteraminas D 400 (compañía BASF SE) o Jeffamine® XTJ 582 (compañía Huntsman), polieteraminas primarias difuncionales a base de polipropilenglicol con una masa molar promedio de 2000 como por ejemplo polieteraminas D 2000 (compañía BASF SE), Jeffamine® D2000 o Jeffamine® XTJ 578 (en cada caso de la compañía Huntsman), polieteraminas primarias difuncionales a base de óxido de propileno con una masa molar promedio de 4000 como por ejemplo polieteramina D 4000 (compañía BASF SE), polieteraminas primarias trifuncionales producidas mediante reacción de óxido de propileno con trimetilolpropano, seguida por introducción de grupo amino en los grupos OH terminales con una masa molar promedio de 403 como por ejemplo polieteraminas T 403 (compañía BASF SE) o Jeffamine® T 403 (compañía Huntsman), polieteraminas primarias trifuncionales, producidas mediante reacción de óxido de propileno con glicerina, seguidas por introducción de grupo amino en los grupos OH terminales, con una masa molar promedio de 5000 como por ejemplo polieteraminas T 5000 (compañía BASF SE) o Jeffamine® T 5000 (compañía Huntsman), polieteraminas alifáticas, que están construidas a partir de un polietilenglicol injerto con óxido de propileno y exhiben una masa molar promedio de 600, como por ejemplo Jeffamine® ED-600 o bien Jeffamine® XTJ-501 (en cada caso de la compañía Huntsman), polieteraminas alifáticas, que están construidas de un polietilenglicol injerto con óxido de propileno y exhiben una masa molar promedio de 900, como por ejemplo Jeffamine® ED-900 (compañía Huntsman), polieteraminas alifáticas, que están construidas de un polietilenglicol injerto con óxido de propileno y exhiben una masa molar promedio de 2000, como por ejemplo Jeffamine® ED-2003 (compañía Huntsman), polieteraminas primarias difuncionales, producidas mediante introducción de amina en un dietilenglicol injerto con un óxido de propileno con una masa molar promedio de 220 como por ejemplo Jeffamine® HK-511 (compañía Huntsman), polieteraminas alifáticas a base de un copolímero de poli-(tetrametileneterglicol) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1000 como por ejemplo Jeffamine® XTJ-542 (compañía Huntsman), polieteraminas alifáticas a base de un copolímero de poli(tetrametileneterglicol) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1900 como por ejemplo Jeffamine® XTJ-548 (compañía Huntsman), polieteraminas alifáticas a base de un copolímero de poli(tetrametileneterglicol) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1400 como por ejemplo Jeffamine® XTJ-559 (compañía Huntsman), polietertriaminas a base de un alcohol al menos trivalente injerto con óxido de butileno con una masa molar promedio de 400 como por ejemplo Jeffamine® XTJ-566 (compañía Huntsman), polieteraminas alifáticas producidas mediante introducción de amina en un alcohol injerto con óxido de butileno con una masa molar promedio de 219 como por ejemplo Jeffamine® XTJ-568 (compañía Huntsman), polieteraminas a base de pentaeritritol y óxido de propileno con una masa molar promedio de 600 como por ejemplo Jeffamine® XTJ-616 (compañía Huntsman), polieteraminas a base de trietilenglicol con una masa molar promedio de 148, por ejemplo Jeffamine® EDR-148 (compañía Huntsman), polieteraminas primarias difuncionales producidas mediante introducción de amina en un etilenglicol injerto con óxido de propileno con una masa molar promedio de 176 como por ejemplo Jeffamine® EDR-176 (compañía Huntsman) así como polieteraminas, producidas mediante introducción de amina en poli-tetrahidrofurano (Poli-THF) con una masa molar promedio de 250, por ejemplo PolyTHF-Amin 350 (compañía BASF SE) y mezclas de estas aminas;

- poliamidoaminas (amidopoliaminas), que son obtenibles mediante reacción de ácidos grasos diméricos (por ejemplo ácido linoleico dimérico) con poliaminas de bajo peso molecular como dietilentriamina, 1-(3-aminopropil)-3-aminopropano o trietilentetramina u otras diaminas como las diaminas alifáticas o cicloalifáticas mencionadas anteriormente;

- productos de adición que son obtenibles por reacción de aminas, en particular diaminas, con un déficit de resina de epóxido o bien diluyente de reactivos, en el que se usan preferiblemente tales productos de adición, donde aproximadamente 5 a 20 % de los grupos epóxido habían reaccionado con aminas, en particular diaminas;

- fenalcaminas, como se conocen de la química de los epóxidos;

- bases de Mannich, que son producidas por ejemplo mediante condensación de poliaminas, preferiblemente dietilentriamina, trietilentetraamina, isoforondiamina, 2,2,4- o bien 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, 1,3- y 1,4-bis(aminometil)ciclohexano con aldehídos, preferiblemente formaldehído y fenoles mono o polivalentes con al menos un sitio central reactivo frente a aldehídos, por ejemplo los diferentes cresoles y xilenoles, p-tert.-butilfenol, resorcinol, 4,4'-dihidroxidifenilmetano, 4,4'-dihidroxidifenil-2,2-propano, pero preferiblemente fenol;

así como mezclas de los agentes de curado de amina previamente mencionados, en particular mezclas de aminas difuncionales del grupo de las aminas alifáticas, cicloalifáticas y aromáticas con las polieteraminas mencionadas anteriormente.

Los agentes de curado de aminas preferidos son poliaminas alifáticas, en particular 2,2-dimetilpropilendiamina, diaminas aromáticas, en particular m-xililendiamina (MXDA) y diaminas cicloalifáticas, en particular isoforondiamina, N-ciclohexilpropilen-1,3-diamina y 4,4'-diaminodiclohexilmetano (dicicano). Se prefieren también polieteraminas primarias difuncionales o trifuncionales a base de polipropilenglicol, como por ejemplo Jeffamine® D 230 o Jeffamine® T 403. Se prefieren también mezclas de las aminas mencionadas como preferidas, por ejemplo mezclas que contienen 2,2-dimetilpropilenamina e isoforonamina.

Entre los agentes de curado alcohólicos se cuentan sobre todo alcoholes de bajo peso molecular y alto peso molecular, alifáticos y cicloalifáticos. Los agentes de curado alcohólicos hacen el entrecruzamiento de polímeros de carbonato mediante reacción de las funciones alcohol primario o secundario con los grupos 1,3-dioxolano-2-ona de los polímeros de carbonato, con formación de diésteres de ácido carbónico. Los agentes de curado alcohólicos preferidos exhiben en promedio por lo menos dos grupos hidroxilo primarios o secundarios por molécula, por ejemplo dos, tres o cuatro grupos hidroxilo primarios o secundarios por molécula. Son agentes de curado alcohólicos de bajo peso molecular adecuados por ejemplo 1,4-butanodiol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, neopentilglicol, 1,3-propanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerina, diglicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol, alcoholes de azúcar como sorbitol y manitol.

Son también agentes de curado alcohólicos adecuados, polioles poliméricos de alto peso molecular, por ejemplo poliesterpolioles, policarbonatopolioles, polieterpolioles, poliacrilatopolioles y polivinilalcoholes.

Los agentes de curado poliméricos de polioli adecuados exhiben por regla general una funcionalidad OH promedio de por lo menos 1,5 mol y en especial por lo menos 1,8, por ejemplo en el intervalo de 1,5 a 10 y en particular en el intervalo de 1,8 a 4. Se entiende por funcionalidad OH promedio, el número promedio de grupos OH por cada cadena de polímero. Los componentes poliméricos de polioli típicos exhiben por regla general un promedio aritmético de peso molecular de aproximadamente 250 a 50000 g/mol, preferiblemente de aproximadamente 500 a 10000 g/mol. Preferiblemente por lo menos 50 % molar de los grupos hidroxilo presentes en el componente por el médico de polioli, son grupos hidroxilo primarios.

Por regla general los poliesterpolioles son compuestos poliméricos lineales o ramificados con grupos éster en la columna vertebral del polímero, que en los extremos de la cadena de polímero exhiben grupos hidroxilo libres. Por regla general son poliésteres que son obtenidos mediante policondensación de alcoholes divalentes con ácidos carboxílicos divalentes, dado el caso en presencia de alcoholes polivalentes (por ejemplo alcoholes tri, tetra, penta o hexavalentes) y/o ácidos policarboxílicos polivalentes. En lugar de los ácidos di- o bien policarboxílicos libres, para la producción de los poliesterpolioles pueden usarse también los correspondientes anhídridos de ácidos di- o bien policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos di- o bien policarboxílicos de alcoholes pequeños o sus mezclas. Los ácidos di- o bien policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos, exhiben por regla general 2 a 50 y en particular 4 a 20 átomos de C y dado el caso pueden ser sustituidos por ejemplo por átomos de halógenos y/o ser insaturados. Como ejemplos de ellos se menciona: ácido subérico, ácido azelaico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido alqueniilsuccínico, ácido fumárico y ácidos grasos diméricos. Para la producción de los poliesterpolioles entran en consideración como dioles en particular dioles alifáticos y cicloalifáticos con por regla general 2 a 40 y en particular 2 a 20 átomos de C, por ejemplo etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, buteno-1,4-diol, butino-1,4-diol, pentano-1,5-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)ciclohexanos como 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metilpropano-1,3-diol, metilpentanodioles, además dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Se prefieren alcoholes de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, en la que x es un número de 2 a 20, preferiblemente un número entero de 2 a 12. Son ejemplos de ello etilenglicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol y dodecano-1,12-diol. Además, se prefieren neopentilglicol y pentano-1,5-diol.

Son adecuados también como agentes de curado alcohólicos, los poliesterpolioles a base de lactona, que son homopolimerizados o polimerizados mixtos de lactonas, preferiblemente productos de adición de lactonas, que exhiben grupos hidroxilo terminales, sobre moléculas iniciadoras difuncionales adecuadas. Como lactonas entran en consideración preferiblemente aquellas que se derivan de compuestos de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$, en la que z es un número de 1 a 20 y un átomo de H de una unidad metileno puede estar sustituido también por un radical alquilo C_1 a C_4 . Son ejemplos ϵ -caprolactona, β -propiolactona, γ -butirolactona y/o metil- γ -caprolactona así como sus mezclas. Son moléculas iniciadoras adecuadas por ejemplo los alcoholes divalentes de bajo peso molecular, mencionados anteriormente como componentes constituyentes para los poliesterpolioles. Los correspondientes polimerizados del ϵ -caprolactona son preferidos de modo particular. También pueden usarse

poliesterdioles o polieterdioles pequeños como iniciadores para la producción de polimerizados de lactona. En lugar de los polimerizados de lactonas pueden usarse también los correspondientes, químicamente equivalentes policondensados de los ácidos hidroxicarboxílicos correspondientes a las lactonas.

5 Son ejemplos de poliesterpolioles adecuados por ejemplo los poliesterpolioles conocidos de Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, páginas 62 a 65.

Además entran en consideración también los policarbonatopolioles, como pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de fosgeno con un exceso de los alcoholes de bajo peso molecular mencionados como componentes constituyentes para los poliesterpolioles.

10 Los polieterpolioles son en particular polieterpolioles, que pueden producirse mediante polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epiclorhidrina consigo mismos, por ejemplo en presencia de BF_3 o mediante adición de estos compuestos dado el caso en mezcla o sucesivamente, sobre componentes de partida bi- o polifuncionales con átomos de hidrógeno capaces de reaccionar, como polioles o aminas polifuncionales, por ejemplo agua, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)propano, trimetilolpropano, glicerina, sorbitol, etanolamina o etilendiamina. También
15 entran en consideración poliéteres de sacarosa (véanse los documentos DE 1176358 y DE 1064938) así como poliéteres iniciados con formitol o formosa (véanse los documentos DE 2639083 y DE 2737951).

Así mismo son adecuadas polihidroxiolefinas, preferiblemente aquellas con 2 grupos hidroxilo terminales, por ejemplo α - ω -dihidroxipolibutadieno.

20 Así mismo son adecuados polihidroxipoliacrilatos, en los que los grupos hidroxilo pueden estar dispuestos de manera lateral o terminal. Son ejemplos de ello los α - ω -dihidroxipoli(met)acrilésteres, que son obtenibles mediante homo- o copolimerización de alquilésteres de ácido acrílico y/o del ácido metacrílico en presencia de reguladores que contienen grupos OH como mercaptoetanol o mercaptopropanol, y subsiguiente transesterificación con un poliol de bajo peso molecular, por ejemplo un alquilenglicol como butanodiol. Tales polímeros son conocidos por ejemplo a partir del documento EP-A 622 378. Además, son ejemplos de ellos los polímeros que son obtenibles
25 mediante copolimerización de alquilésteres de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico con hidroxialquilésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados como hidroxietilacrilato, hidroxipropilacrilato, hidroxibutilacrilato, hidroxietilmetacrilato, hidroxipropilmetacrilato o hidroxibutilmetacrilato.

30 Son adecuados también polivinilalcoholes, que pueden ser obtenidos por regla general mediante saponificación total o parcial de polivinilésteres, en particular polivinilacetato. En tanto los polivinilésteres, preferiblemente polivinilacetato, estén parcialmente saponificados, preferiblemente como máximo 50 a 95 % de los grupos éster están presentes saponificados como grupos hidroxilo. En tanto los polivinilésteres, preferiblemente polivinilacetato, estén completamente saponificados, en general más de 95 % a 100 % de los grupos éster están presentes saponificados como grupos hidroxilo.

35 Entre los agentes de curado alcohólicos, se prefieren polioles poliméricos de alto peso molecular, en particular poliactilatopolioles, éstos son obtenibles por ejemplo bajo el nombre de marca Joncryl® de la compañía BASF SE, por ejemplo Joncryl® 945.

Son agentes de curado también aminoácidos, por ejemplo lisina, arginina, glutamina y asparagina y sus estereoisómeros y sus mezclas.

40 Naturalmente pueden usarse también mezclas de diferentes agentes de curado, por ejemplo mezclas de uno o varios agentes de curado de aminas con uno o varios agentes de curado alcohólicos, mezclas de uno o varios agentes de curado de aminas con uno o varios aminoácidos o mezclas de uno o varios agentes de curado alcohólicos con uno o varios aminoácidos.

45 En las composiciones de agente aglutinante de acuerdo con la invención, la cantidad total de agentes de curado está por regla general en 0,1 % en peso a 50 % en peso, frecuentemente 0,5 a 40 % en peso y en particular 1 a 30 % en peso, referida a la cantidad total de polímeros de carbonato más agentes de curado usados.

50 El curado de la composición de agente aglutinante puede ocurrir por vía térmica mediante calentamiento de la mezcla de polímero y agente de curado de acuerdo con la invención, a una temperatura por encima de la temperatura de mezcla. El curado puede ocurrir también a bajas temperaturas. Típicamente, el curado de la composición de agente aglutinante de acuerdo con la invención ocurre a temperaturas en el intervalo de 0 a 200 °C, preferiblemente en el intervalo de 5 a 180 °C y en particular en el intervalo de 10 a 150 °C. Cuál temperatura es adecuada, depende de los respectivos agentes de curado y la velocidad deseada de curado, y puede ser determinada en el caso individual por los expertos por ejemplo mediante sencillos ensayos previos. El intervalo inferior de temperatura (5 a aproximadamente 35 °C), el cual ciertamente corresponde a la mayoría de las temperaturas ambiente prevalentes, es suficiente evidentemente para mezclar el polímero y agente de curado de

acuerdo con la invención. De modo alternativo, el curado ocurre preferiblemente mediante inducción por microondas.

Aparte de los componentes previamente mencionados, la composición de agente aglutinante 2K puede contener las sustancias de relleno y/o aditivos comunes para ello.

- 5 Son sustancias de relleno adecuadas por ejemplo materiales orgánicos o inorgánicos en forma de partículas, como por ejemplo carbonato de calcio y silicatos, así como materiales inorgánicos en fibra como por ejemplo fibra de vidrio. También pueden encontrar aplicación sustancias de relleno como fibra de carbono y mezclas de sustancias orgánicas e inorgánicas de relleno, como por ejemplo mezclas de fibras de vidrio y de carbono o mezclas de fibras de carbono y sustancias inorgánicas de relleno. Las sustancias de relleno pueden ser añadidas en una cantidad de 10 1 a 75 % en peso, referidas al peso total de la composición.

- Los aditivos convencionales adecuados comprenden por ejemplo antioxidantes, sustancias que absorben UV /estabilizantes contra la luz, desactivadores de metales, antiestáticos, sustancias de refuerzo, sustancias de relleno, agentes contra producción de humo, propelentes, biocidas, plastificantes, lubricantes, emulsificantes, colorantes, pigmentos, agentes de reología, agentes que mejoran la resistencia al impacto, catalizadores, reguladores de adhesión, aclaradores ópticos, agentes de retardo de la llama, agentes contra el goteo, agentes de formación de núcleo, solventes y diluyentes de reactivos así como mezclas de ellos.

- Las sustancias que absorben UV/estabilizantes contra la luz, antioxidantes y desactivadores de metales dado el caso usados, exhiben preferiblemente una elevada estabilidad a la migración y estabilidad a la temperatura. Son elegidos por ejemplo de entre los grupos a) a t). Los compuestos de los grupos a) a g) e i) representan estabilizantes contra la luz/sustancias que absorben UV, mientras los compuestos j) a t) actúan como estabilizantes.

- a) 4,4-diarilbutadienos,
- b) ésteres de ácido cinámico,
- c) benzotriazoles,
- 25 d) hidroxibenzofenonas,
- e) difenilcianacrilatos,
- f) oxamidas,
- g) 2-fenil-1,3,5-triazinas,
- h) antioxidantes,
- 30 i) compuestos de níquel,
- j) aminas con impedimento estérico,
- k) desactivadores de metales,
- l) fosfitos y fosfonitos,
- m) hidroxilaminas,
- 35 n) nitronas,
- o) óxidos de amina,
- p) benzofuranonas e indolinonas,
- q) agentes tiosinérgicos,
- r) compuestos que descomponen peróxidos,
- 40 s) estabilizantes de poliamida y
- t) coestabilizantes básicos.

La elección de aditivos corrientes adecuados para la composición de acuerdo con la invención depende del respectivo propósito de aplicación de la composición de agente aglutinante 2K, y puede ser determinada en el caso

individual por el experto.

Las composiciones de agente aglutinante 2K de acuerdo con la invención son adecuadas en particular para la producción de recubrimientos.

5 La aplicación de la composición de agente aglutinante para el propósito de producción de una capa de laca puede ocurrir mediante todos los métodos comunes de aplicación como por ejemplo atomización, aplicación con escobilla, aplicación con brocha, vertido, inmersión o enrollamiento. Preferiblemente se usan métodos de aplicación por atomización como por ejemplo atomización con aire a presión, atomización sin aire, alta rotación, aplicación por atomización electrostática (ESTA), dado el caso asociada con aplicación por atomización en caliente como por ejemplo atomización en calor con aire caliente. La aplicación puede ser ejecutada a temperaturas de máximo 70 a 10 80 °C, de modo que se alcancen viscosidades adecuadas de aplicación, sin que por la carga térmica que actúa temporalmente ocurra una modificación o deterioro del agente de recubrimiento y su, dado el caso, exceso de aplicación por reproceso. De este modo, la atomización en caliente puede ser acondicionada de modo que el agente de recubrimiento es calentado sólo muy brevemente en la o brevemente delante de la tobera de atomización.

15 La cabina de atomización usada para la aplicación puede ser operada por ejemplo con una circulación dado el caso atemperada, que es operada con un medio adecuado de absorción para el exceso de aplicación, por ejemplo el agente de recubrimiento en sí mismo.

La aplicación de la composición de agente aglutinante puede ser ejecutada también de modo que se mezclan los componentes justo antes de la aplicación, en una cámara de mezcla delante de la tobera de atomización, en la que este tipo de aplicación es adecuado en particular para composiciones 2K con cortos tiempos de recipiente.

20 Evidentemente, en el marco de la producción de una construcción de varias capas, pueden utilizarse los métodos de aplicación descritos previamente también en la producción de otras capas de laca o lacas capas de laca base. Al respecto pueden usarse en cada caso diferentes sustancias de recubrimiento para la construcción de las diferentes capas. Se prefiere la aplicación sobre una capa de laca base.

25 Como sustratos entran en consideración todas las superficies que van a ser lacadas, que están disponibles para un curado combinado, tanto sobre una base como sin base, que son por ejemplo: metales, plásticos, madera, cerámica, piedra, textiles, materiales compuestos de fibras, cuero, vidrio, fibras de vidrio, lana de vidrio y lana mineral, materiales de construcción minerales y unidos con resina, como placas enyesadas y placas de cemento o tejas.

30 Las composiciones de agente aglutinante 2K de acuerdo con la invención son adecuadas en particular también para adhesivos.

Como adhesivos se mencionan en particular adhesivos estructurales 2K. Los adhesivos estructurales sirven para la unión mutua duradera de partes moldeadas. Las partes moldeadas pueden ser de cualquier material; entran en consideración materiales de plástico, metal, madera, cuero, cerámica, etc. Pueden ser adhesivos para pisos. Las composiciones son adecuadas también como adhesivos para la producción de placas conductoras (circuitos electrónicos), en particular también según el método SMT (tecnología de superficie montada).

Los siguientes ejemplos sirven para la ilustración de la invención.

Ejemplos de producción:

Ejemplo de producción 1: 5-metil-hex-3-in-1,5-diol

40 La síntesis ocurrió de manera análoga a Bull. Acad. Sci. USSR 1965, 683.

En un reactor de 8-L con agitador de hojas de corte escalonado, de 3 pasos, bifoliado y termostato, se disolvieron a 20 °C bajo atmósfera de N₂ 100,0 g (1,384 mol) de 3-butin-1-ol (pureza 97,0 %, compañía Acros) en 3,92 L de tolueno (pureza 99,9 %, compañía BASF SE) y bajo agitación se agregaron 320,0 g (4,848 mol) de KOH (pureza 85,0 %, compañía BASF SE). En un periodo de 20 min se agregó una mezcla de 441,0 mL (6,00 mol) de acetona y 320,9 mL de tolueno. A la carga de reacción se agregaron lentamente 3 L de agua desmineralizada, para disolver completamente la materia sólida. Se separaron las fases y se realizó extracción de la fase acuosa por dos veces con en cada caso 2 L de acetato de etilo. Se eliminó al vacío (50 °C, aproximadamente 5 mbar) el solvente de las fases orgánicas combinadas. Se obtuvieron 183,5 g de producto.

Se comprobó la identidad del producto con el compuesto del título, por cromatografía de gases (método de GC: ESMA6F, 30 m RTX-5-Amin 1 µm.32mm/80-0-R: 15 °C/min-250).

Ejemplo de producción 2: acetato de 5-hidroxi-5-metil-hex-3-inilo

Se disolvieron 100 g (0,78 mol) de 5-metil-hex-3-in-1,5-diol en 800 mL de diclorometano y se enfrió a 0 °C. Se agregaron en una porción 113 mL (1,11 mol) de anhídrido acético. Se enfriaron a 0-2 °C 127 mL (1,25 mol) de trietilamina y se añadieron un periodo de 20 min. Se agitó la mezcla de reacción por 2 h a 0 °C. Se retiró el enfriamiento y se agitó la carga de reacción por 16 h a 20°C. Se enfrió la mezcla a 0 °C y se añadieron 1200 mL de una solución al 5% de ácido clorhídrico, en lo cual se mantuvo la temperatura de la mezcla de reacción por debajo de 5 °C. Se realizó extracción tres veces a la carga con en cada caso 150 mL de tert.-butilmetiléter (MTBE) y se agitaron las fases orgánicas combinadas por en cada caso 1 h con en cada caso 400 mL de solución acuosa al 5% de hidrogenocarbonato de sodio, hasta que en cada caso no se observó generación de gases. Se lavó la fase orgánica con 1 L de agua desmineralizada, se secó sobre sulfato de sodio y se eliminó el solvente. Se obtuvieron 122,21 g (rendimiento 92 %) de un líquido claro amarillo oscuro. Se determinó la pureza por cromatografía de gases, en 99,5 %.

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): 1,5 (s, 6H, C(CH₃)₂), 2,1 (s, 3H, C(O)CH₃), 2,5 (t, 2H, CH₂CH₂O), 3,4 (bs, 1 H, OH), 4,1 (t, 2H, CH₂CH₂O) ppm.

Ejemplo de producción 3: 4,4-dimetil-5-(3-acetoxipropiliden)-1,3-dioxolano-2-ona (exo-VC-OAc)

En un autoclave 300-mL se colocaron previamente 50 g de acetato de 5-hidroxi-5-metil-hex-3-inilo en 74 mL de tolueno. A esto se añadieron 0,9 g de acetato de plata y 7,8 g de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU). Se calentó la carga de reacción a 70 °C y se ajustó una presión de CO₂ de 50 bar. Después de 40 h se redujo la presión hasta presión normal y se lavó la carga de reacción por dos veces con en cada caso 100 mL de agua y con 100 mL de solución al 5% de ácido clorhídrico. Se realizó extracción a las fases acuosas combinadas con 100 mL de tolueno, y se secaron sobre carbonato de sodio las fases orgánicas combinadas. Se eliminó el solvente, y el residuo obtenido fue cristalizado desde 200 g de ciclohexano. Se obtuvieron 35 g de producto del compuesto del título (pureza > 99 %). mediante cromatografía de gases se verificó la identidad del compuesto del título (método de GC: 30m FFAP ID = 0,32 mm, FD = 0,25 µm; 80°C 6K/min mantener a 250 °C de temperatura; tiempo de retención: 20,6min).

¹H-RMN (CDCl₃, 500 MHz): 1,5 (s, 6H, C(CH₃)₂), 2,1 (s, 3H, C(O)CH₃), 2,5 (t, 2H, CH₂CH₂O), 3,4 (bs, 1 H, OH), 4,1 (t, 2H, CH₂CH₂O) ppm.

Ejemplo 1: [(3Z)-3-(5,5-Dimetil-2-oxo-1,3-dioxolano-4-iliden)propil]acrilato (exo-VCA)

Se añadieron conjuntamente 280 g (1,31 mol) de [(3Z)-3-(5,5-dimetil-2-oxo-1,3-dioxolano-4-iliden)propil]acetato (exo-VC-OAc), 1307 g (13,1 mol) de Acetato de etilo, 0,28 g de 4-metoxifenol (MeHQ) y 84 g (30 % en peso) de Novozym® 435 der compañía Novozymes. Se agitó la carga por 24 h a 40 °C. Se filtró la carga, se lavó adicionalmente con acetona, y se eliminó el solvente a 40 °C en el evaporador rotativo. Se obtuvieron 276,7 g del producto del compuesto del título con una pureza de 92,4 % (análisis por GC).

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): 1,6 (s, 6H), 2,5 (q, 2H), 4,2 (t, 2H), 4,7 (t, 1H), 5,84-5,87 (dd, 1H), 6,09-6,16 (dd, 1H), 6,37-6,42 (dd, 1H) ppm.

Ejemplos de polimerización:

Ejemplo 2: Homopolimerización de exo-VCA en 1-metoxi-2-propanol

En un matraz de 250-mL con agitador se colocaron previamente 106,5 g de 1-metoxi-2-propanol y 30,0 g de exo-VCA (Contenido de sólidos: 20 %). En la corriente de nitrógeno y bajo agitación se calentó la mezcla a 120 °C. Se añadió en un periodo de 3 h una solución de 0,3 g de tert.-butilperoxi-2-etilhexanoato (compañía Akzo Nobel) en 14,7 g de 1-metoxi-2-propanol. Se agitó la carga de reacción por 1 h a 120 °C.

Después del enfriamiento a 20°C se analizó el polímero sin aislamiento previo, por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) con el solvente tetrahidrofurano (equipo de análisis GPC de la compañía Waters, rata de flujo: 1 mL THF/min, detector UV Lambda-Max 481, 254 nm, compañía Waters; cuatro columnas de PL-Gel conectadas en serie, material de la columna: matriz entrecruzada de poliestireno-divinilbenceno, tamaño de partícula 5 µm, ancho de poro: 2 x 500 Angström, 1 x 1000 Angström, 1 x 10000 Angström). Los análisis dieron como resultado un polímero con Mn = 2940 g/mol y Mw = 6680 g/mol, lo cual corresponde a una dispersidad de aproximadamente 2,3.

El espectro de ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz) del polímero exhibe, entre otros, una señal con desplazamiento químico de 4,7 ppm, el cual puede ser asignado al átomo de hidrógeno del grupo CH insaturado, en posición α al anillo de 1,3-dioxolano-2-ona, así como una señal con un desplazamiento químico de aproximadamente 4,1 ppm, que puede ser asignada al grupo CH₂ en posición α al radical acrilato (referencia: tetrametilsilano). La relación de intensidad de ambas señales es de 0,99 : 2,00. Con ello, el espectro ¹H-RMN confirma que se mantiene el doble enlace exocíclico en la posición 5 del anillo de 1,3-dioxolano-2-ona. El espectro ¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz) muestran la señal del

átomo de carbono del grupo carbonilo del anillo de 1,3-dioxolano-2-ona en aproximadamente 151 ppm, la señal del átomo de carbono olefínico endocíclico en aproximadamente 153 ppm y la señal del átomo de carbono del grupo CH, que están en posición α al anillo 1,3-dioxolano-2-ona, en aproximadamente 96 ppm.

Ejemplo 3: Homopolimerización de exo-VCA en dimetilcarbonato

- 5 En un matraz de 250 mL con agitador se colocaron previamente 35,0 g de dimetilcarbonato y 10,0 g de exo-VCA (Contenido de sólidos: 17 %). En la corriente de nitrógeno y bajo agitación se calentó la mezcla a 85 °C. Se añadió en un periodo de 3 h una solución de tert.-butilperoxipivalato (0,3 g, 75 % en hidrocarburos, compañía Pergan) en 14,9 g de dimetilcarbonato. Se agitó la carga de reacción por 1 h a 85 °C.

- 10 Se analizó el polímero sin aislamiento previo por medio de GPC (solvente tetrahidrofurano). El análisis dio como resultado un polímero con $M_n = 1153$ g/mol y $M_w = 36769$ g/mol, lo cual corresponde a una dispersidad de aproximadamente 31,9. El espectro ^1H -RMN muestra las mismas señales e intensidades relativas que el espectro del Ejemplo 2.

Ejemplo 4: Homopolimerización de exo-VCA en glima

- 15 La producción ocurrió de manera análoga al Ejemplo 3, en la que el solvente era glima y el contenido de sólidos fue 30 %.

Después del enfriamiento a 20 °C se analizó el polímero sin aislamiento previo, por medio de cromatografía de permeación en gel con el solvente tetrahidrofurano. El análisis dio como resultado un polímero con $M_n = 1123$ g/mol y $M_w = 35004$ g/mol, lo cual corresponde a una dispersidad de aproximadamente 31,2.

Ejemplo 5: Homopolimerización de exo-VCA en anisol

- 20 La producción ocurrió de manera análoga al Ejemplo 3, en la que el solvente era anisol y el contenido de sólidos fue 30 %.

Después del enfriamiento a 20 °C se analizó el polímero sin aislamiento previo, por medio de cromatografía de permeación en gel con el solvente tetrahidrofurano. El análisis dio como resultado un polímero con $M_n = 711$ g/mol y $M_w = 120710$ g/mol, lo cual corresponde a una dispersidad de aproximadamente 169,8.

Ejemplo 6: Copolimerización de exo-VCA y n-butilacrilato, 20 : 80 p/p

- En un matraz de 250 mL con agitador se colocaron previamente 54,0 g de dimetilcarbonato, 2,4 g de n-butilacrilato y 6,0 g de exo-VCA (contenido de sólidos: 25 %). En la corriente de nitrógeno y bajo agitación se calentó la mezcla a 85 °C. Se añadió en un periodo de 3,5 h una solución de 0,4 g de tert.-butilperoxipivalato (75 % en hidrocarburos, compañía Pergan) en 15,0 g de dimetilcarbonato. 15 min después de comenzar la adición se añadió una solución de 21,6 g de n-butilacrilato en 21,6 g de dimetilcarbonato en un periodo de 3 h. Una vez se añadieron completamente ambas soluciones, se agitó la carga de reacción por 1 h a 85 °C.
- 30

- El espectro ^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz) del polímero exhibe entre otras una señal con desplazamiento químico de 4,7 ppm, la cual puede ser asignada al átomo de hidrógeno del grupo CH insaturado, ubicado en posición α al anillo de 1,3-dioxolano-2-ona, así como una señal con un desplazamiento químico en aproximadamente 4,1 ppm, la cual puede ser asignada al grupo CH_2 en posición α al radical acrilato y el grupo $\text{CH}_2\text{-O-}$ del n-butilacrilato (referencia: tetrametilsilano). La relación de intensidad entre la señal del protón de CH del enlace insaturado en el anillo de carbonato y las señales que se traslapan de los grupos $\text{CH}_2\text{-O}$ está en 1 : 10, como se espera en una relación de exo-VCA y n-butilacrilato de 20 : 80 p/p.
- 35

Ejemplo 7: Copolimerización de exo-VCA, estireno y 2-etilhexilacrilato (EHA), 35 : 35 : 30 p/p

- 40 Se agregaron 56,4 g de n-butilacetato a un matraz de 250 mL y en la corriente de nitrógeno y bajo agitación se calentaron a 120 °C. Se añadió en un periodo de 2 h simultáneamente una mezcla de 4,8 g de peroctoato de tert.-butilo y 24,0 g de n-butilacetato y una mezcla de 42,0 g de estireno, 36,0 g de 2-etilhexilacrilato (EHA) y 42,0 g de exo-VCA. Una vez se añadieron ambas mezclas, se añadió allí en un periodo de 15 min una mezcla de 0,6 g de peroctoato de tert.-butilo y 3,0 g de n-butilacetato y se agitó la carga de reacción a continuación por 2 h a 120 °C.

- 45 El contenido de sólidos fue de 38 %. El análisis por GPC con tetrahidrofurano dio como resultado un polímero con $M_n = 2009$ g/mol y $M_w = 8775$ g/mol, lo cual corresponde a una dispersidad de aproximadamente 4,3.

Ejemplo 8: Copolimerización de exo-VCA, estireno y 2-etilhexilacrilato (EHA), 35 : 35 : 30 p/p

La producción ocurrió de manera análoga al Ejemplo 7, en la que en particular la cantidad de n-butilacetato colocado previamente varió.

El contenido de sólidos fue de 60,1 %. El análisis por GPC con tetrahidrofurano dio como resultado un polímero con $M_n = 2887$ g/mol y $M_w = 17818$ g/mol, lo cual corresponde a una dispersidad de aproximadamente 6,2.

Ejemplo 9: Copolimerización de exo-VCA, estireno y 2-etilhexilacrilato (EHA), 35 : 35 : 30 p/p

5 La producción ocurrió de manera análoga al Ejemplo 7, en la que en particular la cantidad de n-butilacetato colocado previamente varió.

El contenido de sólidos fue de 72,5 %. El análisis por GPC con tetrahidrofurano dio como resultado un polímero con $M_n = 3285$ g/mol y $M_w = 26100$ g/mol, lo cual corresponde a una dispersidad de aproximadamente 8,0.

Ejemplo 10: Copolimerización de exo-VCA, estireno y 2-etilhexilacrilato (EHA), 35 : 35 : 30 p/p

10 La producción ocurrió de manera análoga al Ejemplo 7, en la que en particular la cantidad de n-butilacetato colocado previamente varió.

El contenido de sólidos fue de 80,2 %. El análisis por GPC con tetrahidrofurano dio como resultado un polímero con $M_n = 4565$ g/mol y $M_w = 58671$ g/mol, lo cual corresponde a una dispersidad de aproximadamente 12,9.

Ejemplo 11: Copolimerización de exo-VCA, estireno y 2-etilhexilacrilato (EHA), 35 : 35 : 30 p/p

15 Se agregaron 47,0 g de 1-metoxi-2-metil-2-propanol a un matraz de 250 mL y en la corriente de nitrógeno y bajo agitación se calentaron a 120 °C. Se añadió en un periodo de 2 h simultáneamente una mezcla de 8,0 g de peroxoato de tert.-butilo y 40,0 g de 1-metoxi-2-metil-2-propanol y una mezcla de 42,0 g de estireno, 36,0 g de 2-etilhexilacrilato (EHA) y 42,0 g de exo-VCA. Una vez se añadieron ambas mezclas, se añadió allí en un periodo de 15 min una mezcla de 0,5 g de peroxoato de tert.-butilo y 2,5 g de 1-metoxi-2-metil-2-propanol y a continuación se agitó la carga de reacción por 2 h a 120 °C.

20 El contenido de sólidos fue de 61,0 %. El análisis por GPC con tetrahidrofurano dio como resultado un polímero con $M_n = 3249$ g/mol y $M_w = 15192$ g/mol, lo cual corresponde a una dispersidad de aproximadamente 4,7.

Ejemplo 12: Copolimerización de exo-VCA, estireno y 2-etilhexilacrilato (EHA), 35 : 35 : 30 p/p

25 Se agregaron 94,0 g de n-butilacetato, 7,0 g de estireno y 7,0 g de exo-VCA a un matraz de 250 mL y en la corriente de nitrógeno y bajo agitación se calentaron a 120 °C. Se añadió en un periodo de 2 h simultáneamente una mezcla de 13,6 g de peroxoato de tert.-butilo y 68,0 g de n-butilacetato y una mezcla de 63,0 g de estireno, 69,0 g de 2-etilhexilacrilato (EHA) y 72,4 g de exo-VCA. Una vez se añadieron ambas mezclas, se añadió en un periodo de 15 min una mezcla de 1,0 g de peroxoato de tert.-butilo y 5,0 g de n-butilacetato y a continuación se agitó la carga de reacción por 2 h a 120 °C.

30 El contenido de sólidos fue de 60,3 %. El análisis por GPC con tetrahidrofurano dio como resultado un polímero con $M_n = 2546$ g/mol y $M_w = 15298$ g/mol, lo cual corresponde a una dispersidad de aproximadamente 6,0.

Ejemplo 13: Copolimerización de exo-VCA y 2-etilhexilacrilato (EHA), 50 : 50 p/p

35 Se agregaron 72,0 g de n-butilacetato, 3,6 g de 2-etilhexilacrilato (EHA) y 18,0 g de exo-VCA a un matraz de 250 mL y en la corriente de nitrógeno y bajo agitación se calentaron a 85 °C. Se añadió en un periodo de 3,5 h una mezcla de 0,48 g de tert.-butilperoxipivalato (75 % en hidrocarburos, compañía Pergan) y 18,0 g de n-butilacetato. 15 min después de la adición se añadió una mezcla de 14,4 g de 2-etilhexilacrilato (EHA) y 14,4 g de n-butilacetato en un periodo de 3 h. Una vez se añadieron ambas mezclas, se agitó la carga de reacción por 1 h a 85 °C. A continuación se añadió en un periodo de 15 min una mezcla de 0,48 g de tert.-butilperoxipivalato (75 % en hidrocarburos, compañía Pergan) y 18,0 g de n-butilacetato en un periodo de 5 min y a continuación se agitó la carga de reacción 1 h a 85 °C.

40 El contenido de sólidos fue de 22,9 %. El análisis por GPC con tetrahidrofurano dio como resultado un polímero con $M_n = 4591$ g/mol y $M_w = 42040$ g/mol, lo cual corresponde a una dispersidad de aproximadamente 9,2.

Ejemplo 14: Copolimerización de exo-VCA y 2-etilhexilacrilato (EHA), 50 : 50 p/p

45 Se añadieron 105,0 g de n-butilacetato a un matraz de 250 mL y en la corriente de nitrógeno y bajo agitación se calentaron a 120 °C. Se añadió en un periodo de 2 h simultáneamente una mezcla de 2,8 g de peroxoato de tert.-butilo y 28,0 g de n-butilacetato y una mezcla de 35,0 g de 2-etilhexilacrilato (EHA), 35,0 g de exo-VCA y 35,0 g de n-butilacetato. Una vez se añadieron ambas mezclas, se añadió allí en un periodo de 15 min una mezcla de 0,35 g de peroxoato de tert.-butilo y 3,5 g de n-butilacetato y a continuación se agitó la carga de reacción 2 h a 120 °C.

El contenido de sólidos fue de 30,1 %. El análisis por GPC con tetrahidrofurano dio como resultado un polímero con

Mn = 894 g/mol y Mw = 2743 g/mol, lo cual corresponde a una dispersidad de aproximadamente 3,1.

Ejemplo 15: Copolimerización de exo-VCA y acrilato de metilo, 70 : 30 p/p

Se añadieron 250,0 g de 1-metoxi-2-metil-2-propanol a un reactor de vidrio de 1-L y en la corriente de nitrógeno y bajo agitación se calentaron a 120 °C. Se añadió en un periodo de 2 h simultáneamente una mezcla de 22,4 g de peroxoato de tert.-butilo y 89,6 g de 1-metoxi-2-metil-2-propanol y una mezcla de 126,0 g de acrilato de metilo, 294,0 g de exo-VCA y 100,8 g de 1-metoxi-2-metil-2-propanol. Una vez se añadieron ambas mezclas, se añadió en un periodo de 15 min una mezcla de 2,0 g de peroxoato de tert.-butilo y 8,0 g de 1-metoxi-2-metil-2-propanol y a continuación se agitó la carga de reacción 2 h a 120 °C. Después de enfriar a temperatura ambiente, se concentró la fase inferior enriquecida en polímero (656,7 g, 55,2 %) en el evaporador rotativo hasta 443,5 g (81,7 %). A continuación se diluyó la carga de reacción con 74,2 g de dimetilcarbonato, con lo cual la mezcla de reacción fue clara nuevamente y la viscosidad disminuyó ligeramente.

El contenido de sólidos fue de 50 %. El análisis por GPC con tetrahidrofurano dio como resultado un polímero con Mn = 1299 g/mol y Mw = 9983 g/mol, lo cual corresponde a una dispersidad de aproximadamente 7,7.

Ejemplos de aplicación:

a) entrecruzamiento del homopolímero del ejemplo 2 e investigación de las propiedades mecánicas así como estabilidad al solvente de la película de polímero.

Ejemplo 16: entrecruzamiento a temperatura ambiente, aproximadamente 20 % de contenido de sólidos

A 2 mL de una solución del homopolímero del Ejemplo 2 en 1-metoxi-2-propanol con un contenido de sólidos de aproximadamente 20 % se añadieron 0,12 g de m-xilendiamina (MXDA) pura como agente de curado y se aplicó la mezcla a temperatura ambiente dentro de unos pocos minutos sobre una lámina de acero tratada con fosfato. Después de 20 min estaba seca la película. Después de 24 h se evaluaron las propiedades mecánicas de la película así como su resistencia a los solventes (véase la Tabla 1).

Ejemplo 17: entrecruzamiento a 100 °C, aproximadamente 20 % contenido de sólidos

A 2 mL de una solución del homopolímero del Ejemplo 2 en 1-metoxi-2-propanol con un contenido de sólidos de aproximadamente 20 % se añadieron 0,12 g de m-xilendiamina (MXDA) pura como agente de curado, se curó por 10 min a 100 °C y se aplicó la mezcla sobre una lámina de acero tratada con fosfato. Después de 20 min estaba seca la película. Después de 24 h se evaluaron las propiedades mecánicas de la película así como su resistencia a los solventes (véase la Tabla 1).

Ejemplo 18: entrecruzamiento a temperatura ambiente, aproximadamente 80 % contenido de sólidos

Se usó el homopolímero del Ejemplo 2 en una cantidad tal que el contenido de sólidos de la solución fue aproximadamente 80 %. El agente de curado MXDA fue añadido en la misma relación estequiométrica que en los Ejemplos 16 y 17 y se aplicó el polímero a temperatura ambiente dentro de unos pocos minutos sobre una lámina de acero tratada con fosfato. Después de 24 h se evaluaron las propiedades mecánicas de la película así como su resistencia a los solventes (véase la Tabla 1).

La determinación de la amortiguación de péndulo (número de oscilaciones) ocurrió siguiendo el método de König, descrito en DIN EN ISO 1522.

La determinación del índice de embutición ocurrió según ISO 1520.

La determinación de la resistencia a los solventes ocurrió según DIN 68861-1.

La prueba de corte cruzado ocurrió según DIN ISO 2409 lámina tratada con fosfato.

Tabla 1: Investigación mecánica e investigación de la resistencia a los solventes de la película de homopolímero entrecruzado.

	Película de polímero según Ejemplo 16	Película de polímero según Ejemplo 17	Película de polímero según Ejemplo 18
Amortiguación del péndulo	117	127	120
Prueba de embutición	3,8	3,5	2,9
Resistencia frente a etanol/agua	0	0	4

Resistencia frente a acetato de etilo/etanol	0	0	0
Resistencia frente a xileno	0	0	0

b) Entrecruzamiento de polímeros de acuerdo con la invención, dado el caso mediante uso de diferentes cantidades de diferentes catalizadores, e investigación de las propiedades mecánicas así como resistencia a los solventes de las películas de polímero.

5 Entrecruzamiento con agente de curado de polioliol (procedimiento general de prueba):

Se añadieron conjuntamente 1,86 g de un copolímero (58,6 % en peso en n-butilacetato) producido de manera análoga al Ejemplo 7, 3,9 g de Joncryl® 945 (compañía BASF SE; poliacrilatopolioliol, número de OH = 180, temperatura de transición al vidrio Tg = 17 °C, con tenido de sólidos 76 % en peso en n-butilacetato) y el respectivo catalizador. Se combinaron los materiales de entrada hasta que se formó una mezcla homogénea. Se aplicó la mezcla rápidamente sobre el respectivo sustrato con una rasqueta de caja. Para la determinación de la dureza de la película se aplicó la mezcla con una rasqueta de caja de 200 µm sobre vidrio y para la determinación de la elasticidad y resistencia a los solventes se aplicó la mezcla con una rasqueta de caja de 150 µm sobre lámina tratada con fosfato (Gardobond®). Se sometió por 10 min la película aplicada a una corriente de aire a temperatura ambiente y continuación se curó a 100 °C o 150 °C por 120 min en el horno de secado (curado). La investigación de la película curada ocurrió después del almacenamiento por un día en un espacio climatizado a 20 °C y 42 % de humedad del aire.

	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22
Curado/°C	100	150	100	150
Catalizador	DBU	DBU	DBU	DBU
Cantidad de catalizador/g	0,45	0,45	0,09	0,09
Tiempo del recipiente/min	10	10	>240	>240
Amortiguación de péndulo	105	128	50	131
Prueba de embutición	8,9	8,8	9,4	8,6
Resistencia frente a acetato de etilo/etanol	1	1	1	5
Corte de cuadrícula (G/T)	0-1	0	3	2-3
Aspecto	liso, claro	liso, claro, ligeramente amarillo	liso, claro	liso, claro, ligeramente amarillo
DBU = 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno				

	Ejemplo 23	Ejemplo 24	Ejemplo 25	Ejemplo 26
Curado/°C	100	150	100	150
Catalizador	TPP	TPP	TEA	TEA
Cantidad de catalizador/g	0,9	0,9	0,9	0,9
Tiempo de recipiente/min	>240	>240	>240	>240
Amortiguación de péndulo	26	60	24	72
Prueba de embutición	9,5	9,5	8,5	9,4
Resistencia frente a acetato de etilo/etanol	5	5	5	5

Corte de cuadrícula (G/T)	4-5	4-5	4-5	4-5
Aspecto	liso, claro	liso, claro, ligeramente amarillo	liso, claro	liso, claro, ligeramente amarillo
TPP = Trifenilfosfina				
TEA = Trietilamina				

Entrecruzamiento con agente de curado de amina (procedimiento general de prueba):

- 5 Se agregaron conjuntamente las cantidades indicadas del copolímero indicado y la respectiva amina. No fue necesaria la adición de un catalizador. Se combinaron los materiales de partida, hasta que se formó una mezcla homogénea. Se aplicó la mezcla rápidamente sobre el respectivo sustrato con una rasqueta de caja. Para la determinación de la dureza de la película se aplicó la mezcla con una rasqueta de caja de 200 µm sobre vidrio y para la determinación de la elasticidad y resistencia a los solventes se aplicó la mezcla con una rasqueta de caja de 150 µm sobre lámina tratada con fosfato (Gardobond®). Se sometió por 10 min la película aplicada a una corriente de aire a temperatura ambiente y continuación se curó a 50 °C, 60 °C, 100 °C o 150 °C por 30 min en el horno de secado o por 24 h a temperatura ambiente (curado). La investigación de la película curada ocurrió después del almacenamiento por un día en un espacio climatizado a 20 °C y 42 % de humedad del aire.

La determinación del tiempo de recipiente ocurrió con el copolímero (38 % en peso en n-butilacetato) producido en el Ejemplo 7.

	Ejemplo 27	Ejemplo 28	Ejemplo 29	Ejemplo 30
Curado/°C	22	22	22	50
Cantidad de copolímero del Ejemplo 8/g	4,798	4,765	4,872	4,798
Amina	MXDA	IPA	Mezcla 1	MXDA
Cantidad de amina/mg (cantidad respecto a 1 mol de grupos carbonato)	152 (50 % molar)	377 (100 % molar)	147 (50 % molar)	152 (50 % molar)
Tiempo de recipiente/min	25	>60	5	25
Amortiguación del péndulo	20	14	18	52
Prueba de embutición	9,5	9,5	9,5	9,5
Resistencia frente a acetato de etilo/etanol	3	3	4	3
Corte de cuadrícula (G/T)	0	0	0	0
Aspecto	liso, opaco	liso, opaco	liso, opaco	liso, brillante
MXDA = m-xililendiamina				
IPA = Isoforondiamina				
Mezcla 1 = Mezcla de 72,1 mg de dietilentriamina, 71,4 mg de 2,2-dimetilpropilendiamina y 119,0 mg de isoforondiamina				

	Ejemplo 31	Ejemplo 32	Ejemplo 33	Ejemplo 34
Curado/°C	50	50	100	100
Cantidad de copolímero del ejemplo 5/g	4,765	4,872	4,798	
Amina	IPA	Mezcla 1	MXDA	IPA
Cantidad de amina/mg (cantidad)	377 (100 % molar)	147 (50 % molar)	152 (50 % molar)	377 (100 % molar)

ES 2 609 809 T3

referida a 1 mol de grupos carbonato)				
Tiempo de recipiente/min	> 60	5	25	>60
Amortiguación del péndulo	97	57	87	174
Prueba embutición de	9,0	9,6	9,2	1,8
Resistencia frente a acetato de etilo/etanol	2	3	3	2
Corte de cuadrícula (G/T)	0	0	0	0
Aspecto	liso, brillante	liso, brillante	liso, brillante	liso, brillante

	Ejemplo 35	Ejemplo 36	Ejemplo 37	Ejemplo 38
Curado/°C	100	150	150	150
Cantidad de copolímero del ejemplo 5/g	4,872	4,798	4,765	4,872
Amina	Mezcla 1	MXDA	IPA	Mezcla 1
Cantidad de amina/mg (cantidad referida a 1 mol de grupos carbonato)	147 (50 % molar)	152 (50 % molar)	377 (100 % molar)	147 (50 % molar)
Tiempo de recipiente/min	5	25	> 60	5
Amortiguación del péndulo	106	169	193	151
Prueba embutición de	9,4	8,8	No determinado	9,1
	Ejemplo 35	Ejemplo 36	Ejemplo 37	Ejemplo 38
Resistencia frente a acetato de etilo/etanol	3	3	0	3
Corte de cuadrícula (G/T)	0	0	0	0
Aspecto	liso, brillante	liso, brillante	liso, brillante	liso, brillante

5 En el Ejemplo 42 se usó como agente de curado una mezcla de agente de curado de amina y agente de curado de polirol. No fue necesaria la adición de un catalizador.

	Ejemplo 39	Ejemplo 40	Ejemplo 41	Ejemplo 42
Curado/°C	60	50	100	100
Polímero	Copolímero análogo al Ejemplo 7	Del Ejemplo 4	Homopolímero exo-VCA análogo al Ejemplo 2, 50 % en peso en tetrahidrofurano	Del Ejemplo 8
Cantidad del polímero/g	12,52	5,01	0,985	10,24
Amina polimérica	Jeffamine® D 230	Jeffamine® T 403	IPA	IPA
Cantidad de amina/mg (cantidad referida a 1 mol de grupos carbonato)	1305	439 (40 % molar)	92,7 (50 % molar)	830
Poliol		-	-	Joncryl® 945
Cantidad de polioli/g	-	-	-	3,9
Tiempo de recipiente/min	>180	15 a 16	45 a 135	50
Amortiguación del péndulo	63	113	194	167
Prueba de embutición	>9,5	8,4	0,6	6,3
Resistencia frente a acetato de etilo/etanol	no determinada	1	no determinada	2
Corte de cuadrícula (G/T)	0	0	0	3
Aspecto	brillante	claro	liso, claro, cráter individual	suave

Jeffamine® D 230 es una polieterdiamina primaria obtenible comercialmente de la compañía Huntsman con un peso molecular Mw de aproximadamente 230 a base de aproximadamente 2,5 unidades de repetición de polipropilenglicol. Jeffamine® T 403 es una polietertriamina primaria obtenible comercialmente de la compañía Huntsman, con un peso molecular Mw de aproximadamente 440 a base de aproximadamente 5 a 6 unidades de repetición de polipropilenglicol.

c) Entrecruzamiento del copolímero del Ejemplo 15 (exo-VCA y acrilato de metilo, 70 : 30 p/p) con diferentes cantidades de diferentes aminas

Se añadieron conjuntamente las cantidades indicadas del copolímero producido en el Ejemplo 15 en solución al 60 por ciento en peso en 1-metoxi-2-metil-2-propanol y la respectiva amina. No fue necesaria la adición de un catalizador. Se combinaron los materiales de partida hasta que surgió una mezcla homogénea. Se aplicó la mezcla rápidamente sobre el respectivo sustrato con una rasqueta de caja. Para la determinación de la dureza de la película se aplicó la mezcla con una rasqueta de caja de 200 µm sobre vidrio y para la determinación de la elasticidad y resistencia a los solventes se aplicó la mezcla con una rasqueta de caja de 150 µm sobre lámina tratada con fosfato (Gardobond®). Se sometió por 10 min la película aplicada a una corriente de aire a temperatura ambiente y continuación se curó a 130 °C por 15 min en el horno de secado o por el tiempo indicado a temperatura ambiente (curado). En tanto se establezca la investigación de la película curada después de almacenamiento por varios días, el almacenamiento ocurrió en un espacio climatizado a 20 °C y 42 % de humedad del aire.

	Ejemplo 43	Ejemplo 44	Ejemplo 45	Ejemplo 46
Curado/°C	130	130	130	130
Cantidad de copolímero del ejemplo 15/g	8,33	8,33	8,33	8,33
Amina	Dicicano	MXDA	Jeffamine® D 230	Jeffamine® D 230

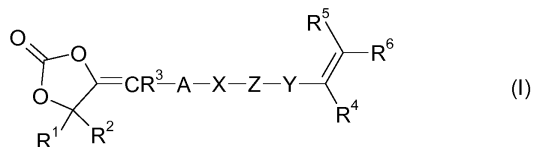
ES 2 609 809 T3

Cantidad de amina/g	1,43	0,93	3,13	1,55
Tiempo de recipiente/min	15	aproximadamente 4	35	40
Amortiguación del péndulo	176,4	190,4	172,2	204,4
Amortiguación del péndulo después de almacenamiento por 3 días	196	204	197	no determinado
Prueba de embutición	5	4,2	7,6	7,8
Resistencia frente a acetato de etilo/etanol	0	0	4	4
Resistencia frente a tolueno	0	0	0	0
Corte de cuadrícula (G/T)	0	0	0	0
Dicicano = 4,4'-Diaminodiciclohexilmetano				

	Ejemplo 47	Ejemplo 48	Ejemplo 49	Ejemplo 50	Ejemplo 51
Curado/°C	22	22	22	22	22
Cantidad de copolímero del ejemplo 15/g	8,33	8,33	8,33	8,33	8,33
Amina	Dicicano	MXDA	MXDA	Jeffamine® D 230	Jeffamine® D 230
Cantidad de amina/g	1,43	1,85	0,93	3,13	1,55
Tiempo de recipiente/min	15	1	aproximadamente 4	35	40
Amortiguación del péndulo después de 2,5 h	no determinada	63	no determinada	no determinada	no determinada
Amortiguación del péndulo después de almacenamiento por 3 días	119	133	161	30	146
Amortiguación del péndulo después de almacenamiento por 7 días	134	125	153	24	155
Prueba de embutición	4	7,8	2,3	8,4	8,1
Resistencia frente a acetato de etilo/etanol	0	5	1	5	4
Resistencia frente a tolueno	0	3	0	3	0
Corte de cuadrícula (G/T)	0	0	0	0	0

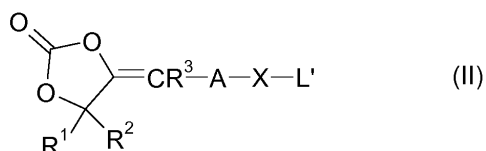
REIVINDICACIONES

1. Compuestos de la fórmula I,

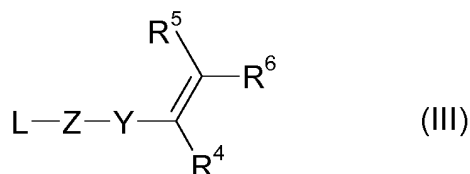


en la que

- 5 R^1 y R^2 representan independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , alcoxi- C_1-C_4 -alquilo- C_1-C_4 , cicloalquilo C_5-C_6 , fenilo o fenil alquilo- C_1-C_4 ;
- R^3 representa hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_4 - alquilo- C_1-C_4 , cicloalquilo C_5-C_6 , fenilo o fenil alquilo- C_1-C_4 ;
- R^4 representa hidrógeno, alquilo- C_1-C_4 , CH_2COOR^8 , fenilo o fenil alquilo- C_1-C_4 ;
- 10 R^5 y R^6 representan independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo- C_1-C_4 o uno de los radicales R^5 o R^6 puede representar también $COOR^8$ o CH_2COOR^8 ;
- A representa un enlace químico o alcanodiilo C_1-C_4 ;
- X representa O o NR^7 ;
- Z representa un enlace químico, PO_2 , SO_2 o $C=O$;
- Y representa un enlace químico, CH_2 o $CHCH_3$;
- 15 R^7 en tanto esté presente, representa alquilo C_1-C_6 ;
- R^8 en tanto esté presente, representa hidrógeno o alquilo C_1-C_6 .
2. Compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, en los que R^1 y R^2 representan en cada caso hidrógeno o alquilo C_1-C_6 .
3. Compuestos de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en los que R^3 representa hidrógeno.
- 20 4. Compuestos de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores en los que
- A representa etanodiilo;
- X representa O; y
- Z representa $C=O$.
5. Compuestos de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en los que Y representa un enlace químico.
- 25 6. Método para la producción de compuestos de la fórmula I, en el que un compuesto de la fórmula general II



reacciona con un compuesto de la fórmula general III



en la que

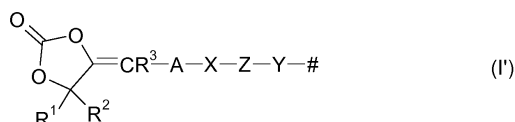
L representa un grupo saliente nucleofílico que puede ser eliminado;

L' representa hidrógeno o un grupo alquil C₁-C₄-carbonilo

y A, X, Y, Z, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ exhiben los significados mencionados en una de las reivindicaciones anteriores.

5 7. Método según la reivindicación 6, en el que L representa OH o alcoxi C₁-C₈, Z representa C=O y X representa O y la reacción es ejecutada bajo las condiciones de una esterificación o transesterificación.

8. Polímero que exhibe una columna vertebral de polímero constituida por átomos de carbono, al cual están unidos grupos funcionales de la fórmula I',



10 en la que #representa la unión a la columna vertebral de polímero y R¹, R², R³, A, X, Z y Y exhiben los significados mencionados en una de las reivindicaciones 1 a 5.

9. Polímero que está constituido por compuestos M polimerizados etilénicamente insaturados, en el que los compuestos M comprenden por lo menos 1 % en peso, referido a la cantidad total de los compuestos etilénicamente insaturados que se unen al polímero, de por lo menos un compuesto de la fórmula I de acuerdo con la reivindicación 1.

15 10. Polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 o 9 en forma de un homopolímero del compuesto de la fórmula I.

11. Polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 o 9, que contiene copolimerizado 1 a 99 % en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula I y 1 a 99 % en peso por lo menos un comonomero b monoetilénicamente insaturado y/o dietilénicamente insaturado conjugado, en el que los comonomeros b) son elegidos de entre

20 - ácidos mono C₃-C₈ y dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados,

- amidas de ácidos mono C₃-C₈ o dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados,

-anhídridos de ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados,

- hidroxialquil-C₂-C₄-ésteres de ácidos mono C₃-C₈ o dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados,

- ácidos sulfónicos monoetilénicamente insaturados y sus sales,

25 - nitrilos monoetilénicamente insaturados con 3 a 5 átomos de C,

- N-vinilheterociclos,

- compuestos monoetilénicamente insaturados con por lo menos un grupo polióxido de alquilen-C₂-C₄,

-hidrocarburos vinilaromáticos,

30 - ésteres de ácidos monocarboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados con alcoholes C₁-C₂₀, cicloalcoholes C₅-C₈, fenil-alcoholes C₁-C₄ o fenoxi-alcoholes C₁-C₄,

- diésteres de ácidos dicarboxílicos C₄-C₈ monoetilénicamente insaturados con alcoholes C₁-C₂₀, cicloalcoholes C₅-C₈, fenil-alcoholes C₁-C₄ o fenoxi- alcoholes C₁-C₄,

- alquilamidas C₁-C₂₀ y dialquilamidas C₁-C₂₀ de ácidos carboxílicos C₃-C₈ monoetilénicamente insaturados,

- vinilésteres de ácidos carboxílicos alifáticos con 1 a 20 átomos de C,

35 - olefinas C₄-C₁₀ etilénicamente insaturadas conjugadas,

- olefinas C₂-C₂₀,

- olefinas C₂-C₂₀ sustituidas con halógenos,

- monómeros monoetilénicamente insaturados, que exhiben uno o dos grupos epóxido,

- monómeros monoetilénicamente insaturados, que exhiben por lo menos un grupo carbonato,

- ésteres de ácidos monocarboxílicos C_3-C_8 monoetilénicamente insaturados con alquenoles C_8-C_{24} o alcanodienoles C_8-C_{24} y ésteres de ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados con alquenoles C_8-C_{24} o alcanodienoles C_8-C_{24} .

5 12. Polímero de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el polímero contiene copolimerizado adicionalmente por lo menos un comonómero c, el cual exhibe 2, 3 o 4 dobles enlaces etilénicamente insaturados no conjugados.

13. Uso de polímeros de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 12 como componentes en composiciones de agente aglutinante 2K.

10 14. Uso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la composición de agente aglutinante contiene por lo menos un compuesto que exhibe por lo menos 2 grupos funcionales F, que son elegidos de entre grupos hidroxilo, grupos amino primarios y secundarios alifáticos, grupos fosfina, grupos fosfonato y grupos mercaptano.

15. Uso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que la relación molar de grupos funcionales de la fórmula I' a los grupos funcionales F está en el intervalo de 1 : 10 a 10 : 1.