

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 881**

51 Int. Cl.:

C08G 18/20	(2006.01)	C08L 75/04	(2006.01)
C09D 175/04	(2006.01)		
B01J 31/22	(2006.01)		
C08G 18/08	(2006.01)		
C08G 18/16	(2006.01)		
C08G 18/32	(2006.01)		
C08G 18/48	(2006.01)		
C08G 18/72	(2006.01)		
B01J 27/14	(2006.01)		
B01J 27/24	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.07.2008 PCT/FR2008/051403**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.02.2009 WO09016322**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2008 E 08826723 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018 EP 2170973**

54 Título: **Síntesis de uretanos y poliuretanos catalizadas por carbenos**

30 Prioridad:

25.07.2007 FR 0756727

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

22.10.2018

73 Titular/es:

**VENCOREX FRANCE (50.0%)
196 allée Alexandre Borodine
69800 Saint-Priest, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MIGNANI, GÉRARD;
DESTARAC, MATHIAS;
TATON, DANIEL;
GNANOU, YVES;
BACEIREDO, ANTOINE;
KATO, TSUYOSHI;
BONNETTE, FABIEN y
SIVASANKARAPILLAI, GOPAKUMAR**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 686 881 T3

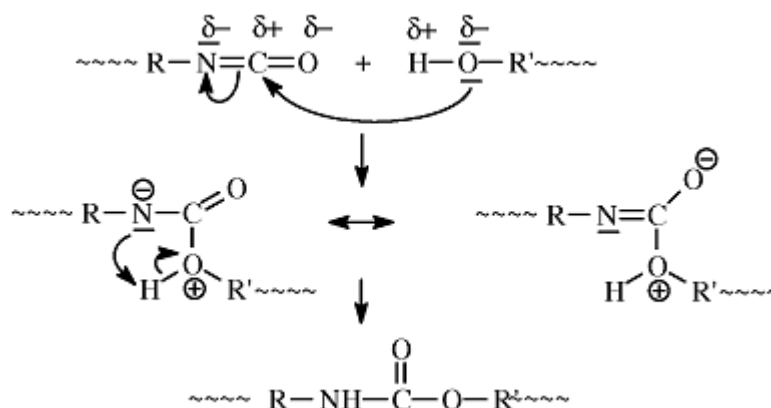
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Síntesis de uretanos y poliuretanos catalizadas por carbenos

La presente invención se refiere a un método de preparación de compuestos portadores de al menos un grupo funcional uretano, por reacción de compuestos portadores de grupos funcionales isocianato y de compuestos portadores de grupos hidroxilo, este método siendo particularmente adecuado para la síntesis de poliuretanos.

La formación de un grupo funcional uretano (función divalente de fórmula O-C(=O)-NH-, también denominado grupo funcional carbamato), por reacción entre un grupo hidroxilo (-OH) y un grupo funcional isocianato (-N=C=O) es una reacción bien conocida, que ha sido el objeto de numerosas publicaciones. Generalmente se admite que usa el mecanismo de formación que sigue a continuación:



Al usar compuestos portadores de al menos dos grupos isocianato y compuestos portadores de al menos dos grupos hidroxilo en la reacción que se ha mencionado anteriormente, se realiza una polimerización que conduce a poliuretanos que comprenden un encadenamiento de unidades de tipo [-R-NH-CO-O-R'-O-CO-NH-].

Las reacciones mencionadas anteriormente de formación de grupos funcionales uretano efectivamente por lo general son cuantitativas, incluso totales, y esto lo más a menudo a partir de la temperatura ambiente, en particular cuando se usa en alcoholes primarios o secundarios a modo de compuestos hidroxilados (y en particular cuando se usan des alcoholes primarios). Sin embargo, en general se aconseja catalizar estas reacciones, y en particular cuando se trata de reacciones de formación de poliuretanos.

La catálisis de la reacción tiene como objeto en particular minimizar las reacciones de interferencia susceptibles de generar productos secundarios indeseables. En efecto, el grupo funcional isocianato, muy reactivo, reacciona muy fácilmente no solo con los grupos -OH, sino también con todas las especies nucleófilas portadoras de protones inestables presentes en el medio de reacción. En particular, los grupos funcionales isocianato son susceptibles de reaccionar con agua para formar un ácido carbámico inestable, degradándose en amino. El propio amino formado de ese modo puede reaccionar a continuación con otro grupo isocianato, para formar una urea, que, a su vez, se puede añadir sobre otro grupo isocianato para formar un biuret.

Para catalizar reacciones de formación de grupos funcionales uretano, y en particular reacciones de síntesis de poliuretano, en particular se ha propuesto el uso de catalizadores organometálicos, en particular compuestos organometálicos a base de metales tales como estaño, como los que se describen por ejemplo en *"Waterborne & Solvent Based Surface Coatings and their Applications"*, ISBN 0471 078868, Volumen III: *Polyurethanes*, P. Ardaud, E. Charrière-Perroud, C. Varron, editado por P. Thomas, y publicado en 1998 por SITA Technology Ltd., o bien incluso en el artículo *"Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications"* 6e *Progress in Polymer Science*, Volumen 32, Artículo 3, páginas 352-418 D.K. Chattopadhyay y K.V.S.N. Raju (marzo de 2007).

Estos catalizadores a base de metales de tipo estaño no parecen muy satisfactorios, y esto en particular cuando se desea catalizar una reacción de síntesis de poliuretanos. En efecto, estos catalizadores presentan una toxicidad elevada, que implica la gestión controlada de su manipulación, en particular para evitar un impacto negativo en el medio ambiente.

Además, los metales de estos catalizadores también son susceptibles de contaminar los uretanos sintetizados, lo que resulta particularmente problemático en el caso en donde se sintetizan composiciones poliméricas, en donde los metales tienden a encontrarse atrapados de forma relativamente irreversible, comprometiendo de ese modo el número de aplicaciones potenciales de las composiciones poliméricas obtenidas.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un nuevo medio para catalizar la reacción mencionada anteriormente de formación de un grupo funcional uretano, que permita en particular catalizada de manera eficaz

una reacción de síntesis de poliuretano, a la vez que se evitan los problemas relacionados con el uso de catalizadores a base de metales tales como estaño.

5 En este sentido, la presente invención tiene como objeto un método de preparación de un compuesto que comprende al menos un grupo uretano -HN-C(=O)-O , dicho método comprendiendo una etapa (E) en donde se hace reaccionar un compuesto (I) que comprende portador de dos grupos funcionales isocianato -N=C=O (también designado por -NCO en lo sucesivo en la descripción) con un compuesto orgánico (II) portador de dos grupos hidroxilo -OH , esta reacción siendo realizada en presencia de un carbeno (III) usado a modo de catalizador.

10 La invención también tiene como objeto, según otro aspecto, el uso de un carbeno a modo de catalizador de la reacción de un compuesto (I) portador de dos grupos funcionales isocianato -N=C=O con un compuesto orgánico (II) portador de dos grupos hidroxilo -OH , para formar un compuesto que comprende al menos un grupo uretano -HN-C(=O)-O .

También se describe un kit para la preparación de un compuesto que comprende al menos un grupo uretano -HN-C(=O)-O , dicho kit incluyendo:

- 15
- un compuesto (I) portador de dos grupos funcionales isocianato -N=C=O , contenido en un primer recipiente;
 - un compuesto orgánico (II) portador de dos grupos hidroxilo -OH , separado del compuesto (I), contenido en un segundo recipiente, distinto del primer recipiente, dicho compuesto (II) siendo aislado del compuesto (I);
 - 20 - un carbeno contenido en un recipiente, que puede ser el primer recipiente, el segundo recipiente, o bien incluso un tercer recipiente distinto de los otros dos.

Este kit se puede usar para la realización de la etapa (E), mezclando en conjunto los contenidos de los recipientes del kit.

Según un modo de realización posible, el kit incluye:

- 25
- un primer recipiente (R1) que contiene un compuesto (I) portador de dos grupos funcionales isocianato -N=C=O en asociación con un carbeno;
 - un segundo recipiente (R2) que contiene un compuesto orgánico (II) portador de dos grupos hidroxilo -OH , separado del compuesto (I).

Como alternativa, según otro modo de realización posible, el kit puede comprender:

- 30
- un primer recipiente (R1') que contiene un compuesto (I) portador de dos grupos funcionales isocianato -N=C=O ;
 - un segundo recipiente (R2') que contiene un compuesto orgánico (II) portador de dos grupos hidroxilo -OH en asociación con un carbeno, dicho compuesto (II) siendo separado del compuesto (I).

35 En el sentido de la presente descripción, el término "*carbeno*" se refiere a una especie química, por lo general eléctricamente neutra, que comprende un carbono divalente que comprende los electrones no enlazantes, estos dos electrones no enlazantes están referencia en forma emparejada (singlete), pero que también pueden estar en forma no emparejada (triplete). Lo más a menudo, un carbeno en el sentido de la invención es un carbeno en el sentido más habitual del término, es decir, una especie que comprende 6 electrones de valencia, y sin carga eléctrica. Sin embargo, en el sentido de que se usa en el presente documento, la noción de carbeno también incluye, compuestos del tipo que se ha mencionado anteriormente en donde el carbono divalente es portador de un duplete electrónico suplementario o bien que participan un enlace deslocalizado y/o en donde el carbono divalente es portador de una carga eléctrica (por lo general una carga negativa opcionalmente deslocalizada).

45 En el contexto de la presente invención, los inventores ahora han puesto en evidencia que un carbeno tal como se ha definido anteriormente asegura una catálisis eficaz de la reacción de un grupo isocianato con un grupo hidroxilo. Sin querer quedar ligado de forma rígida a una teoría particular, los resultados de los inventores indican que el carbeno parece activar de forma particularmente eficaz la reactividad del grupo funcional carbonilo del isocianato, el carbeno exaltando posiblemente el carácter electrófilo del carbono.

50 Además del hecho de que no presenta la toxicidad de los catalizadores organometálicos a base de estaño, el carbeno usado según la invención presenta además la ventaja de permitir una catálisis a baja temperatura, por ejemplo a temperatura ambiente, el carbeno no necesitando, en general, una activación térmica. Por lo tanto, la etapa (E) del método de la invención se realiza a una temperatura que varía de 10 a 80 °C, esta temperatura siendo, como regla general, inferior o igual a 70 °C, y lo más a menudo inferior o igual a 60 °C. Por lo general, la etapa (E) se realiza a una temperatura que varía de 15 a 60 °C, por ejemplo de aproximadamente 40 a 50 °C.

El método de la invención se puede usar de forma ventajosa para la preparación de poliuretanos.

La etapa (E) del método de la invención usa:

- compuestos (I) que comprenden al menos un compuesto portador de dos grupos isocianato NCO (opcionalmente en mezcla con compuestos (I) portadores de un solo grupo funcional isocianato), y

5 - compuestos (II) que comprenden al menos un compuesto portador de dos grupos hidroxilo -OH (opcionalmente en mezcla con compuestos (I) portadores de un solo grupo funcional -OH).

En la etapa (E), se hacen reaccionar compuestos (I) portadores de dos grupos isocianato -NCO con compuestos (II) portadores de dos grupos hidroxilo -OH.

10 Además los inventores han puesto en evidencia que, cuando se usa para la preparación de polímeros de poliuretano, el método de la invención permite preparar de forma selectiva o bien poliuretanos de tipo solubilizable (que tienen generalmente una estructura lineal o muy ligeramente ramificada), o bien poliuretanos de tipo insolubilizable (que tienen una estructura tridimensional compleja, reticulada o gelificada).

15 Por "*poliuretano solubilizable*", en el presente documento se hace referencia a un polímero capaz de conducir a una solución monofásica (generalmente transparente), cuando se introduce en un disolvente apropiado, la viscosidad de esta solución pudiendo ajustarse en función de la cantidad de disolvente usado. Un polímero solubilizable de este tipo en general tiene una estructura de tipo lineal, es decir, una estructura esencialmente monodimensional, constituido esencialmente por un encadenamiento lineal de unidades de monómeros divalentes unidas entre ellas por grupos funcionales uretano. Sin embargo, ciertos polímeros solubles pueden presentar un bajo grado de ramificación, la ramificación no perjudicando necesariamente el carácter soluble del polímero.

20 Por el contrario, un "*poliuretano insolubilizable*" se refiere a un polímero insoluble en cualquier disolvente, que comprende generalmente un encadenamiento de unidades de monómero al menos en parte trivalentes, unidas entre ellas por grupos funcionales uretano y que se presentan lo más a menudo en forma de composiciones de estructura compleja, por lo general gelificadas y/o reticuladas, lo que les confiere su carácter insoluble.

25 El acceso a poliuretanos lineales o, por el contrario, de estructura tridimensional se puede controlar según la invención mediante una elección adecuada de parámetros de realización de la etapa (E) del método, incluyendo en particular el grado de funcionalización de los monómeros, el orden de adición de los compuestos (I), (II) e (III) en el medio de reacción, y, en ciertos casos, la cantidad de carbeno introducida y opcionalmente la temperatura.

De forma más precisa, en función de la naturaleza del polímero cuya síntesis se busca, se usa preferiblemente el método de la invención en las siguientes condiciones:

30 ■ **cuando se desea sintetizar poliuretanos solubilizables:**

Aunque no se requiera de forma sistemática, se recomienda usar, en la etapa (E) del método, compuestos difuncionales a modo de compuestos (I) e (II), opcionalmente en asociación con compuestos monofuncionales, pero excluyendo compuestos portadores de más de dos grupos funcionales -OH y/o -NCO dentro de la misma molécula. En otros términos, dentro de la etapa (E), en cada uno de los compuestos presentes, la suma del número de grupos 35 funcionales -NCO y del número de grupos funcionales -OH es de preferencia como máximo igual a 2. En este sentido, lo más a menudo se usan compuestos (I) portadores exactamente de 2 grupos isocianato que se hacen reaccionar con compuestos portadores exactamente de 2 grupos -hidroxilo.

40 Según un modo de realización ventajoso para sintetizar poliuretanos de tipo solubilizable, se usan compuestos difuncionales a modo de compuestos (I) e (II), opcionalmente en asociación con compuestos monofuncionales, y la etapa (E) comprende la adición de los compuestos (I) en un pie de tanque, este pie de tanque conteniendo:

- los compuestos (II) portadores de grupos hidroxilo -OH; y
- un carbeno (III).

45 En el contexto más específico de uso de compuestos (I) aromáticos (como en el diisocianato de tolueno, por ejemplo), los inventores además han observado que, en particular para evitar fenómenos de reticulación y/o de gelificación, además es preferible realizar el método en condiciones específicas, entre las cuales se pueden mencionar las dos variantes preferibles, no limitantes, que se describen a continuación:

- **Primera Variante útil para compuestos (I) aromáticos:**

Orden de edición de los compuestos de tipo (II)+(III), a continuación (I) con control de la cantidad de catalizador introducido

50 Según esta primera variante que permite el acceso a poliuretanos solubilizables a partir de compuestos (I) aromáticos, la etapa (E) del método comprende la adición de un compuesto (I) aromático que comprende

exactamente dos grupos isocianato -NCO, en un pie de tanque en donde previamente se ha mezclado un compuesto (II) que comprende exactamente dos grupos hidroxilo -OH con un carbeno (III), la proporción molar de carbeno/NCO de la cantidad total de carbeno introducido con respecto a la cantidad total de grupos funcionales isocianato -NCO introducidos siendo inferior a 0,002, de forma ventajosa inferior a 0,0015, más preferiblemente inferior o igual a 0,001 (por ejemplo entre 0,0001 y 0,001).

En el contexto de esta primera variante, se comprueba que es necesario usar una cantidad limitada de catalizador de carbeno. En efecto los inventores han observado que, según esta variante del método, una cantidad demasiado importante de catalizador induce una gelificación del medio de reacción, que se debe posiblemente a una reticulación de los grupos funcionales isocianato, comprobándose que esta gelificación es además tanto más rápida que la proporción de carbeno/NCO mencionada anteriormente aumenta. El límite de la proporción de carbeno/NCO para el que se comienza a observar una gelificación depende por supuesto de la naturaleza exacta de los compuestos (I) e (II) usados. Sin embargo, en la mayoría de los casos, la gelificación se evita colocándose en los intervalos preferibles de proporción molar de carbeno /NCO que se han indicado anteriormente, y esto deforma totalmente particular cuando esta proporción es inferior a 0,0015.

Además, siempre para evitar el fenómeno de gelificación del medio, es preferible, según esta variante particular del método, realizar la etapa (E) a baja temperatura, de preferencia a menos de 40 °C, más preferiblemente inferior a menos de 30 °C por lo general entre 15 y 25 °C.

Según esta primera variante, los compuestos (I) aromáticos que comprenden exactamente dos grupos isocianato e (II) que comprenden exactamente dos grupos hidroxilo se pueden usar opcionalmente en asociación con compuestos monofuncionales (en particular monoalcoholes), pero según esta variante se excluye el uso de los compuestos portadores de dos o más grupos funcionales -OH y/o -NCO en el seno de una misma molécula. Según uno de realización particular de la primera variante, únicamente se usan compuestos (I) aromáticos que comprenden exactamente dos grupos isocianato y compuestos (II) que comprenden exactamente dos grupos hidroxilo, con la exclusión de otros compuestos portadores de grupos funcionales hidroxilo y/o isocianato.

- Segunda Variante útil para compuestos (I) aromáticos:

Orden de adición de compuestos en primer lugar de tipo (I) +(II), y a continuación (III)

Según esta segunda variante que permite el acceso a poliuretanos solubilizables a partir de compuestos (I) aromáticos, el método de la invención comprende una etapa (E⁰) previa a la etapa (E), en donde se hacen reaccionar compuestos (I) aromáticos que tienen exactamente dos grupos isocianato -NCO y compuestos (II) que tienen exactamente dos grupos hidroxilo -OH, en ausencia de carbeno (III) (y, lo más a menudo sino de forma sistemática, en ausencia de cualquier catalizador), la etapa (E) siendo realizada a continuación añadiendo al medio obtenido al final de la etapa (E⁰) el carbeno (III), opcionalmente con una adición conjunta de compuestos (I) y/o (II) adicionales, idénticos o diferentes a los usados en la etapa (E⁰).

En la etapa (E⁰) de esta segunda variante específica, generalmente se forman prepolímeros (PNCO) portadores de dos grupos isocianato terminales y/o prepolímeros (POH) portadores de dos grupos hidroxilo terminales. Los prepolímeros PNCO son susceptibles de desempeñar el papel de compuestos de diisocianato en la etapa (E), del mismo modo que los compuestos (I). además, los prepolímeros POH son susceptibles de desempeñar el papel de compuestos de dihidroxilo en la etapa (E) del mismo modo que los compuestos (II).

Los inventores han puesto en evidencia en la actualidad que usando las condiciones particulares de la segunda variante, se consigue inhibir el fenómeno de gelificación.

En el contexto de esta segunda variante, a menudo se comprueba que es ventajoso realizar la etapa (E) con una proporción molar de carbeno/NCO de la cantidad total de carbeno introducido con respecto a la cantidad total de grupos funcionales isocianato -NCO introducidos inferior a 0,05, de forma ventajosa inferior a 0,02, más preferiblemente inferior o igual a 0,01, por ejemplo entre 0,001 y 0,01.

Además, a menudo se desvela que es ventajoso realizar las etapas (E⁰) y (E) de esta segunda variante a una temperatura inferior o igual a 60 °C, de preferencia a menos de 50 °C, incluso más preferiblemente a menos de 30 °C, por ejemplo entre 15 y 30 °C.

Aún ahí, los compuestos (I) aromáticos que comprenden exactamente dos grupos isocianato e (II) que comprenden exactamente dos grupos hidroxilo se pueden usar opcionalmente en asociación con compuestos monofuncionales (en particular monoalcoholes), pero según esta variante se excluye el uso de los compuestos portadores de dos o más grupos funcionales -OH y/o -NCO en el seno de la misma molécula. Según un modo de realización particular de la segunda variante, se usan únicamente compuestos (I) aromáticos que comprenden exactamente dos grupos isocianato y compuestos (II) que comprenden exactamente dos grupos hidroxilo, con la exclusión de otros compuestos portadores de grupos funcionales hidroxilo y/o isocianato.

La síntesis de poliuretanos solubilizables según la invención, en particular por medio de las variantes preferibles que se han descrito anteriormente, se puede usar de forma ventajosa para la preparación de poliuretanos termoplásticos,

por ejemplo poliuretanos termoplásticos que comprenden unidades alternativas de monómeros rígidos y unidades de monómeros flexibles.

De forma más específica, la variante mencionada anteriormente, usando la sucesión de etapas (E⁰) y (E) se puede usar de forma ventajosa para sintetizar poliuretanos lineales que tengan una estructura secuenciada (copolímero de tipo "de bloques"). En este sentido, en la etapa (E⁰), por lo general se usa en los compuestos (I) e (II) con una proporción molar NCO/OH, que corresponde al número de grupos isocianato introducidos con respecto al número de grupos hidroxilo introducidos, superior a 1 (por ejemplo con una proporción molar NCO/OH entre 0,8 y 1,2), y, en la etapa (E) se añaden compuestos dihidroxilados (II) distintos a los de la etapa (E⁰). En estas condiciones, de forma sistemática se crean, en la etapa (E⁰), "núcleos" de polímeros sobre los que se injertan, en la etapa (E), cadenas de polímeros ("ramas terminales" o "enlaces inter-núcleos") de naturaleza química diferente a la de los núcleos.

■ cuando se desean poliuretanos insolubilizables

En el caso específico del uso de compuestos (I) aromáticos, una solución para obtener poliuretanos insolubilizables consiste en usar la Primera Variante tal como se ha descrito anteriormente en la presente distinción para la síntesis de polímeros solubilizables, pero usando por el contrario una cantidad más elevada de catalizador, con el fin de colocarse en condiciones en donde la proporción molar de carbeno/NCO es superior al valor límite a partir del cual se comienza a observar la reticulación. En general, se obtiene el resultado reducido cuando se usa una proporción superior a 0,003, esta proporción siendo de forma ventajosa superior o igual a 0,005.

La preparación de poliuretanos insolubilizables (gelificados o reticulados) según el método de la invención se puede usar en particular para la síntesis de espumas flexibles o rígidas. En este sentido, según técnicas bien conocidas en el campo (que se describen en particular en "Waterborne & Solvent Based Surface Coatings and their Applications", ISBN 0471 078868, Volumen III: *Polyurethanes*, P. Ardaud, E. Charrière-Perroud, C. Varron, editado por P. Thomas, y publicado en 1998 por SITA Technology Ltd., o bien incluso en "Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications" *Progress in Polymer Science*, Volumen 32, Artículo 3, páginas 352-418 D.K. Chattopadhyay y K.V.S.N. Raju (marzo de 2007)), se pueden usar por lo general agentes porógenos, generar anhídrido carbónico *in situ* por adición controlada de agua sobre un exceso de diisocianato o bien incluso usar un disolvente volátil tal como triclorofluorometano, o CH₂Cl₂ y vaporizado mediante calentamiento.

A continuación se describirán con más detalles diferentes aspectos específicos y modos de realización preferibles del método de la invención.

El carbeno (III) usado

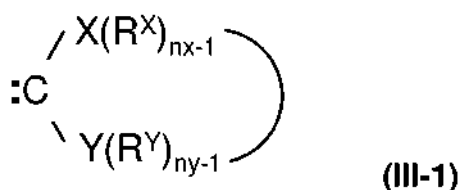
El carbeno (III) usado en la etapa (E) el método de la invención se usa de forma específica a modo de catalizador de la reacción de un grupo isocianato portado por un compuesto (I) con un grupo hidroxilo portado por un compuesto (II).

Lo más a menudo con el medio de reacción de la etapa (E) no contiene otro catalizador más que el carbeno (III). En particular, lo más a menudo, este medio de reacción no contiene catalizadores organometálicos.

Además se debe observar que los carbonos presentes en el medio de reacción de la etapa (E) todos, en general, están disponibles a modo de catalizador, y que, lo más a menudo, ninguno de los carbonos presentes desempeñan el papel, por ejemplo, de ligando en un complejo organometálico.

Con respecto a su naturaleza química exacta, se debe observar que la mayor parte de los carbonos permiten obtener los resultados buscados en el contexto de la presente solicitud. Sin embargo, de forma ventajosa, el carbeno (III) usado en la etapa (E) del método de la invención presenta al menos una de las características preferibles que se presentan a continuación.

El carbeno (C) usado comprende, en α de su carbono divalente, un heteroátomo elegido entre N, S, P, Si y O. De forma ventajosa, en este contexto, el carbeno (III) responde a la fórmula general (III-1) que sigue a continuación:



45 en donde:

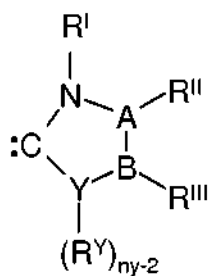
- X es un átomo de nitrógeno;

- Y es un heteroátomo elegido entre N, S, P, Si y O;
- n_x y n_y son dos números enteros, iguales respectivamente a la valencia del heteroátomo X y la valencia del heteroátomo Y (es decir, 2 cuando el heteroátomo es S u O; 3 cuando el heteroátomo es N o P; y 4 cuando el heteroátomo es Si);
- cada uno de los grupos R^x y R^y unidos a los heteroátomo X e Y representa, independientemente de los otros grupos, una cadena de hidrocarburo, lineal o ramificado, opcionalmente ciclado total o parcialmente, y opcionalmente sustituido, esta cadena siendo de preferencia:
 - un grupo alquilo, alqueno o alquino, lineal o ramificado opcionalmente sustituido, por ejemplo por al menos un grupo perfluoroalquilo,
 - un grupo perfluoroalquilo, lineal o ramificado;
 - un grupo cicloalquilo, opcionalmente sustituido, por ejemplo por al menos un grupo alquilo o alcoxi;
 - un grupo arilo opcionalmente sustituido, por ejemplo por al menos un grupo alquilo o alcoxi;
 - un grupo alquilarilo o arilalquilo, en donde la parte arilo está opcionalmente sustituida, por ejemplo por al menos un grupo alquilo o alcoxi,

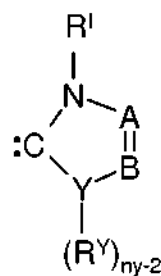
entendiéndose que uno de los grupos R^x portado por el heteroátomo X y uno de los grupos R^y portado por el heteroátomo Y pueden estar unidos opcionalmente en conjunto para formar un heterociclo con los heteroátomos X e Y y el carbono divalente portador de dos electrones no enlazantes. En este caso, se supone que el heterociclo formado de ese modo comprende de preferencia de 5 a 7 eslabones.

El carbeno usado es un carbeno denominado NHC (carbeno N-heterocíclico).

Según uno de realización de forma particularmente interesante, el carbeno (III) es un carbeno NHC del tipo que se ha mencionado anteriormente que responde a una de las fórmulas generales (I-1.1) o (I-1.1') que siguen a continuación:



(III-1.1)



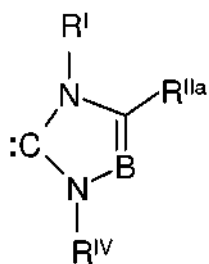
(III-1.1')

en donde:

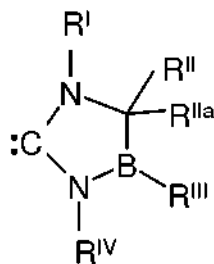
- Y es un heteroátomo elegido entre N, S, P, Si y O, Y siendo de preferencia un átomo de nitrógeno;
- n_y y R^y tienen las definiciones que se han mencionado anteriormente; y
- R^I se refiere a una cadena de hidrocarburo, lineal o ramificado, opcionalmente ciclado total o parcialmente, y opcionalmente sustituido, esta cadena siendo de preferencia:
 - un grupo alquilo, alqueno o alquino, lineal o ramificado opcionalmente sustituido, por ejemplo por al menos un grupo perfluoroalquilo,
 - un grupo perfluoroalquilo, lineal o ramificado;
 - un grupo cicloalquilo, opcionalmente sustituido, por ejemplo por al menos un grupo alquilo o alcoxi;
 - un grupo arilo opcionalmente sustituido, por ejemplo por al menos un grupo alquilo o alcoxi;

- un grupo alquilarilo o arilalquilo, en donde la parte arilo está opcionalmente sustituida, por ejemplo por un grupo alquilo o alcoxi
- 5 • A se refiere a un átomo de nitrógeno o un grupo CR^{IIa},
- B se refiere a un átomo de nitrógeno o un grupo CR^{IIIa},
- 10 • R^{II} y R^{III}, y; si fuera el caso, R^{IIa} y R^{IIIa}, idénticos o diferentes, se refieren cada uno a un átomo de hidrógeno, o bien una cadena de hidrocarburo, lineal o ramificado, opcionalmente ciclado total o parcialmente, y opcionalmente sustituido. En el caso en donde R^{II}, R^{III}, R^{IIa} o R^{IIIa} represente una cadena de hidrocarburo, esta cadena de hidrocarburo es de preferencia:
 - un grupo alquilo, alquenilo o alquinilo, lineal o ramificado opcionalmente sustituido, por ejemplo por al menos un grupo perfluoroalquilo,
 - 15 - un grupo perfluoroalquilo, lineal o ramificado;
 - un grupo cicloalquilo, opcionalmente sustituido, por ejemplo por al menos un grupo alquilo o alcoxi;
 - 20 - un grupo arilo opcionalmente sustituido, por ejemplo por al menos un grupo alquilo o alcoxi;
 - un grupo alquilarilo o arilalquilo, en donde la parte arilo está opcionalmente sustituida, en particular por al menos un grupo alquilo o alcoxi.

Según un modo de realización incluso más ventajoso, el carbeno (III) usado responde a una de las fórmulas generales (III-1.1a) o (III-1.1a') que siguen a continuación:



(III-1.1a)



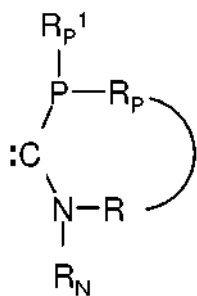
(III-1.1a')

25 en donde:

- R^I, R^{II}, R^{IIa}, R^{III} y B son tal como se han definido anteriormente; y
- 30 • R^{IV} se refiere a una cadena de hidrocarburo, lineal o ramificado, opcionalmente ciclado total o parcialmente, y opcionalmente sustituido, esta cadena siendo de preferencia:
 - un grupo alquilo, alquenilo o alquinilo, lineal o ramificado opcionalmente sustituido, por ejemplo por al menos un grupo perfluoroalquilo,
 - 35 - un grupo perfluoroalquilo, lineal o ramificado;
 - un grupo cicloalquilo, opcionalmente sustituido, por ejemplo por al menos un grupo alquilo o alcoxi;
 - un grupo arilo opcionalmente sustituido, por ejemplo por al menos un grupo alquilo o alcoxi;
 - 40 - un grupo alquilarilo o arilalquilo, en donde la parte arilo está opcionalmente sustituida, en particular por un grupo alquilo o alcoxi.

De forma particularmente interesante, el carbeno (III) responde a la fórmula (III-1.1a) que se ha mencionado anteriormente.

45 Como alternativa, según otro modo de realización posible, el carbeno (III) puede ser un compuesto elegido entre los fosfino(amino)carbenos de fórmula (III.2):



(III.2)

en donde cada uno de los grupos R, R_p, R_N, y R_{p1} representa, independientemente de los otros grupos, una cadena de hidrocarburo, lineal o ramificado, opcionalmente ciclado total o parcialmente, y opcionalmente sustituido, esta cadena siendo de preferencia:

- 5 - un grupo alquilo, alquenoilo o alquiniilo, lineal o ramificado opcionalmente sustituido, por ejemplo por al menos un grupo perfluoroalquilo,
- un grupo perfluoroalquilo, lineal o ramificado;
- 10 - un grupo cicloalquilo, opcionalmente sustituido, por ejemplo por al menos un grupo alquilo o alcoxi;
- un grupo arilo opcionalmente sustituido, por ejemplo por al menos un grupo alquilo o alcoxi;
- 15 - un grupo alquilarilo o arilalquilo, en donde la parte arilo está opcionalmente sustituida, por ejemplo por al menos un grupo alquilo o alcoxi

entendiéndose que, en la fórmula (III.2) el grupo R y el grupo R^p pueden estar unidos opcionalmente en conjunto para formar un heterociclo con los dos heteroátomos a los que se unen y el carbono divalente (si fuera el caso, el heterociclo formado de ese modo comprende de preferencia de 5 a 7 eslabones).

- 20 En el contexto de la presente descripción, por "alquilo", se hace referencia a una cadena de hidrocarburos lineal o ramificado en C₁-C₁₅, de preferencia en C₁-C₁₀ e incluso más preferiblemente en C₁-C₄. Los ejemplos de grupos alquilo preferibles son en particular metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, t-butilo.

Por "alcoxi", se hace referencia a un grupo alquilo-O- en donde el término alquilo tiene el significado que se le ha dado anteriormente. Los ejemplos preferibles de grupos alcoxi son los grupos metoxi o etoxi.

- 25 Por "alcoxicarbonil", se hace referencia al grupo alcoxi-C(O)- en donde el grupo alcoxi tiene la definición que se ha proporcionado anteriormente.

Por "alquenoilo", se hace referencia a una cadena de hidrocarburo lineal o ramificado que comprende un doble enlace en C₂-C₈, de preferencia en C₂-C₆, e incluso más preferiblemente en C₂-C₄. Los ejemplos de grupos alquenoilo preferibles son en particular los grupos vinilo, 1-propenilo, 2-propenilo, isopropenilo, 1-butenilo, 2-butenilo, 3-butenilo e isobutenilo.

- 30 Por "alquiniilo", se hace referencia a una cadena de hidrocarburo lineal o ramificado que comprende un triple enlace en C₂-C₈, de preferencia en C₂-C₆ e incluso más preferiblemente en C₂-C₄. Los ejemplos de grupos alquiniilo preferibles son en particular los grupos etinilo, 1-propinilo, 1-butinilo, 2-butenilo.

Por "alqueniiloxi" y "alquiniiloxi", se hace referencia respectivamente a un grupo alqueniil-O- y alquiniil-O- en donde los términos alqueniilo y alquiniilo tienen el significado que se ha proporcionado anteriormente.

- 35 Por "cicloalquilo", se hace referencia a un grupo hidrocarburo cíclico, monocíclico en C₃-C₈, de preferencia, un grupo ciclopentilo o ciclohexilo o policíclico (bi- o tricíclico) en C₄-C₁₈, en particular adamantilo o norbornilo.

Por "arilo", se hace referencia a un grupo mono- o policíclico aromático, de preferencia, mono- o bicíclico en C₆-C₂₀, de preferencia, fenilo o naftilo. Cuando el grupo es policíclico, es decir, que comprende más de un núcleo cíclico, los núcleos cíclicos se pueden condensar dos a dos o conectarse dos a dos por enlace σ. Los ejemplos de grupos arilo (C₆-C₁₈) son en particular fenilo, naftilo.

- 40 Por "ariloxi", se hace referencia a un grupo aril-O- en donde el grupo arilo tiene el significado que se ha proporcionado anteriormente.

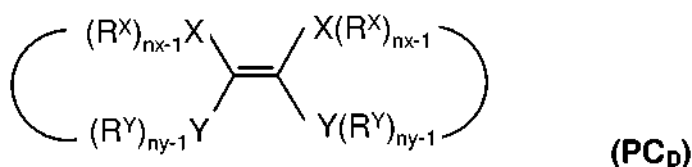
Por "arilalquilo", se hace referencia a un grupo hidrocarburo, lineal o ramificado portador de un ciclo aromático monocíclico en C₇-C₁₂, de preferencia, bencilo: la cadena alifática comprendiendo 1 o 2 átomos de

carbono.

- 5 Sea cual sea su naturaleza exacta, el carbeno (III) usado en el método de la invención puede ser un carbeno que se ha formado previamente en una etapa previa a la etapa (E). En este contexto se trata de un carbeno denominado "desnudo", que generalmente se conserva en atmósfera inerte y no reactiva (generalmente anhídrica), previamente a la realización de la etapa (E), por lo general en atmósfera de nitrógeno o en atmósfera de argón, generalmente en caja de guantes, lo más a menudo en un medio disolvente tal como tolueno, por ejemplo.

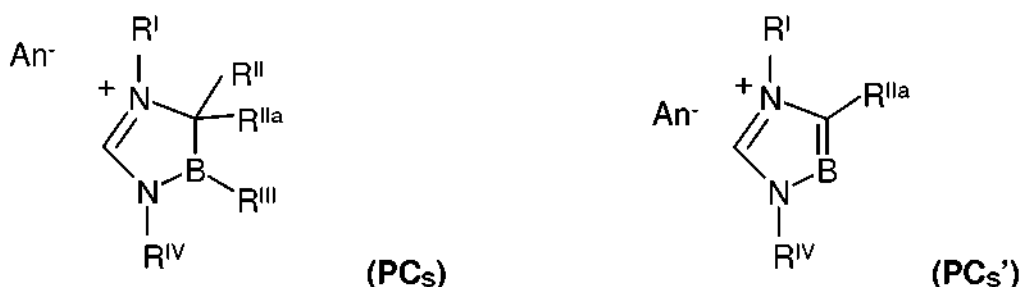
Como alternativa, el carbeno (III) se puede formar *in situ* en el medio de la etapa (E), a partir de al menos un precursor (PC) de dicho carbeno (forma "enmascarada" del carbeno). En este caso de figura, el precursor de carbeno usados se puede elegir en particular entre al menos uno de los siguientes precursores:

- 10 - un carbeno en forma dimerizada, que se escinde en dos carbenos *in situ* por activación térmica, este carbeno dimerizado respondiendo de forma ventajosa a la siguiente fórmula (PC_D):



en donde X, Y, nx, ny, R^x y R^y tienen las definiciones que se han mencionado anteriormente;

- 15 - una sal de imidazolío, que forma un carbeno *in situ* por reacción con una base. La base usada puede ser en particular una amina terciaria (tal como trietilamina por ejemplo) o bien un alcoholato (tBuOK en particular) o incluso un alquil litio (tal como BuLi). Las sales de imidazolío usadas a modo de precursores de carbeno según la invención responden de forma ventajosa a una de las siguientes fórmulas (PC_S) o (PC_{S'}):



en donde:

- 20 B, R^I, R^{II}, R^{III} y R^{IV} tienen las definiciones que se han mencionado anteriormente; y

An⁻ es un anión obtenido a partir de un ácido de Brønsted, de forma ventajosa un anión carboxilato, sulfato, hidrogenosulfato, sulfonato, fosfato, hidrogenofosfato, halogenuro, perclorato o borato;

- un aducto de carbeno y de alcohol, que libera *in situ* el carbeno cuando se trata por vía térmica.

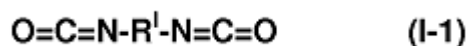
- 25 Según modo de realización particular, el carbeno usado puede ser un carbeno encapsulado, es decir, mezclado físicamente con un polímero que le sirve como envoltura protectora. De forma ventajosa, el polímero protector usado en este contexto es un aceite de silicona.

Los compuestos (I) portadores de grupos isocianato

En el contexto de la presente invención se pueden usar numerosos compuestos portadores de grupos isocianato a modo de compuestos (I).

- 30 En general es preferible usar compuestos (I) solubilizables, que tengan una masa molecular baja. Según ciertos modos particulares de realización, sin embargo también se puede prever el uso de las moléculas de tamaños más importantes a modo de compuestos (I), por ejemplo oligómeros o incluso polímeros.

De forma ventajosa, los compuestos (I) usados en la etapa (E) del método de la invención son compuestos de tipo diisocianatos, que responden de preferencia a la siguiente fórmula (I-1):

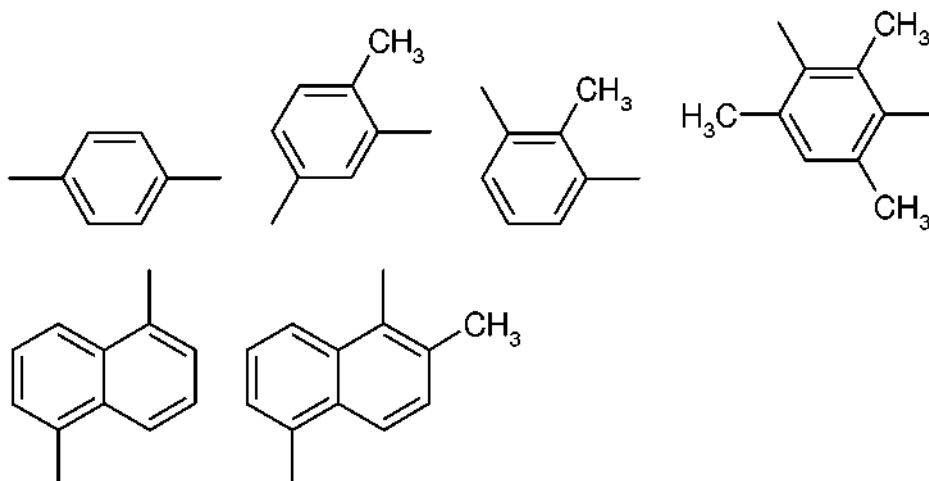


en donde R^1 es un grupo alquileo, cicloalquileo o arileno, o un grupo de escisión que contiene un encadenamiento de tales grupos.

- 5 Cuando R^1 es un grupo alquileo, comprende una cadena de hidrocarburo lineal o ramificado, que comprende de preferencia de 1 a 16 átomos de carbono, por ejemplo de 2 a 10 y por lo general del orden de 6 átomos de carbono. Como ejemplos de tales grupos, se puede mencionar en particular, el grupo metileno, hexametileno, metilpentametileno o 2,4,4-trimetilhexametileno.

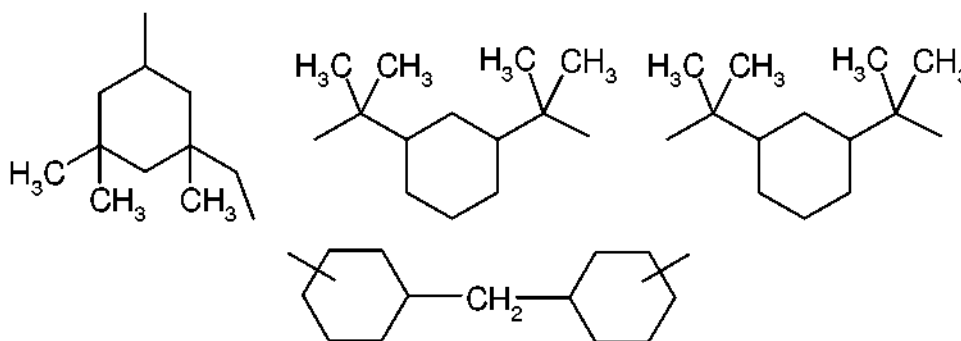
- 10 Cuando R^1 es un grupo cicloalquileo, se trata de preferencia de un ciclo de carbono saturado, que tiene generalmente 5 o 6 átomos de carbono en el ciclo, por ejemplo un γ -ciclohexileno, o un metilciclohexileno, este cicloalquileo estando opcionalmente sustituido por 1 a 4 sustituyentes.

Cuando R^1 es un grupo arileno, se trata de preferencia de un fenileno o naftileno, opcionalmente sustituido. Como ejemplos de grupos arileno preferibles, se puede mencionar el grupo fenileno, tolieno o xileno, y más particularmente los siguientes grupos aromáticos divalentes:

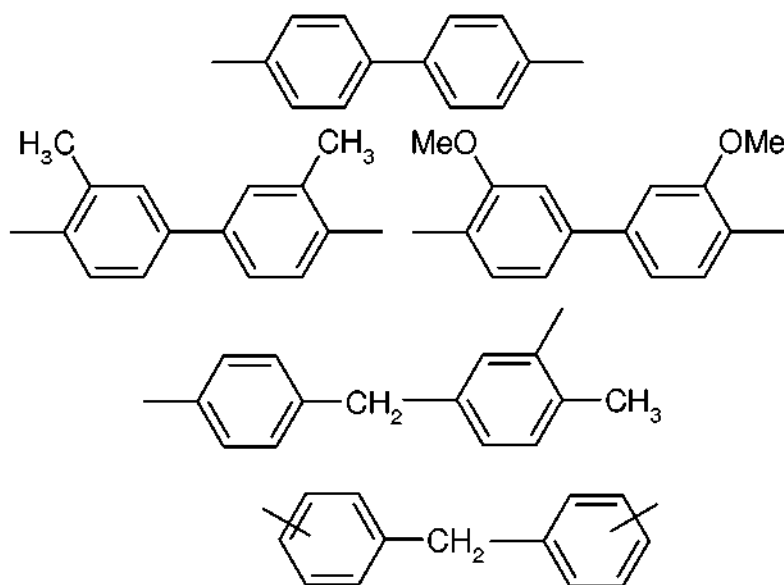


- 15 Cuando un sustituyente está presente en los grupos cicloalquileo y arileno mencionados anteriormente, este sustituyente se puede elegir independientemente de los otros sustituyentes opcionalmente presentes, en la medida en donde no entorpezca la reacción. Si fuera el caso, cada uno de los sustituyentes presentes se elige de preferencia de forma ventajosa entre un grupo alquilo o alcoxi que tenga de 1 a 4 átomos de carbono (de preferencia un grupo metilo, etilo o metoxi), un átomo de halógeno (flúor, cloro, bromo, yodo, de preferencia yodo), y un grupo perfluoroalquilo, de preferencia en C_1 a C_2 (de forma ventajosa un grupo trifluorometilo).
- 20

El grupo R^1 también se puede elegir entre las siguientes uniones de grupos alquileo y cicloalquileo:



- 25 R^1 también puede comprender una unión de grupos aromáticos, en particular grupos bifenilo opcionalmente separados por un grupo alquileo o alquilideno que tienen de 1 a 4 átomos de carbono o por un heteroátomo, de preferencia oxígeno o un grupo funcional de preferencia un grupo carbonilo: los grupos fenilo pudiendo portar sustituyentes. A modo ilustrativo, se pueden mencionar los siguientes grupos divalentes:



en donde, en la última fórmula, las valencias están en posición 2,2', 2,4', 3,4', 4,4' de preferencia en posición 4,4'.

A modo de compuesto (I) bien adecuado en el contexto de la presente invención, se puede mencionar en particular:

- diisocianato de tolueno (TDI);
- 5 - diisocianato de isoforona (IPDI)
- diisocianato de hexametileno (HDI)
- diisocianato de difenilmetano (MDI);
- diisocianato de dicitlohexilmetano (DCI);
- 1,5-diisocianato de naftaleno (NDI),
- 10 - diisocianato de p-fenileno (PPDI),
- 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetildifenilo (DDDI),
- diisocianato de 4,4'-dibencilo (DBDI).

Aunque éste generalmente no resulta necesario en el contexto de invención, es posible, según ciertos modos de realización particulares de la invención, que todos o parte de los grupos funcionales isocianato portados por los compuestos 5i) se introduzcan en el medio de reacción en una forma enmascarada, que a continuación se convierte *in situ* en isocianato, generalmente por calentamiento temperaturas del orden de 50 a 170 °C. La preparación del isocianato en forma enmascarada permite un mejor control de la reactividad.

Los grupos funcionales isocianato se pueden enmascarar según técnicas bien conocidas por sí mismas, que se describen en particular en *Waterborne & Solvent Based Surface Coatings and their Applications*", ISBN 0471 078868, Volumen III: *Polyurethanes*, P. Ardaud, E. Charrière-Perroud, C. Varron, editado por P. Thomas, y publicado en 1998 por SITA Technology Ltd. A modo de forma enmascarada de isocianato, por ejemplo se pueden usar dímeros o trímeros de diisocianatos ciclados en forma de isocianuratos, o bien protegiendo el grupo funcional isocianato por reacción con un compuesto de tipo fenol, oxima, caprolactama, imidazolina, tetrahidropirimidina, imidazol, o bien incluso pirazol.

25 **Los compuestos orgánicos hidroxilados (II):**

Ahí incluso, en general es preferible usar compuestos (II) solubilizables, que tengan una masa molecular baja. Según ciertos modos de realización particulares, sin embargo también se puede prever el uso de moléculas de tamaños más importantes a modo de compuestos (II), por ejemplo oligómeros o incluso polímeros, por ejemplo polímeros poliál acrílicos, poliésteres polioles, o poliéter poliál, siendo entendido que estos polímeros no deben comprender de preferencia grupos funcionales químicos susceptibles de de forma no ventajosa sobre los carbenos usados a modo de catalizador.

Lo más a menudo, los compuestos (II) usados en la etapa (E) del método de la invención son portadores de grupos

funcionales alcohol primario, alcohol secundario, alcohol terciario y/o fenol. En general es preferible que los compuestos (II) sean portadores de al menos un grupo alcohol primario o secundario, de forma ventajosa primario.

5 En el contexto de la preparación de poliuretanos, los compuestos (II) usados según la invención son portadores de los grupos funcionales OH. En este contexto, se usan dioles a modo de compuesto (II), de preferencia elegidos entre glicol, propanodiol, butanodiol o bien incluso un polietilenglicol no ramificado.

Condiciones de realización de la etapa (E)

10 En la etapa (E) del método de la invención, la proporción molar NCO/OH, que corresponde a la cantidad de grupos funcionales isocianato introducidos con respecto a la cantidad de grupos funcionales alcohol introducidos, generalmente está comprendida entre 0,8 y 1,2, esta proporción siendo de preferencia superior o igual a 1. En particular se puede trabajar con la estequiometría con una proporción igual a 1.

Además, de forma general, la proporción molar carbeno/NCO, que corresponde a la cantidad de carbeno introducido con respecto a la cantidad de grupos funcionales isocianato introducidos, lo más a menudo está entre 0,0001 y 0,005, por lo general entre 0,0002 y 0,002, más preferiblemente entre 0,0005 y 0,0015.

15 Por lo general, la etapa (E) del método de la invención se realiza en medio disolvente orgánico, en particular cuando se trata de una etapa de polimerización. El disolvente usado en este contexto no debe ser susceptible, bien entendido, de volver a tener en cuenta la estabilidad o la eficacia del carbeno, y de preferencia es polar. En este sentido, es preferible realizar la etapa (E) en el seno de un disolvente elegir entre un éter alifático, por ejemplo THF o dioxano o sus mezclas. También se pueden usar otros disolventes orgánicos, tales como tolueno, hidrocarburos clorados (en particular CH_2Cl_2 o CHCl_3), o anisol, solos o en combinación, y opcionalmente en mezcla con un éter alifático del tipo que se ha mencionado anteriormente.

La concentración de reactivos en el medio de reacción de la etapa (E) puede variar en una medida bastante grande. Por lo general, se trabaja con un extracto seco inicial comprendido entre un 5 y un 80 %, por ejemplo de un 10 a un 70 %, más particularmente de un 20 a un 60 %.

25 Además, la etapa (E) se realiza en atmósfera inerte, en particular limitando al máximo la presencia de agua y oxígeno en el medio de reacción.

La etapa (E) se realiza generalmente a presión atmosférica, una de las ventajas del método siendo que no necesita, en general, una puesta bajo presión. Sin embargo, nada impide realizar el método bajo presión, por ejemplo entre 2 y 10 bares (entre 200 y 1000 kPa).

30 Las composiciones de polímeros a base de poliuretanos tal como se obtienen según el método de la invención se distinguen en particular de las composiciones obtenidas a partir de los catalizadores organometálicos usados en el estado de la técnica por el hecho de que están ligeramente exentas de especies metálicas, las composiciones obtenidas con el método según la invención no conteniendo además lo más a menudo ninguna especie metálica, incluso en estado de trazas, lo que se desvela a menudo ventajoso en particular en aplicaciones tales como barnices y pinturas industriales.

35 Las composiciones de polímeros a base de poliuretanos tal como se obtienen con el método de la presente invención por lo general tienen una masa molecular media en número superior a 500 g/mol, y lo más a menudo superior a 1000 g/mol, por ejemplo superiores a 5000 g/mol.

En el caso de poliuretanos lineales, de tipo solubles, esta masa media molecular media en número en general está comprendida entre 500 y 100 000 g/mol, y lo más a menudo de 1 000 a 50 000 g/mol.

40 Las composiciones de polímeros a base de poliuretanos tal como se obtienen con el método de la presente invención encuentran aplicaciones interesantes para la formación de revestimientos protectores (en particular para la formación de películas protectoras), en particular para la formulación de pinturas y barnices.

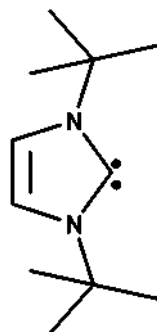
Diferentes aspectos y ventajas de la invención aparecerán incluso con más evidencia en vista de los ejemplos ilustrativos que se exponen a continuación.

45 Ejemplos

En los ejemplos que siguen a continuación, se realizaron reacciones de síntesis de poliuretano usando el método de la invención, y usando 1,3-di-terc-butimidazol-2-ilideno a modo de carbeno. Los resultados obtenidos muestran que el carbeno actúa como catalizador de la reacción de polimerización.

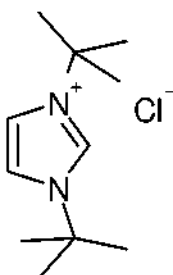
El carbeno usado

El 1,3-di-terc-butylimidazol-2-ilideno usa con los ejemplos que siguen a continuación tiene la siguiente fórmula:



5 Este carbeno se obtuvo según el protocolo que se describe en el *Journal of Organometallic Chemistry*, vol. 617-618, pp. 242-253 (2001), partiendo de un cloruro de 1,3-di-terc-butylimidazolio tal como se obtiene según el protocolo que se describe en el *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, pp. 3516-3526 (2005). De forma más precisa, el carbeno se preparó según el protocolo que sigue a continuación (realizado en un tubo de Schlenk trabajando en atmósfera inerte. El objeto de vidrio usado se secó mediante calentamiento a vacío antes de su uso. Los diferentes disolventes usados se secaron, a continuación se destilaron, antes de su uso):

10 • Síntesis del precursor cloruro de 1,3-di-terc-butylimidazolio:



Se introdujeron 3 g (100 mmoles) de paraformaldehído y 100 ml de tolueno en un globo que se colocó a 0 °C.

Se añadieron 21,2 ml (es decir 200 mmoles) de tercbutilamina gota a gota en el medio mantenido en agitación a 0 °C, a continuación se dejó que la agitación continuará durante 10 minutos.

15 A continuación se añadieron gota a gota y muy lentamente 25 ml de la solución de ácido clorhídrico 4 N en dioxano, siempre manteniendo el medio a 0 °C y en agitación. A continuación se dejó que el medio evolucionará en estas condiciones durante 30 minutos.

20 Después de estos 30 minutos de agitación a 0 °C, la temperatura del medio de reacción se elevó hasta temperatura ambiente (25 °C), a continuación se añadieron gota a gota 11,5 ml de glioxal en forma de una solución al 40 % en agua (es decir 100 mmoles de glioxal) al medio siempre mantenido en agitación. Se dejó que el medio evolucionara en agitación durante 16 horas.

A continuación el agua se eliminó mediante Dean Stark, a continuación los disolventes volátiles se eliminaron a presión reducida.

25 De ese modo se obtuvieron 15 g de un sólido de color marrón (cloruro de 1,3-di-terc-butylimidazolio que incluía trazas de tercbutilamonio), con las características que siguen a continuación:

RMN ¹H (CDCl₃), δ (ppm): 10,49 (tr, 1 H, J = 1,7 Hz);
7,45 (d, 2H, J = 1,7Hz);
1,73 (s, 18H).

• Síntesis del carbeno a partir del precursor:

30 En un tubo de Schlenk, se introdujeron 2 g (es decir 9,22 mmoles) del precursor preparado en la etapa precedente (cloruro de 1,3-di-terc-butil-imidazolio) y a continuación 15 ml de tetrahidrofurano (THF).

A continuación el medio de reacción se llevó a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, a continuación se introdujeron gota a gota, a esta temperatura, 8,7 ml de una solución de n-BuLi a 1,6 M en hexano (es decir 13,8 mmoles de n-BuLi).

5 El medio de reacción se dejó en agitación a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos, a continuación se dejó que aumentará hasta temperatura ambiente ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$). A continuación el medio se fue la citación a temperatura ambiente durante 2 horas, hasta la finalización del desprendimiento gaseoso.

A continuación el medio se colocó al vacío para eliminar los compuestos volátiles, y el carbeno se purificó por sublimación, de modo que se obtuvieron 1,4 g de un polvo cristalino de color blanco (rendimiento: 84 %), con las características que siguen a continuación:

RMN ^1H (C_6D_6), δ (ppm) $\square \square$: 6,77 (s, 2H, CH); 1,51 (s, 18H, t-Bu).

10 RMN ^{13}C (C_6D_6), δ (ppm): 212,2 (carbeno); 11,47; 55,5 31,1.

Después de la síntesis, el carbeno se conservó en caja de guantes en atmósfera inerte de argón.

El carbeno obtenido de ese modo se usó para la preparación de poliuretanos) a partir:

- de diisocianato de tolueno (TDI) o de diisocianato de isoforona (IPDI);

15 y

- de butano-1,2-diol (BD) o de poli(etilenglicol) (es decir, de α,ω -bis-hidroxi-poli(óxido de etileno)), de masa molar igual a 600 g/mol (PEG 600), en las posiciones que se presentan en los ejemplos que siguen a continuación.

20 En todos los ejemplos, se trabajó con vacío ligero estático en equipos de vidrio de tipo Schlenk sumergidos en un baño de aceite calentado previamente a la temperatura deseada. El disolvente de polimerización usado es tetrahidrofurano (THF).

Antes de cada polimerización, los monómeros y el THF se desfilaron sobre CaH_2 y se conservaron en nitrógeno en tubos graduados. El reactor de polimerización que contenía una barra imantada se secó previamente a la llama de un soplete y se transfirió a caja de guantes.

25 La cantidad necesaria de carbeno se tomó previamente en caja de guantes y se colocó en un equipo de tipo Schlenk.

La reacción de polimerización se realizó en todos los casos dejando la mezcla de carbeno y de monómeros evolucionar en agitación magnética a la temperatura de trabajo.

Después de la reacción con el polímero obtenido se recuperó por precipitación en pentano.

30 La conversión de los monómeros se evaluó por gravimetría. Las masas molares medias en número M_n ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) se expresan en equivalentes de poliestireno y se determinan por cromatografía de exclusión estérica (CES). En la mayor parte de los ejemplos que se describen a continuación, se observa una distribución multimodal de las masas molares. Los valores de M_n que se mencionan en estos ejemplos corresponden a la población mayoritaria observada en CES. Los espectros de RMN ^1H y de RMN ^{13}C de los polímeros se obtuvieron con un equipo de 400 MHz (Bruker AC400) usando $\text{DMSO}-d_6$ como disolvente.

40 En el ejemplo 7 y en el ejemplo comparativo, la desaparición de los grupos funcionales isocianato y la aparición de los grupos funcionales carbonilo del polímero formado se siguieron además en continuo por infrarrojos (IR) con la ayuda de la fibra óptica de tipo Remspec provista de un revestimiento a base de Cinc-Selenio vista directamente en el medio de reacción. Se usó una sonda unida a un espectrómetro Bruker Vector 22 mid-IR equipado con el software OPUS, y los datos se reprocesar una continuación con el software GRAMS/32. El registro de los espectros se realizó con un intervalo de 35 segundos entre dos acumulaciones.

Ejemplo 1: Síntesis de un poliuretano a partir de TDI y de BD (t = 1 h 30).

45 En una caja de guantes rellena con argón, 1,5 mg ($6,9 \times 10^{-6}$ mol) del carbeno 1,3-di-terc-butylimidazol-2-ilideno y 1 ml de THF seco se introdujeron en un primer Schlenk de 10 ml. El Schlenk a continuación se retiró de la caja de guantes y se conectó a una rampa de vacío/nitrógeno.

En otro Schlenk de 100 ml equipado con una barra imantada, con la ayuda de una jeringa se introdujeron 10 ml de THF, 0,628 g ($6,9 \times 10^{-3}$ moles) de BD y g 1,21 g de TDI ($6,9 \times 10^{-3}$ moles). Este segundo Schlenk a continuación se colocó en un baño de aceite calentado previamente a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el medio de reacción se agitó a sobrepresión ligera de nitrógeno durante 1 h.

50 El carbeno contenido en el primer Schlenk a continuación se introdujo en el segundo Schlenk y el medio de reacción formado de ese modo se dejó en agitación durante 1 h 30 a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Después de precipitación de la solución con pentano, filtración y secado vacío, se obtuvo un polímero de masa molar $M_n = 4700$ g/mol ($I_p = 3,18$) y cuya caracterización por IR desveló en particular la presencia de picos a 3386 cm^{-1} (NH) y 1703 cm^{-1} (CO). La caracterización por RMN ^1H y ^{13}C permite identificar los picos, respectivamente, a 8,8-9,6 ppm (NH) y a 153,9 ppm (NHCOO).

5 Ejemplo 2: Síntesis de un poliuretano a partir de IPDI y de BD (t = 4 h).

En una caja de guantes rellena con argón, se pesaron 4,3 mg de carbeno 1,3-di-terc-butylimidazol-2-ilideno ($2,38 \times 10^{-5}$ moles) en un tubo de Schlenk de 100 ml equipado con una barra imantada. A continuación el tubo de Schlenk se retiró de la caja de guantes y se conectó a una rampa de vacío/nitrógeno.

10 Se introdujeron 7 ml de THF y el reactor se colocó en un baño de aceite calentado previamente a 50 $^\circ\text{C}$. A continuación se introdujeron 0,4305 g de BD ($4,78 \times 10^{-3}$ moles) y 1,062 g de IPDI ($4,78 \times 10^{-3}$ moles) con la ayuda de una jeringa.

El medio de reacción se dejó en agitación a sobrepresión ligera de nitrógeno durante 4 h.

15 Después de precipitación de la solución con pentano, filtración y secado vacío, se obtuvo un polímero de masa molar $M_n = 3545$ g/mol y cuya caracterización por IR desveló en particular la presencia de picos a 3324 cm^{-1} (NH) y 1705 cm^{-1} (CO). La caracterización por RMN ^1H y ^{13}C permite identificar los picos, respectivamente, a 6,96 ppm (NH secundario), a 156,9 ppm (NHCOO NCO primario) y a 155,46 ppm (NHCOO- NCO secundario).

Ejemplo 3: Síntesis de un poliuretano a partir de IPDI y de BD (t = 5 h).

Se usó el mismo protocolo que en el ejemplo 2 (introducción en el tubo de Schlenk de 4,3 mg de carbeno, y a continuación 7 ml de THF, 0,4305 g de BD, y por último 1,062 g de IPDI).

20 La reacción de polimerización sin embargo se realizó durante un periodo de duración superior, es decir, dejando el medio de reacción evolucionar en agitación durante 5 h.

25 El polímero que se recuperó después de precipitación con pentano tiene una masa molar $M_n = 3623$ g/mol y cuya caracterización por IR desvela en particular la presencia de picos a 3322 cm^{-1} (NH) y 1710 cm^{-1} (CO). La caracterización por RMN ^1H y ^{13}C permite identificar los picos, respectivamente, a 6,96 ppm (NH secundario), a 156,9 ppm (NHCOO NCO primario) y a 155,47 ppm (NHCOO- NCO secundario).

Ejemplo 4: Síntesis de un poliuretano a partir de IPDI y de BD (t = 7 h).

De nuevo se reprodujo el protocolo del ejemplo 2 (introducción en el tubo de Schlenk de 4,3 mg de carbeno, a continuación 7 ml de THF, 0,4305 g de BD, y por último 1,062 g de IPDI), pero esta vez con un tiempo de reacción de 7 h.

30 El polímero que se recuperó después de precipitación con pentano tiene una masa molar $M_n = 3783$ g/mol y cuya caracterización por IR desvela en particular la presencia de picos a 3322 cm^{-1} (NH) y 1710 cm^{-1} (CO). La caracterización por RMN ^1H y ^{13}C permite identificar los picos, respectivamente, a 6,96 ppm (NH secundario), a 156,9 ppm (NHCOO NCO primario) y a 155,42 ppm (NHCOO- NCO secundario).

Ejemplo 5: Síntesis de un poliuretano a partir de IPDI y de PEG 600 (t = 4 h).

35 Según el mismo protocolo que en el ejemplo 2, el tubo de Schlenk que contenía 4,3 mg de carbeno 1,3-di-terc-butylimidazol-2-ilideno ($2,38 \times 10^{-5}$ moles), 7 ml de THF, 0,4305 g de PEG600 ($4,78 \times 10^{-3}$ moles) y 1,062 g de IPDI ($4,78 \times 10^{-3}$ moles) se colocaron en un baño de aceite calentado previamente a 50 $^\circ\text{C}$ durante 4 h.

40 Después de la recuperación como se ha indicado anteriormente, se obtiene un polímero de masa molar $M_n = 8700$ g/mol ($I_p = 1,68$) y cuya caracterización por IR desvela en particular la presencia de picos a 3322 cm^{-1} (NH) y 1710 cm^{-1} (CO). La caracterización por RMN ^1H y ^{13}C permite identificar los picos, respectivamente, a 6,96 ppm (NH secundario), a 156,9 ppm (NHCOO NCO primario) y a 155,42 ppm (NHCOO- NCO secundario).

Ejemplo 6: Síntesis de un poliuretano a partir de IPDI y de BD (t = 6 h).

45 De nuevo se reprodujo el protocolo del ejemplo 2 (introducción en el tubo de Schlenk de 4,3 mg de carbeno, a continuación 7 ml de THF, 0,4305 g de BD, y por último 1,062 g de IPDI), pero esta vez con un tiempo de reacción de 6 h.

El polímero que se recuperó después de precipitación con pentano tiene una masa molar $M_n = 3977$ g/mol y cuya caracterización por IR desvela en particular la presencia de picos a 3326 cm^{-1} (NH) et 1705 cm^{-1} (CO). La caracterización por RMN ^1H y ^{13}C permite identificar los picos, respectivamente, a 6,92 ppm (NH secundario), a 156,9 ppm (NHCOO NCO primario) y a 155,42 ppm (NHCOO- NCO secundario).

50

Ejemplo 7: síntesis de un poliuretano a partir de IPDI y de BD – seguido por espectrometría de IR

En caja de guantes, en atmósfera de argón, en un tubo de Schlenk de 10 ml se introducen 4,3 mg ($2,38 \times 10^{-5}$ moles) del carbeno y 2 ml de THF. El tubo de Schlenk a continuación se retiró de la caja de guantes y se conectó a un matraz de tres bocas equipado con una barra imantada conectado el mismo una rampa de vacío/nitrógeno.

- 5 En este reactor se introdujo una sonda de IR por una de las bocas.

A continuación 5 ml de THF se introdujeron en el matraz de tres bocas, a continuación se añadieron 0,4305 g de BD ($4,78 \times 10^{-3}$ moles) y por último 1,062 g de IPDI ($4,78 \times 10^{-3}$ moles).

El matraz de tres bocas que contiene la mezcla de reacción se colocó a continuación en un baño de aceite calentado previamente a 50 °C durante 7 h.

- 10 El polímero que se recuperó después de precipitación con pentano tiene una masa molar $M_n = 3783$ g/mol y cuya caracterización por IR desvela en particular la presencia de picos a 3326 cm^{-1} (NH) y 1705 cm^{-1} (CO). La caracterización por RMN ^1H y ^{13}C permite identificar los picos, respectivamente, a 6,92 ppm (NH secundario), a 156,9 ppm (NHCOO- NCO primario) y a 155,42 ppm (NHCOO- NCO secundario).

Ejemplo Comparativo: puesta en contacto de IPDI y de BD sin catalizador.

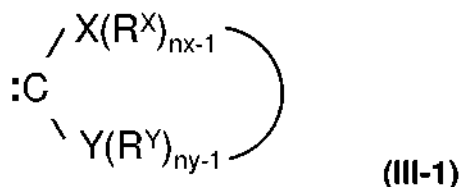
- 15 Se reprodujo el protocolo del ejemplo 2, pero sin introducir carbeno en el medio, es decir, haciendo reaccionar 0,4305 g de BD ($4,78 \times 10^{-3}$ moles) y 1,062 g de IPDI ($4,78 \times 10^{-3}$ moles) = en un matraz de tres bocas equipado con una barra imantada y con la sonda de IR. La mezcla de reacción se colocó en un baño de aceite calentado previamente a 50 °C durante 4 h.

- 20 En estas condiciones, no se observó la formación de polímero por espectrometría de IR, en la que no se observa ningún pico característico de la formación de enlaces uretano.

REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de un compuesto que comprende al menos un grupo uretano -HN-C(=O)-O, dicho método comprendiendo una etapa (E) en donde se hace reaccionar un compuesto (I) portador de dos grupos funcionales isocianato -N=C=O con un compuesto orgánico (II) portador de dos grupos hidroxilo -OH, esta reacción siendo realizada en presencia de un carbeno (III) usado a modo de catalizador,

el carbeno (III) respondiendo a la fórmula general (III-1) que sigue a continuación:



en donde:

- X es un átomo de nitrógeno,
- Y es un heteroátomo elegido entre N, S, P, Si y O,
- n_x es 3,
- n_y es un número entero igual a la valencia del heteroátomo Y;
- cada uno de los grupos R^X y R^Y unidos a los heteroátomos X e Y representa, independientemente de los otros grupos, una cadena de hidrocarburo, lineal o ramificado, opcionalmente ciclado total o parcialmente, y opcionalmente sustituido, esta cadena siendo de preferencia:
 - un grupo alquilo, alqueno o alquino, lineal o ramificado opcionalmente sustituido, por ejemplo por al menos un grupo perfluoroalquilo,
 - un grupo perfluoroalquilo, lineal o ramificado;
 - un grupo cicloalquilo, opcionalmente sustituido, por ejemplo por al menos un grupo alquilo o alcoxi;
 - un grupo arilo opcionalmente sustituido, por ejemplo por al menos un grupo alquilo o alcoxi;
 - un grupo alquilarilo o arilalquilo, en donde la parte arilo está opcionalmente sustituida, por ejemplo por al menos un grupo alquilo o alcoxi,

entendiéndose que uno de los grupos R^X portado por el heteroátomo X y uno de los grupos R^Y portado por el heteroátomo Y pueden estar unidos opcionalmente en conjunto para formar un heterociclo con los heteroátomos X e Y y el carbono divalente portador de dos electrones no enlazantes,

la etapa (E) siendo realizada en atmósfera inerte a una temperatura que varía de 10 a 80 °C, por ejemplo que varía de 15 a 60 °C.

2. Método según la reivindicación 1, para la preparación de un poliuretano solubilizable a partir de compuestos (I) aromáticos, en donde la etapa (E) comprende la adición de un compuesto (I) aromático que tiene exactamente dos grupos isocianato en un pie de tanque en donde se ha mezclado previamente un compuesto (II) que comprende exactamente dos OH con un carbeno (III), la proporción molar carbeno/NCO de la cantidad total de carbeno introducido con respecto a la cantidad total de grupos funcionales isocianato -NCO introducidos siendo inferior a 0,002, y en donde, de preferencia:

- la proporción molar carbeno/NCO es inferior a 0,0015
- la etapa (E) se realiza a menos de 40 °C.

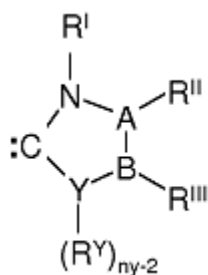
3. Método según la reivindicación 1, para la preparación de un poliuretano solubilizable a partir de compuestos (I) aromáticos, en donde: el método comprende una etapa (E⁰) previa a la etapa (E), en donde se hacen reaccionar compuestos (I) aromáticos que tienen exactamente dos grupos isocianato -NCO y compuestos (II) que tienen exactamente dos grupos hidroxilo -OH, en ausencia de carbeno, la etapa (E) siendo realizada a continuación

añadiendo al medio obtenido al final de la etapa (E⁰) el carbeno (III), opcionalmente con una adición conjunta de compuestos (I) y/o (II) adicionales, idénticos o diferentes a los usados en la etapa (E⁰), la proporción molar carbeno/NCO siendo de preferencia inferior a 0,05.

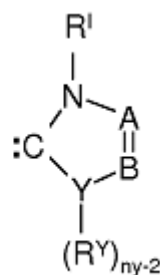
4. Método según la reivindicación 3, para la preparación de un poliuretano lineal de estructura secuenciada, en donde, en dicha etapa (E⁰), los compuestos (I) e (II) se usan con una proporción molar NCO/OH superior a 1, y, en la etapa (E) se añaden compuestos dihidroxilados (II) distintos a los de la etapa (E⁰).

5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, en donde

el carbeno (III) responde a una de las fórmulas generales (III-1.1) o (III-1.1') que siguen a continuación:



(III-1.1)



(III-1.1')

10 en donde:

- Y es un heteroátomo elegido entre N, S, P, Si y O, Y siendo de preferencia un átomo de nitrógeno;
- ny y R^Y tienen las definiciones tal como se han definido para la Fórmula (III); y

15 • R^I se refiere a una cadena de hidrocarburo, lineal o ramificado, opcionalmente ciclado total o parcialmente, y opcionalmente sustituido, esta cadena siendo de preferencia:

- un grupo alquilo, alquenilo o alquinilo, lineal o ramificado opcionalmente sustituido, por ejemplo por al menos un grupo perfluoroalquilo,

20 - un grupo perfluoroalquilo, lineal o ramificado;

- un grupo cicloalquilo, opcionalmente sustituido, por ejemplo por al menos un grupo alquilo o alcoxi;

- un grupo arilo opcionalmente sustituido, por ejemplo por al menos un grupo alquilo o alcoxi;

25 - un grupo alquilarilo o arilalquilo, en donde la parte arilo está opcionalmente sustituida, por ejemplo por un grupo alquilo o alcoxi

• A se refiere a un átomo de nitrógeno o un grupo CR^{IIa},

30 • B se refiere a un átomo de nitrógeno o un grupo CR^{IIIa},

• R^{II} y R^{III}, y; si fuera el caso, R^{IIa} y R^{IIIa}, idénticos o diferentes, se refieren cada uno a un átomo de hidrógeno, o bien una cadena de hidrocarburo, lineal o ramificado, opcionalmente ciclado total o parcialmente, y opcionalmente sustituido, esta cadena de hidrocarburo siendo de preferencia:

35 - un grupo alquilo, alquenilo o alquinilo, lineal o ramificado opcionalmente sustituido, por ejemplo por al menos un grupo perfluoroalquilo,

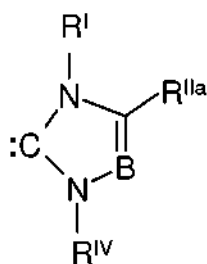
- un grupo perfluoroalquilo, lineal o ramificado;

40 - un grupo cicloalquilo, opcionalmente sustituido, por ejemplo por al menos un grupo alquilo o alcoxi;

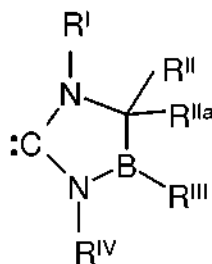
- un grupo arilo opcionalmente sustituido, por ejemplo por al menos un grupo alquilo o alcoxi;

45 - un grupo alquilarilo o arilalquilo, en donde la parte arilo está opcionalmente sustituida, en particular por al menos un grupo alquilo o alcoxi.

6. Método según la reivindicación 5, en donde el carbeno (III) responde a la fórmula general (III-1.1a) o (III-1.1a') que sigue a continuación:



(III-1.1a)



(III-1.1a')

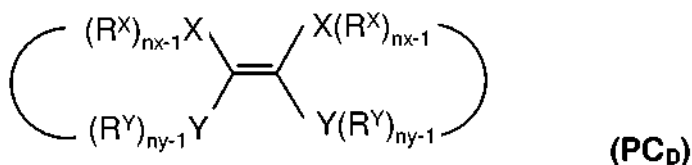
en donde:

- R^I, R^{II}, R^{IIa}, R^{III} y B son tal como se han definido en la reivindicación 5; y
- 5 • R^{IV} se refiere a una cadena de hidrocarburo, lineal o ramificado, opcionalmente ciclado total o parcialmente, y opcionalmente sustituido, esta cadena siendo de preferencia:
 - un grupo alquilo, alqueno o alquino, lineal o ramificado opcionalmente sustituido, por ejemplo por al menos un grupo perfluoroalquilo,
 - 10 - un grupo perfluoroalquilo, lineal o ramificado;
 - un grupo cicloalquilo, opcionalmente sustituido, por ejemplo por al menos un grupo alquilo o alcoxi;
 - un grupo arilo opcionalmente sustituido, por ejemplo por al menos un grupo alquilo o alcoxi;
 - 15 - un grupo alquilarilo o arilalquilo, en donde la parte arilo está opcionalmente sustituida, en particular por un grupo alquilo o alcoxi.

el carbeno (III) respondiendo de preferencia a la fórmula general (III-1.1a).

7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde

- 20 ○ el carbeno (III) se forma *in situ* en el medio de la etapa (E), a partir de al menos un precursor (PC) de dicho carbeno, dicho precursor siendo:
 - un carbeno en forma dimerizada, que se escinde en dos carbenos *in situ* por activación térmica, este carbeno dimerizado respondiendo de forma ventajosa a la siguiente fórmula (PC_D):

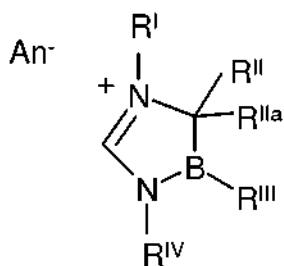
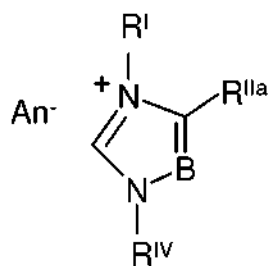


(PC_D)

- 25 en donde X, Y, n_x, n_y, R^x y R^y son tal como se han definido en la reivindicación 1;

o bien

- una sal de imidazolio, que forma un carbeno *in situ* por reacción con una base, esta sal de imidazolio respondiendo de forma ventajosa a una de las siguientes fórmulas (PC_S) o (PC_{S'}):

(PC_s)(PC_s')

en donde:

B, R^I, R^{II}, R^{III} y R^{IV} son tal como se han definido en la reivindicación 5; y

5 An⁻ es un anión obtenido a partir de un ácido de Brönsted, de forma ventajosa un anión carboxilato, sulfato, hidrogenosulfato, sulfonato, fosfato, hidrogenofosfato, halogenuro, perclorato o borato;

- un aducto de carbeno y de alcohol, que libera *in situ* el carbeno cuando se trata por vía térmica,

o bien

o el carbeno (III) es un carbeno encapsulado, mezclado físicamente con un polímero que le sirve como envoltura protectora.

10 8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el compuesto (I) usado en la etapa (E) responde a la siguiente fórmula (I-1):



en donde R^I es un grupo alquileo, cicloalquileo o arileno, o un grupo divalente que contiene un encadenamiento de tales grupos.

15 9. Método según la reivindicación 8, en donde el compuesto (I) usado en la etapa (E) se elige entre:

- diisocianato de tolueno (TDI);
- diisocianato de isoforona (IPDI)
- diisocianato de hexametileno (HDI)
- diisocianato de difenilmetano (MDI);
- 20 - diisocianato de dicitlohexilmetano (DCI);
- 1,5-diisocianato de naftaleno (NDI),
- diisocianato de p-fenileno (PPDI),
- 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetildifenilo (DDDI),
- diisocianato de 4,4'-dibencilo (DBDI).

25 10. Método según una de las reivindicaciones 1 a 9, en donde, en la etapa (E):

- la proporción molar NCO/OH, que corresponde a la cantidad de grupos funcionales isocianato introducidos con respecto a la cantidad de grupos funcionales alcohol introducidos está comprendida entre 0,8 y 1,2; y/o

- la proporción molar carbeno/NCO, que corresponde a la cantidad de carbeno introducido con respecto a la cantidad de grupos funcionales isocianato introducidos, está comprendida entre 0,0001 y 0,05.