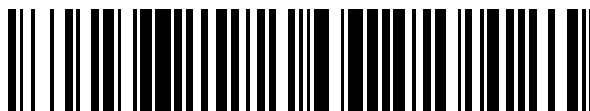


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 925**

51 Int. Cl.:

<b>C08G 18/00</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/16</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/20</b>	(2006.01)
<b>C08G 71/04</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/76</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/71</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/80</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/28</b>	(2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.02.2016 PCT/EP2016/052689**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.08.2016 WO16128380**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2016 E 16703330 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019 EP 3256508**

54 Título: **Procedimiento para la síntesis de compuestos de polioxazolidinona con alta estabilidad**

30 Prioridad:

**13.02.2015 EP 15154977**

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

**19.11.2019**

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)  
Kaiser-Wilhelm-Allee 60  
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**MÜLLER, THOMAS ERNST;  
GÜRTLER, CHRISTOPH;  
BASU, SUSMIT;  
RANGHEARD, CLAUDINE;  
RIVILLO, DAVID;  
LEITNER, WALTER y  
KÖHLER, BURKHARD**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 731 925 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la síntesis de compuestos de polioxazolidinona con alta estabilidad

5 La presente invención se refiere a compuestos de polioxazolidinona, a un procedimiento para la producción de compuestos de polioxazolidinona, que comprende la etapa de hacer reaccionar un compuesto de biscarbamato con un compuesto bisepóxido en presencia de un compuesto monocarbamato, un monoisocianato y / o un monoepóxido como regulador de la cadena y una base adecuada que tiene un valor de  $pK_b$  de  $\leq 9$  como catalizador. La invención se refiere además al uso de compuestos de polioxazolidinona con alta estabilidad térmica.

10 Las oxazolidinonas son motivos estructurales ampliamente utilizados en aplicaciones farmacéuticas y la cicloadición de epóxidos e isocianatos parece ser una ruta sintética conveniente para un solo recipiente. Los catalizadores caros, los disolventes polares reactivos, los tiempos de reacción largos y las bajas quimioselectividades son comunes en los primeros informes para la síntesis de oxazolidinonas (M.E. Dyen y D. Swern, Chem. Rev., 67, 197, 1967). Por lo tanto, existe la necesidad de procedimientos alternativos para la producción de oxazolidinonas, especialmente para la aplicación de oxazolidinonas como motivo estructural en aplicaciones de polímeros.

15 El documento EP 0 530 812 A1 desvela la preparación de composiciones resinosas termoestables mediante la reacción de carbamato de etilo monofuncional con epóxido monoepóxidos o poliepóxidos funcionales a una temperatura de reacción de 130 °C. El resto oxazolidinona formado es un grupo terminal y / o colgante, que reacciona *in situ* con aminas para formar unidades de repetición de urea poliméricas en un polímero termoestable. El intermedio de oxazolidinona comprende en el grupo funcional N-H, lo que reduce la estabilidad térmica y química del intermedio de oxazolidinona. El polímero termoestable formado en la reacción con aminas no se suele ablandar ni fundir.

20 La solicitud de patente europea n.º 12192611.7 se refiere a un procedimiento para la producción de compuestos de oxazolidinona y polioxazolidinona, que comprende la etapa de hacer reaccionar un compuesto de isocianato con un compuesto epóxido en presencia de un catalizador de ácido de Lewis. Se usó un catalizador de antimonio ( $Ph_4SbBr$ ) como catalizador de ácido de Lewis, que tiene cierta toxicidad. El isocianato se debe sintetizar en una etapa preliminar y requiere medidas de seguridad adicionales debido a la alta reactividad de los isocianatos. Se obtuvo una mezcla de los regioisómeros de 5-oxazolidinona y 4-oxazolidinona, lo que da una mezcla de producto menos definida. La reacción de los biscarbamatos con bisepóxidos en presencia de una base no se ha desvelado en la presente solicitud de patente.

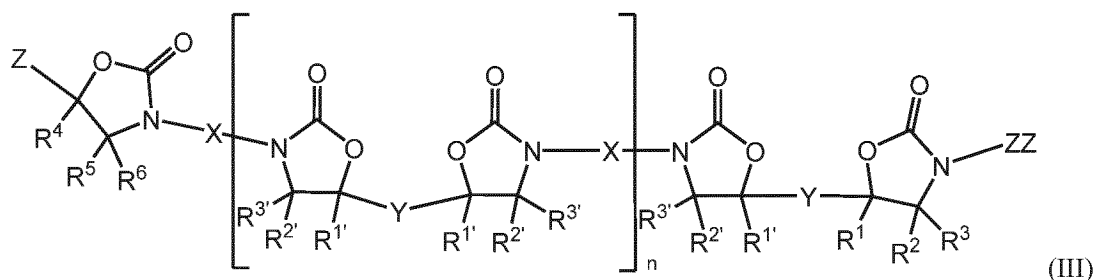
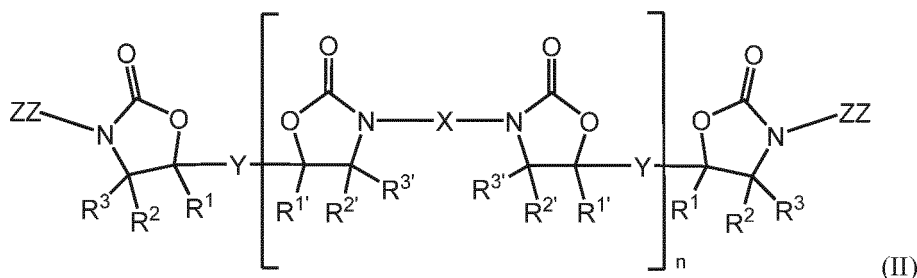
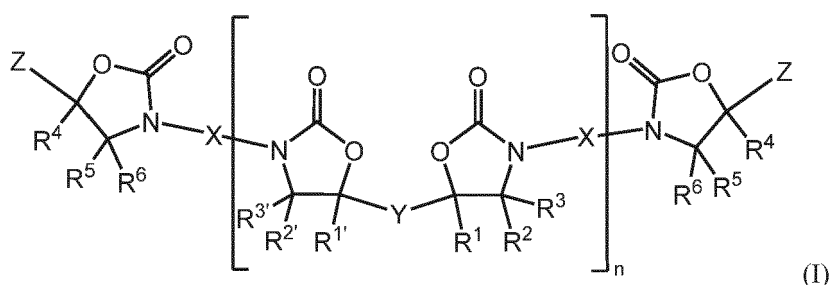
25 El documento US 2013/0269985 describe la síntesis de polioxazolidinonas a partir de bisepóxidos y biscarbamatos utilizando catalizadores básicos. La polioxazolidinona está terminada en carbamato, lo que da lugar a inestabilidad térmica. El uso de un regulador de cadena no se ha desvelado.

30 El artículo de J. Polym. 4 (1966) 751-760 desvela polioxazolidinonas preparadas a partir de bisuretanos (biscarbamatos) y bisepóxidos. Aunque se utilizó una alta concentración de catalizador de 18 % en moles, se requirieron largos tiempos de reacción de 5-30 h. El polímero precipitó antes de alcanzar un alto peso molecular y se descompuso gradualmente a 250-300 °C. La homopolimerización del epóxido se observó como reacción secundaria. El uso de un regulador de cadena no se ha desvelado.

35 Por tanto, el objeto de la presente invención era identificar polioxazolidinonas que tienen una mayor termoestabilidad que las polioxazolidinonas ya conocidas y que son útiles como material termoplástico. Además, un procedimiento para la preparación de estas polioxazolidinonas altamente termoestables, que evita el uso de isocianatos libres, el uso de catalizadores de ácido de Lewis tóxicos y el uso de altas concentraciones de catalizador, es un objeto de la presente invención.

40 Sorprendentemente, se han descubierto compuestos de polioxazolidinona preparados en presencia de un compuesto monocarbamato, monoisocianato y / o monoepóxido que tienen una alta estabilidad térmica. Los compuestos de polioxazolidinona de la invención pueden prepararse mediante la reacción de biscarbamatos y bisepóxidos en presencia de un compuesto que comprende un grupo monocarbamato, un grupo monoisocianato y / o un grupo monoepóxido y una base que tiene un valor de  $pK_b$  de  $\leq 9$ . Las polioxazolidinonas preparadas de acuerdo con la invención exhiben una alta estabilidad térmica. Estos compuestos tienen una temperatura de descomposición de hasta 392 °C.

45 El objeto de la invención es, por lo tanto, un compuesto de polioxazolidinona de acuerdo con la fórmula (I), la fórmula (II) y / o la fórmula (III)



en las que X, Y, Z, ZZ, R1, R1', R2, R2', R3, R3', R4, R5 y R6 tienen los significados que se dan a continuación.

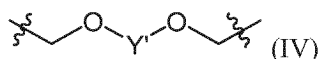
- 5 X, Y, Z, ZZ, R1, R1', R2, R2', R3, R3', R4, R5, R6 pueden ser iguales o diferentes entre sí, y n es un número entero  $\geq 1$ , más preferentemente  $\geq 2$  y  $\leq 10.000$ , aún más preferente  $\geq 3$  y  $\leq 2.000$  y el más preferente  $\geq 5$  y  $\leq 500$ .

Los compuestos de polioxazolidinona de acuerdo con la fórmula (I), (II) y / o (III) exhiben una excelente termoestabilidad. La termoestabilidad de las polioxazolidinonas se puede caracterizar por análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) como se describe a continuación en los procedimientos.

- 10 Tal como se usa en el presente documento, la expresión "compuesto de polioxazolidinona" pretende significar compuestos que contienen al menos dos grupos oxazolidinona en la molécula de acuerdo con la fórmula (I), (II) y / o (III) como se ha descrito anteriormente. Los compuestos de polioxazolidinona pueden obtenerse mediante la reacción de un biscarbamato con un biseóxido.

- 15 X representa metileno, dimetileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno, octametileno, dexametilendimetacrilato, dodecametileno sustituido con heteroátomos que contienen grupos, ciclohexileno, fenileno, difenileno, dimetilfenileno, que comprende heteroátomos, 2-metilpentametileno, 2,2,4-trimetil-hexametileno, dodecanometileno, 1,2-ciclohexileno, 1,3-ciclohexileno, 1,4-ciclohexileno, 5-(1-metileno-(1,3,3-trimetilciclohexano)), todos los regioisómeros de metileno bisciclohexileno, todos los regioisómeros de metileno bisfenileno, metileno bis-(3,3'-dimetilciclohexano-4-diil), propano-2,2-diil bis(ciclohexano-4,1-diil), propano-2,2-diil-bis-4,1-fenileno, polihexametileno, tolileno, poli(propilenglicol)tolileno, poli(adipato de etileno)tolileno, 2,4,6-trimetil-1,3-fenileno, 4-cloro-6-metil-1,3-fenileno, poli[1,4-fenileno], co-poli(1,4-butanodiol), poli(óxido de tetrafluoroetileno-co-óxido de difluorometileno), 1,3-bis(1-metileno)benzeno, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno, naftaleno, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, 1,4-fenileno 2,4- o 2,5- o 2,6-tolileno o mezclas de estos isómeros, metileno 4,4'- o 2,4- o 2,2'-bisfenileno o mezclas de estos isómeros, 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-2,2-difenilpropano-p-xilileno y  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-m- o -p-xilileno y, más preferentemente, 4,4'-metileno bis(4,1-fenileno) o 2, tolileno 4-sustituido.
- 25

- Y representa metileno, dimetileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno, heptametileno, octametileno, polietileno, polietilenglicol, 1,2-ciclohexileno, 1,3-ciclohexileno, 1,4-ciclohexileno, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, 1,2-tolileno, 1,3-tolileno, 1,4-tolileno, 4,4'-metileno bis(4,1-fenileno), 4,4'-metileno-bis (ciclohexano-4,1-diil), 4,4'-(propano-2,2-diil)bis(4,1-fenileno), propano-2,2-diil-bis(ciclohexano-4,1-diil) o Y puede representarse por la fórmula IV,
- 30



en la que Y' está representado por metileno, dimetileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno, heptametileno, octametileno, polietileno, polietilenglicol, 1,2-ciclohexileno, 1,3-ciclohexileno, 1,4-ciclohexileno, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, 1,2-tolileno, 1,3-tolileno, 1,4-tolileno, 4,4'-metilenbis(4,1-fenileno), 4,4'-metilenbis (ciclohexano-4,1-diil), 4,4'-(propano-2,2-diil)bis(4,1-fenileno), propano-2,2-diil-bis(ciclohexano-4,1-diil), o 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexiliden)bisfenilo y, lo más preferentemente, Y' está representado por 4,4'-(propano 2,2-diil)bis(4,1-fenileno) o 1,3-fenileno

Z representa hidrógeno, metilo, etilo, butilo, propilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, alfa-olefinas alquilo C10-C18, etileno, fenilo, ésteres alquílicos C1-C18 de ácidos grasos insaturados, éter de metilenmetilo, éter de metilenetilo, éter de metilenpropilo, éter de metilenbutilo, éter de metilenpentilo, éter de metilenhexilo, éter de metilenciclohexilo, éter de metilenoctilo, éter de metilen-2-etilhexilo, éter de metilenaalquilo C10-C18, éter de metilenaalilo, éter de metilenbencilo, éter de metilenfenilo, éter de metilen-4-*terc*-butilfenilo, éter de metilen-1-naftilo, éter de metilen-2-naftilo, éter de metilen-2-clorofenilo, éter de metilen-4-clorofenilo, éter de metilen-4-bromofenilo, éter de 2,4,6-triclorofenilo, éter de metilen-2,4,6 tribromofenilo, éter de pentafluorofenilo, éter de metilen-*o*-cresilo, éter de metilen-*m*-cresilo, éter de metilen-*p*-cresilo, acetato de metileno, ciclohexilcarboxilato de metileno, benzoato de metileno y ftalimidias de N-metileno. De la forma más preferente, hidrógeno, metilo, etilo, fenilo, éter de metilenbutilo, éter de metilenbencilo, éter de metilenfenilo, éter de metilen-*p*-tolilo, éter de metilen-4-*terc*-butilfenilo. También se puede usar una mezcla de los sustituyentes Z mencionados anteriormente.

ZZ representa metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, isobutilo, *terc*-butilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo, ciclohexilo,  $\omega$ -clorohexametileno, *n*-heptilo, *n*-octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, 2-norbornilmetilo, nonilo, 2,3,4-trimetilciclohexilo, 3,3,5-trimetilciclohexilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, octadecilo, estearilo, 3-butoxi-propilo, 3-(2-etil-hexiloxi)propilo, 6-clorohexilo, bencilo, fenilo, *orto*-, *meta*-, *para*-tolilo, dimetilfenilo, isocianato de 4-pentilfenilo, 4-ciclohexilfenilo, 4-dodecilfenilo, *orto*-, *meta*-, *para*-metoxifenilo, clorofenil(2,3,4-isómeros), los diferentes isómeros de diclorofenilo, 4-nitrofenilo, 3-trifluorometilfenilo, 1-naftilo. De la forma más preferente, bencilo, fenilo, *orto*-, *meta*-, *para*-tolilo, dimetilfenilo, 4-ciclohexilfenilo y *orto*-, *meta*-, *para*-metoxifenilo. También se puede usar una mezcla de dos o más de los sustituyentes ZZ mencionados anteriormente.

R1, R1', R2, R2', R3, R3', R4, R5, R6 independientes entre sí representan hidrógeno, cloruro, bromuro, fluoruro, metilo, etilo, propilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, isobutilo, 2-butilo, *terc*-butilo, hexilo, metoxi, etoxi, butoxi, fenilo, metoxifenilo, clorofenilo, bromofenilo, nitrofenilo, ciclobutilo, ciclohexilo, cicloheptilo, y más preferentemente, hidrógeno.

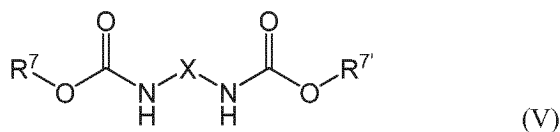
Otro objeto-materia de la invención es un procedimiento para la producción de compuestos e polioxazolidinona que comprende la reacción de al menos un biscarbamato con al menos un bisepóxido, caracterizado porque la reacción tiene lugar en presencia de

- A) un compuesto que comprende un grupo monocarbamato, un grupo monoisocianato y / o un grupo monoepóxido, preferentemente, un compuesto que comprende un grupo monocarbamato y / o un grupo monoepóxido, y
- B) una base que tiene un valor de  $pK_b \leq 9$ , preferentemente  $\leq 7$ , más preferente  $\leq 5,3$  y, opcionalmente,
- C) a una temperatura de  $\geq 100$  °C, más preferente  $\geq 120$  °C y más preferente  $\geq 140$  °C.

En una realización alternativa de la invención, el procedimiento para la producción de compuestos de polioxazolidinona comprende la reacción de al menos un compuesto de diisocianato con al menos un bisepóxido, caracterizado porque la reacción tiene lugar en presencia de

- A) un compuesto que comprende un grupo monocarbamato, un grupo monoisocianato y / o un grupo monoepóxido, preferentemente un compuesto que comprende un grupo monoisocianato y / o un grupo monoepóxido, y
- B) una base que tiene un valor de  $pK_b \leq 9$ , preferentemente  $\leq 7$ , más preferente  $\leq 5,3$  y, opcionalmente,
- C) a una temperatura de  $\geq 100$  °C, más preferente  $\geq 120$  °C y más preferente  $\geq 140$  °C.

Los biscarbamatos dentro del ámbito de la invención son compuestos que contienen dos grupos carbamato en la molécula, preferentemente compuestos de fórmula (V) a continuación:

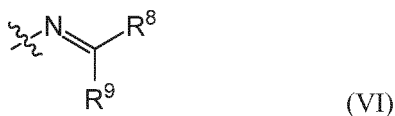


En la que

X tiene el significado anterior y

R7 y R7', independientemente uno de otro, representa un grupo alquilo C1-C22 lineal o ramificado que opcionalmente contiene heteroátomos, un grupo arilo C6-C18 mono o poli-sustituido que contiene opcionalmente heteroátomos o un anillo saturado o insaturado de 4 a 7 miembros o sistema policíclico que opcionalmente contiene

heteroátomos o un grupo de fórmula (VI)



En la que R8 y R9 representan, independientemente uno de otro, un grupo alquilo C1-C4 o un grupo arilo C6-C10 que son miembros de un anillo alicíclico C5-C12.

- 5 Preferentemente, R7 y R7' son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, 2-butilo, *terc*-butilo, todos los isómeros de pentilo y hexilo, fenilo, toliilo, naftilo, trifluorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, pentafluoroetilo, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propilo, más preferentemente metilo, etilo, isopropilo, n-butilo y 2-butilo.

Ejemplos de compuestos biscarbamato adecuados de fórmula anterior son compuestos seleccionados del grupo que consiste en *N,N'*-tetrametilenbiscarbamato, *N,N'*-hexametilenbiscarbamato, *N,N'*-(2-metilpentametileno)biscarbamato, *N,N'*-2,2,4-trimetil-hexametilenbiscarbamato, *N,N'*-dodecanmetilenbiscarbamato, *N,N'*-ciclohexano-1,4-biscarbamatos, *N,N'*-isoforonabiscarbamato, *N,N'*-(biscarbamatos 4,4'-metileno-bis (ciclohexano-4,1-diilo), *N,N'*-difenilmetanobiscarbamato, *N,N'*-(4,4'-metileno-bis(2-metilciclohexano-4, diil))biscarbamato, (-)-*N,N'*-2,2-diciclohexilpropano-4,4'-biscarbamato, *N,N'*-poli(hexametilenbiscarbamato), *N,N'*-octametilenbiscarbamato, *N,N'*-tolileno- $\alpha$ ,4-biscarbamato, *N,N'*-poli(propilenglicol) tolileno-2,4-biscarbamato terminado, *N,N'*-poli (adipato de etileno) 15 tolileno-2,4-biscarbamato terminado, *N,N'*-2,4,6-trimetil-1,3-fenilenbiscarbamato, *N,N'*-(4-cloro-6-metil-1,3-fenileno)biscarbamato, *N,N'*-(poli [1,4-fenilenbiscarbamato-co-poli (1,4-butanodiol)])biscarbamato, poli(óxido de tetrafluoroetileno-co-óxido de difluorometileno)  $\alpha$ ,  $\omega$ -biscarbamato, *N,N'*-butano-1,4-diilbiscarbamato, *N,N'*-(1-metiletil) benceno-1,3-biscarbamatos, *N,N'*-3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno biscarbamato, *N,N'*-naftaleno-1,5-biscarbamatos, *N,N'*-1,3-fenilenbiscarbamato *N,N'*-benceno-1,4-biscarbamato, *N,N'*-2,4 o *N,N'*-2,5 o *N,N'*-2,6-biscarbamatotolueno o 20 mezclas de estos isómeros, *N,N'*-4,4'-, *N,N'*-2,4'- o *N,N'*-2,2'-biscarbamatodifenilmetano o mezclas de estos isómeros, *N,N'*-4,4, *N,N'*-2,4'- o *N,N'*-2,2'-biscarbamato-2,2-difenilpropano-p-xileno y / o  $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ -tetrametil-m- o -p-xileno biscarbamato, preferentemente, O,O'-dimetil-tolueno-2,4-dicarbamato, O,O'-dimetil-4,4'-metilendifenil-1,1'-dicarbamato, O,O'-dietil-tolueno-2,4-dicarbamato, O,O'-Di-2-butil-4,4'-metilendifenil-1,1'-dicarbamato, O,O'-di-2-butil-tolueno-2,4-dicarbamato y/o O,O'-Di-2-butil-4,4'-metilendifenil-1,1'-dicarbamato

- 25 En una realización alternativa de la invención, también se pueden usar en una mezcla de dos o más de los biscarbamatos mencionados anteriormente.

Los biscarbamatos se pueden obtener a partir de los diisocianatos correspondientes por reacción con el alcohol correspondiente. La reacción del diisocianato con el alcohol se puede llevar a cabo en el mismo reactor que el reactor de polimerización o en un reactor separado.

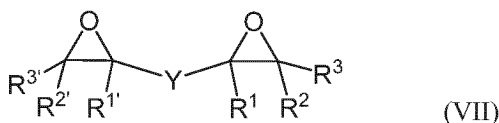
- 30 Los diisocianatos dentro del ámbito de la invención son compuestos que contienen dos o más grupos isocianato en la molécula.

Ejemplos de compuestos de diisocianato son diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de 2-metilpentametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno (THDI), diisocianato de dodecametileno, 1,4-diisocianatociclohexano, isocianato de 3-isocianatometil-3,3,5-trimetilciclohexilo (diisocianato de isoforona, IPDI), 4,4'-diisocianatodociclohexilmetano (H<sub>12</sub>-MDI), 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildiciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-2,2-diciclohexilpropano, poli(diisocianato de hexametileno), diisocianato de octametileno, tolileno- $\alpha$ , 4-diisocianato, poli(propilenglicol)tolileno-2,4-diisocianato terminado, poli(adipato de etileno)tolileno-2,4-diisocianato terminado, 2,4,6-trimetil-1,3-fenilendiisocianato, 4-cloro-6-metil-1,3-fenilendiisocianato, diisocianato de poli[1,4-fenilendiisocianato-co-poli (1,4-butanodiol)], poli(óxido de tetrafluoroetileno-co-óxido de difluorometileno)  $\alpha$ ,  $\omega$ -diisocianato, 1,4-diisocianatobutano, 1,8 diisocianatooctano, 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenilendiisocianato, naftaleno-1,5-diisocianato, diisocianato de 1,3-fenileno, 1,4-diisocianatobenceno, 2,4- o 2,5- o 2,6-diisocianatotolueno (TDI) o mezclas de estos isómeros, 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-diisocianatodifenilmetano (MDI) o mezclas de estos isómeros, 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-diisocianato-2,2-difenilpropano-p-xileno diisocianato,  $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ -tetrametil-m- o -p-xilenodiisocianato (TMXDI), mezclas de los mismos y biurets, isocianuratos, carbamatos o uretdionas de los 45 isocianatos mencionados anteriormente.

Los diisocianatos preferentes son diisocianato de hexametileno (HDI), isocianato de 3-isocianatometil-3,3,5-trimetilciclohexilo (diisocianato de isoforona, IPDI), 4,4'-diisocianatodociclohexilmetano (H<sub>12</sub>-MDI), 2,4- o 2,5- o 2,6-diisocianatotolueno (TDI) o mezclas de estos isómeros, 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-diisocianatodifenilmetano (MDI) o mezclas de estos isómeros.

- 50 También se puede usar una mezcla de dos o más de los diisocianatos mencionados anteriormente.

Los bisepóxidos dentro del ámbito de la invención son compuestos que contienen dos grupos epoxi en la molécula, preferentemente compuestos de fórmula (VII) a continuación:



en la que

Y, R1, R1', R2, R2', R3 y R3' tienen el significado anterior.

5 Los compuestos de bisepóxido sustituidos preferentes de fórmula anterior son compuestos de bisepóxido, en la que Y representa un grupo alcoxi C1-C22 lineal o ramificado, cicloalcoxi C5-C22, sustituyente aroxi C6-C18.

Los bisepóxidos cicloalifáticos preferentes se seleccionan del grupo dióxido de vinilciclohexeno, dióxido de dicitopentadieno, 3,4-epoxiciclohexilcarboxilato de 3,4-epoxiciclohexil-6-metilo, dióxido de limoneno.

10 Los compuestos de bisepóxido más preferentes de fórmula (VII) son compuestos de bisepóxido seleccionados del grupo que consiste en éter diglicídico de resorcinol, éster diglicídico de neopentilglicol, éter de 1,6-hexanodioldiglicídilo, éter de 1,4-butanodioldiglicídilo, éter de bisfenol-A diglicídilo hidrogenado, éter de bisfenol-A diglicídilo, éter de bisfenol-diglicídilo, éter de bisfenol-S diglicídilo, 9,9-bis(4-glicidioxifenil)flúor, tetrabromo bisfenol A éter de diglicídilo, tetracloro bisfenol A éter de diglicídilo, tetrametil bisfenol-A éter de diglicídilo, tetrametil bisfenol-éter de diglicídilo, tetrametil bisfenol S éter de diglicídilo, tereftalato de diglicídilo, o-ftalato de diglicídilo, éster diglicídico de ácido 1,4-ciclohexano dicarboxílico, éter de etilenglicoldiglicídilo, éter de polietilenglicoldiglicídilo, éter de dietilenglicoldiglicídilo, éter de propilenglicoldiglicídilo, éter de dipropilenglicoldiglicídilo, éter de polipropilenglicoldiglicídilo, éter de polibutadiendiglicídilo, éter de 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexilideno)bisfenilo diglicídilo, diepóxido de butadieno, diepóxido de vinilciclohexenos, diepóxido de limoneno, los diepóxidos de ésteres alquílicos C1-C18 de ácido graso doblemente insaturado, éter de diglicídilo de 2-dihidroxibenceno, éter de diglicídilo de 1,4-dihidroxibenceno y / o isoftalato de diglicídilo, preferentemente éter de resorcinoldiglicídilo y / o éster de bisfenol A diglicídilo.

20 En una realización alternativa de la invención, también se puede usar una mezcla de dos o más de los bisepóxidos mencionados anteriormente.

25 Los compuestos que comprenden un grupo monocarbamato, un grupo monoepóxido y / o un grupo monoisocianato se denominan así como "regulador de cadena" de acuerdo con la invención. Los compuestos que comprenden un grupo monocarbamato y / o monoepóxido son compuestos preferentes de acuerdo con la invención.

Los compuestos que comprenden un grupo monocarbamato dentro del ámbito de la invención son compuestos que contienen un grupo carbamato en la molécula, preferentemente compuestos de fórmula (VIII):



30 En la que ZZ y R7 tienen el significado anterior.

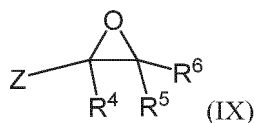
Preferentemente, ZZ representa un grupo alquilo C1-C22 lineal o ramificado, que comprende opcionalmente heteroátomos y/o sustituido opcionalmente con un grupo que contiene heteroátomo; grupo cicloalquilo C5-C22, que comprende opcionalmente heteroátomos; grupo arilo C6-C18, que comprende opcionalmente heteroátomos; y / o sustituido opcionalmente con un grupo que contiene heteroátomo;

35 Preferentemente, R7 es metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, 2-butilo, *terc*-butilo, todos los isómeros de pentilo y hexilo, fenilo, toliilo, naftilo, trifluorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, pentafluoroetilo, 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propilo, más preferentemente metilo, etilo, isopropilo, n-butilo y 2-butilo.

40 Los compuestos de monocarbamato adecuados de fórmula (VIII) anterior son, por ejemplo, compuestos seleccionados del grupo que consiste en *N*-fenilcarbamato, *N*-(*o*-tolil)carbamato, *N*-(*p*-tolil)carbamato, *N*-(4-clorofenil)carbamato, *N*-(1-naftil)carbamato, *N*-(2-naftil)carbamato, *N*-ciclohexilcarbamato, *N*-metilcarbamato, *N*-etilcarbamato, *N*-(*n*-propil)carbamato, *N*-isopropilcarbamato, *N*-butilcarbamato, *N*-pentilcarbamato, *N*-hexilcarbamato y/o *N*-octilcarbamato, preferentemente *N*-(*p*-tolil) carbamato.

45 Los monocarbamatos se pueden obtener así a partir de los monoisocianatos correspondientes por reacción con el alcohol correspondiente. La reacción del monocarbamato con el alcohol se puede llevar a cabo en el mismo reactor que la reacción de polimerización o en un reactor separado.

Los compuestos que comprenden un grupo monoepóxido dentro del ámbito de la invención son compuestos que contienen un grupo epóxido en la molécula, preferentemente compuestos de fórmula (IX):

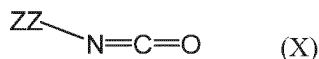


en la que

Z, R4, R5 y R6 tienen el significado anterior.

5 Los monoepóxidos adecuados de fórmula (IX) son compuestos seleccionados del grupo que consiste en éter de fenilglicidilo, éter de m-cresilglicidilo, éter de m-cresilglicidilo, éter de p-cresilglicidilo, éter de 4-*terc*-butilfenilglicidilo, éter de 1-naftilglicidilo, éter de 2-naftilglicidilo, éter de 4-clorofenilglicidilo, éter de 2,4,6-triclorofenilglicidilo, éter de 2,4,6-tribromofenilglicidilo, éter de pentafluorofenilglicidilo, éter de ciclohexilglicidilo, éter de bencilglicidilo, benzoato de glicidilo, acetato de glicidilo, ciclohexilcarboxilato de glicidilo, éter de metilglicidilo, éter de etilglicidilo, éter de butilglicidilo, éter de hexilglicidilo, éter de 2-etilhexilglicidilo, éter de octilglicidilo, éter de alquil C10 - C18 glicidilo, éter de alilglicidilo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de estireno, óxido de 1,2-buteno, óxido de 2,3-buteno, óxido de 1,2-hexeno, óxidos de alfa-olefinas C10-C18, óxido de ciclohexeno, monóxido de vinilciclohexeno, monóxido de limoneno, monoepóxido de butadieno y/o *N*-glicidilftalamida, preferentemente éter de 4-*terc*-butilfenilo.

Los compuestos que comprenden un grupo monoisocianato dentro del ámbito de la invención son compuestos que contienen un grupo isocianato en la molécula, preferentemente compuestos de fórmula (X):



En la que

ZZ tiene el significado anterior.

15 Preferentemente, ZZ representa un grupo alquilo C1-C22 lineal o ramificado, que comprende opcionalmente heteroátomos y/o sustituido opcionalmente con un grupo que contiene heteroátomo; grupo cicloalquilo C5-C22, que comprende opcionalmente heteroátomos; grupo arilo C6-C18, que comprende opcionalmente heteroátomos; y / o sustituido opcionalmente con un grupo que contiene heteroátomo;

20 Los compuestos monoisocianato preferentes de fórmula (X) anterior son n-hexilisocianato, isocianato de ciclohexilo, isocianato de  $\omega$ -clorohexametileno, isocianato de 2-etilhexilo, isocianato de n-octilo, isocianato de dodecilo, isocianato de estearilo, isocianato de metilo, isocianato de etilo, isocianato de butilo, isocianato de isopropilo, isocianato de octadecilo, isocianato de 6-clorohexilo, isocianato de ciclohexilo, isocianato de 2,3,4-trimetilciclohexilo, isocianato de 3,3,5-trimetilciclohexilo, isocianato de 2-norbornilmetilo, isocianato de decilo, isocianato de dodecilo, isocianato de tetradecilo, isocianato de hexadecilo, isocianato de octadecilo, isocianato de 3-butoxipropilo, isocianatos de 3-(2-etilhexiloxi)-propilo, (trimetilsilil)isocianato, isocianato de fenilo, isocianato de *orto*-, *meta*-, *para*-tolilo, isocianato de clorofenilo (2,3,4-isómeros), isocianato de diclorofenilo, isocianato de 4-nitrofenilo, isocianato de 3-trifluorometilfenilo, isocianato de bencilo, isocianato de dimetilfenilo (mezcla técnica e isómeros individuales), isocianato de 4-dodecilfenilo, isocianato de 4-ciclohexil-fenilo, isocianato de 4-pentil-fenilo, isocianato de 4-*t*-butilfenilo, o isocianato de 1-naftilo, preferentemente isocianato de *p*-tolilo.

En una realización alternativa, se usa una mezcla de al menos un compuesto que comprende un grupo monocarbamato y al menos un compuesto que comprende un grupo monoepóxido.

35 Tal como se usa en el presente documento, el término "base" pretende indicar un compuesto que tiene un átomo en todo el marco molecular, que es capaz de abstraer un protón ácido de otro compuesto orgánico, preferentemente, este átomo es un heteroátomo tal como N, O, P, S. Además, la base tiene una fuerza de base  $pK_b$  de  $\leq 9$ , preferentemente  $\leq 7$ , más preferente  $\leq 5,3$ . En el caso de compuestos polibásicos, se usa la fuerza base de la primera etapa de asociación. La fuerza de la base se puede determinar a partir de la constante de disociación  $pK_a$  del ácido correspondiente en solución acuosa a 25 °C y se obtiene como  $pK_b = 14 - pK_a$ . Para colocar el valor de la  $pK_b$  en perspectiva,  $NH_3$  tiene un valor de  $pK_b$  de 4,79 y el ion  $OH^-$  tiene un valor de  $pK_b$  de -1,74.

45 Las bases adecuadas son compuestos, en los que el átomo que es capaz de abstraer un protón ácido de otro compuesto orgánico es parte de un sistema conjugado y / o un anillo aromático. Ejemplos de tales bases son 1,8-diazabicyclo[5.4.0] undec-7-eno (DBU), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octano (DABCO), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN), triazabicyclodecenos (TBD). 6-(dibutilamino)-1,8-diazabicyclo[5.4.0] undec-7-eno e imidazoles tales como 1,2-dimetilimidazol, 1-bencil-2-fenilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol, 2-undecilimidazol, 2-heptadecilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 1-cianoetil-2-etil-4-metilimidazol, 1-cianoetil-2-metilimidazol y 2-fenilimidazol.

50 Otra clase de bases adecuadas son las bases con impedimento estérico. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "base estéricamente impedida" significa un compuesto de base, de modo que el átomo que es capaz de abstraer un protón ácido de otro compuesto orgánico está rodeado por grupos estéricamente demandantes. Ejemplos de bases estéricamente impedidas son *N,N*-diisopropilamina, *N,N*-diisopropil-etilamina (DIPEA), 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TMP) y cloruro de tetrakis[tris (dimetilamino)-fosforanilidenamino]-fosfonio.

Las bases preferentes con una fuerza de base  $pK_b$  de  $\leq 5,3$  en el procedimiento de acuerdo con la invención son compuestos seleccionados del grupo que consiste en 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octano (DABCO), 1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-eno (DBN), triazabicyclodeceno (TBD) y cloruro de tetrakis[tris (dimetilamino)-fosforanilidenamino]-fosfonio.

- 5 En una realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el catalizador base está presente en una cantidad de  $\geq 0,001$  a  $\leq 5,0$  % en peso, preferentemente en una cantidad de  $\geq 0,01$  a  $\leq 1,0$  % en peso, más preferente  $\geq 0,05$  a  $\leq 0,5$  % en peso, según el rendimiento teórico de polioxazolidinona.

El peso molecular de la polioxazolidinona obtenida se determina por la relación molar del compuesto bisepóxido respecto al compuesto biscarbamato y, opcionalmente, respecto al regulador de la cadena.

- 10 La relación molar entre el compuesto bisepóxido y el compuesto biscarbamato está, preferentemente, en el intervalo de 1:2 a 2:1, más preferentemente en el intervalo de 45:55 a 2:1 e incluso más preferentemente en el intervalo de 49:5:50,5 a 50,5:49,5. Cuando el compuesto bisepóxido se utiliza en exceso, se emplea, preferentemente, un monocarbamato como regulador de la cadena. Cuando el compuesto biscarbamato se utiliza en exceso, preferentemente se usa un monoepóxido como regulador de la cadena.
- 15 Preferentemente, la cantidad molar de los compuestos monoepóxido y monocarbamato añadida como regulador de la cadena cumple ciertos criterios con respecto a la cantidad molar de los compuestos bisepóxido y biscarbamatos. La relación  $r$  se define como el valor absoluto de la cantidad molar del regulador de la cadena ( $n_{\text{regulador}}$ ) dividida por la diferencia entre la cantidad molar de bisepóxido ( $n_{\text{bisepóxido}}$ ) y la cantidad molar de biscarbamato ( $n_{\text{biscarbamato}}$ ) de acuerdo con la siguiente fórmula (XI)

$$20 \quad r = | n_{\text{regulador}} / (n_{\text{bisepóxido}} - n_{\text{biscarbamato}}) | \quad (\text{XI})$$

y está preferentemente en el intervalo de  $\geq 1,5$  a  $\leq 2,5$ , más preferentemente en el intervalo de  $\geq 1,9$  a  $\leq 2,1$  y, particularmente preferente, en el intervalo de  $\geq 1,95$  a  $\leq 2,05$ . Sin quedar ligado a una teoría, todos los grupos epóxido y todos los grupos carbamato habrán reaccionado al final de la reacción, cuando se está utilizando el regulado de cadena.

- 25 El regulador de cadena, preferentemente, un compuesto que comprende un grupo monoepóxido y / o un compuesto que comprende un grupo monocarbamato, puede añadirse a la mezcla de reacción al comienzo de la reacción de polimerización. El regulador de la cadena también se puede añadir durante la reacción o después de que se haya completado la reacción del bisepóxido y el biscarbamato. En una realización alternativa, los compuestos monoepóxido y / o monocarbamato se pueden añadir en porciones en diferentes momentos de la reacción. Preferentemente, el
- 30 compuesto monoepóxido y / o monocarbamato se añade al principio o durante la reacción de polimerización del bisepóxido y el biscarbamato.

Como alternativa, después de que se haya completado la reacción entre el bisepóxido y el biscarbamato, se añade un exceso de un compuesto monoepóxido y / o un compuesto monocarbamato como regulador de la cadena. Sin quedar ligado a una teoría, los grupos epóxido terminales o los grupos carbamato terminales de la reacción del bisepóxido y el biscarbamato se convertirán en grupos finales inertes mediante reacción con el regulador. La cantidad en exceso del producto se elimina del producto, por ejemplo, por extracción, precipitación, destilación, decapado o evaporación de película delgada.

- 35 Para el procedimiento de acuerdo con la invención, también se ha demostrado que la reacción se lleva a cabo de forma ventajosa a una temperatura de  $\geq 100$  a  $\leq 300$  °C, preferentemente de  $\geq 120$  a  $\leq 270$  °C, más preferentemente de  $\geq 140$  a  $\leq 250$  °C. Si se establecen temperaturas por debajo de 100 °C, generalmente, la reacción es muy lenta. A temperaturas superiores a 300 °C, la cantidad de productos secundarios indeseables aumenta considerablemente.

- 40 En una realización preferente de la invención, la reacción se lleva a cabo bajo una presión reducida (absoluta) de  $\geq 10$  mbar a  $\leq 1000$  mbar, preferentemente  $\geq 20$  mbar a  $\leq 800$  mbar, más preferentemente de  $\geq 50$  mbar a  $\leq 500$  mbar. En una realización alternativa, la mezcla de reacción se extrae pasando una corriente de gas inerte, tal como nitrógeno, argón a través de la mezcla de reacción. Sin quedar ligado a una teoría, llevar a cabo la reacción a presión reducida o extraer la mezcla de reacción con un gas inerte elimina el alcohol liberado durante la reacción de condensación de la mezcla de reacción, lo que conduce a reacciones secundarias reducidas, tales como la homopolimerización de grupos epóxido que conduce a reticulación de las cadenas poliméricas.

- 45 La reacción puede realizarse en presencia de un disolvente o en ausencia de un disolvente. Se prefiere la reacción en presencia de un disolvente polar y, lo más preferentemente, en presencia de un disolvente polar aprótico.

- 50 Los disolventes adecuados, por ejemplo, disolventes orgánicos polares, tales como alcanos lineales o ramificados o mezclas de alcanos, tolueno, xileno y las mezclas de xileno isomérico, mesitileno, disolventes aromáticos halogenados mono o polisustituidos o disolventes alcanos halogenados, por ejemplo, clorobenceno, diclorobenceno, diclorometano, dicloroetano, tetracloroetano, éter lineal o cíclico, tal como tetrahidrofurano (THF) o éter de metil-*tert*-butilo (MTBE),
- 55 éster lineal o cíclico o disolventes apróticos polares, tales como 1,4-dioxano, acetonitrilo, *N,N*-dimetilformamida (DMF), *N,N*-dimetilacetamida (DMAc), dimetilsulfóxido (DMSO), carbonato cíclico, tal como carbonato de etileno o carbonato



de propileno, *N*-metilpirrolidiona (NMP), sulfonato, tetrametilurea, *N,N'*-dimetiletenurea o mezclas de los disolventes mencionados anteriormente y / o con otros disolventes. Los disolventes preferentes son *N*, *N*-dimetilacetamida (DMAc) y *N*-metilpirrolidona (NMP). Más preferentemente, la reacción se lleva a cabo en ausencia de un disolvente.

5 La reacción del biseóxido con el biscarbamato se puede llevar a cabo en un procedimiento continuo, en un procedimiento discontinuo o en un procedimiento semidiscontinuo.

10 En una realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el procedimiento se lleva a cabo de forma continua. Lo que significa que en este procedimiento continuo el biseóxido, biscarbamato, regulador, la base como catalizador y, si es aplicable, un disolvente se añade de forma continua, mientras que una parte de la mezcla de reacción se elimina de forma continua del reactor. Se puede añadir un reactor de tiempo de residencia después del reactor continuo para completar la reacción.

15 En una realización alternativa del procedimiento según la invención, el procedimiento se lleva a cabo como un procedimiento discontinuo. En este procedimiento discontinuo, el biseóxido, el biscarbamato, el regulador, el catalizador y, si es aplicable, un disolvente se carga en un reactor y la reacción se realiza hasta que se obtiene una conversión completa. En un procedimiento alternativo, el regulador se puede añadir durante la reacción o después de que se haya completado la reacción del biseóxido y el biscarbamato.

20 En una realización alternativa del procedimiento según la invención, se prefiere un procedimiento semidiscontinuo, El biseóxido se mezcla preferentemente con un catalizador y opcionalmente un disolvente y/o un regulador en un reactor y el biscarbamato y posiblemente el regulador se añaden de forma continua a la reacción como materia pura o en solución. Se calcula la cantidad añadida de biscarbamato de modo que se ajuste el peso molecular deseado. En una realización alternativa, el biscarbamato se carga en el reactor con el catalizador y, opcionalmente, un regulador y/o disolventes, mientras que el biseóxido y, posiblemente, el regulador se añade de forma continua a la mezcla de reacción como una sustancia pura o en solución.

25 En una realización alternativa, el compuesto biscarbamato se agrega al compuesto biseóxido de una manera continua o por etapas con dos o más etapas de adición individuales en la adición por etapas. Esto debe entenderse de tal manera que durante el curso de la reacción el compuesto biscarbamato se añade de manera continua o de la forma por etapas mencionada anteriormente. También se incluye el caso de que el compuesto biscarbamato se agregue a través de una bomba, embudo de goteo u otros dispositivos continuos o semicontinuos donde el biscarbamato se lleva a la mezcla de reacción lentamente. Aunque puede darse algún tiempo de reacción posterior al sistema de reacción, la reacción debe completarse esencialmente poco después del final de la adición del compuesto biscarbamato.

30 El tiempo de reacción para la polimerización es de, por ejemplo, 0,05 a 120 horas, preferentemente de 0,5 a 48 horas, más preferente de 1 a 24 horas. El tiempo de reacción es el tiempo en que el biseóxido, el biscarbamato, el regulador de cadena, el catalizador de la base y un disolvente están en contacto directo a la temperatura de reacción.

35 Preferentemente, el contenido exacto de los grupos epóxido y carbamato en el compuesto biseóxido, biscarbamato, monoepóxido y biseóxido se determinan antes de la reacción de polimerización. Esto puede lograrse, por ejemplo, midiendo el número de epóxido según la norma alemana DIN EN 1877-1 y confirmando la pureza de los compuestos de carbamato por RMN <sup>1</sup>H.

40 El peso molecular de la polioxazolidinona es, preferentemente,  $\geq 1.000$  a  $\leq 1.000.000$  g / mol, más preferente  $\geq 2.000$  a  $\leq 100.000$  g / mol e incluso más preferente  $\geq 10.000$  a  $\leq 50.000$  g / mol. El peso molecular de la polioxazolidinona se puede calcular, por ejemplo, por análisis de grupo final basado en espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H. El peso molecular promedio en número  $M_n$  es preferentemente  $\geq 500$  a  $\leq 500.000$  g / mol, más preferente  $\geq 1.000$  a  $\leq 50.000$  g / mol e incluso más preferente  $\geq 5.000$  a  $\leq 25.0000$  g / mol. Un procedimiento para determinar el peso molecular promedio en número de la polioxazolidinona es mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), que se describe más adelante en los procedimientos.

45 Las polioxazolidinonas obtenidas por el procedimiento de acuerdo con la invención es moldeable térmicamente a temperaturas elevadas y es adecuada para cualquier campo donde se emplean materiales termoplásticos. Las polioxazolidinonas son especialmente adecuadas para aplicaciones en las que se requieren materiales transparentes de color claro y / o estables a temperatura alta. Las polioxazolidinonas termoplásticas pueden, por tanto, usarse, por ejemplo, en tragaluces, techos, muros cortina, divisores de oficina, recintos de piscinas, invernaderos, pantallas y señalización.

## 50 **Ejemplos**

### *Epóxidos*

BADGE	2-[[4-[2-[4-(oxiran-2-ilmetoxi)fenil]propan-2-il]fenoxi] metil] oxirano (bisfenol A-éter de diglicidilo), epóxido difuncional
RDE	Resorcinol éter de diglicidilo, epóxido difuncional
BPGE	éter de terc-butilfenilglicidilo, epóxido monofuncional

*Carbamatos*

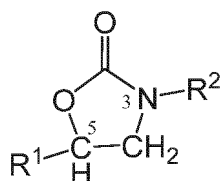
TDC	O,O'-dimetil-tolueno-2,4-dicarbamato, carbamato difuncional, preparado por reacción de tolueno-2,4-diisocianato con metanol
MDC	O,O'-dimetil-4,4'-metilendifenil-1,1'-dicarbamato, carbamato difuncional, preparado por reacción de 4,4'-metilendifenil-1,1'-diisocianato con metanol
PTC	O-metil-4-tolil-carbamato, carbamato monofuncional, preparado por reacción de isocianato de 4-tolilo con metanol

*Síntesis de polioxazolidinona*

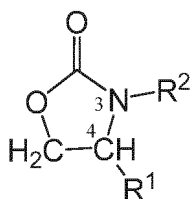
- 5 El tubo Schlenk de 10 ml utilizado en los ejemplos fue un tubo de vidrio con una altura interna de 10,5 cm y un diámetro interno de 1,6 cm. Cerca de la parte superior, el tubo Schlenk estaba equipado con tres brazos laterales. La parte inferior del tubo Schlenk se insertó en una camisa de calentamiento eléctrico (potencia máxima de calentamiento de 510 vatios). Una barra de agitación magnética cilíndrica (PTFE, 10 mm de largo y 6 mm de diámetro) se colocó dentro del tubo Schlenk. Una abertura del tubo Schlenk se conectó a un condensador enfriado por agua. El alcohol evolucionado durante la reacción se recogió en un matraz receptor enfriado con hielo. Una abertura del tubo Schlenk se cerró con un tapón. Dos brazos del tubo de Schlenk se cerraron con septos de caucho. Se insertó una sonda de temperatura (1 mm de diámetro y 15 cm de longitud) a través de uno de los septos de manera que la fuga se sumergió en la mezcla de reacción. Se estableció un flujo de argón suave pasando argón a través de una aguja larga, que se insertó a través del segundo septo, en la parte inferior del tubo de Schlenk. El argón se liberó a través de una segunda aguja. El producto de oxazolidinona se obtuvo como se detalla a continuación y se analizó con espectroscopia IR y RMN, cromatografía HPLC, así como por su color.
- 10 La cantidad de base se indica en % en peso con respecto al rendimiento teórico de polioxazolidinona.
- 15

*Caracterización de la polioxazolidinona*

- Los análisis de IR de estado sólido se realizaron en un espectrómetro Bruker ALPHA-P IR equipado con una cabeza de sonda de diamante. Se usó el software OPUS 6.5 para el tratamiento de datos. Se registró un espectro de fondo contra el aire ambiente. Posteriormente, se aplicó una pequeña muestra de la polioxazolidinona (2 mg) a la muestra de diamante y el espectro de IR registrado promedió sobre 32 espectros obtenidos en el intervalo de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>.
- 20 En la reacción de condensación, se forma, preferentemente, un regioisómero de 3,5-oxazolidin-2-ona (5-oxazolidinona) de acuerdo con la siguiente fórmula:



- 25 La 3,4-oxazolidin-2-ona (4-oxazolidinona) de acuerdo con la siguiente fórmula también se puede obtener.



- La longitud media de la cadena de las polioxazolidinonas se controló mediante la relación molar de bisepóxido, biscarbamato y / o regulador de cadena.
- 30 La siguiente fórmula proporciona una fórmula matemática general para calcular la longitud de cadena promedio n en el producto oligomérico obtenido con un monocarbamato o monoisocianato como regulador de cadena:

$$n = 1 / \left[ \left\{ \frac{n_{\text{bisepóxido}}}{n_{\text{biscarbamato}}} \right\} - 1 \right]$$

de modo que  $n_{\text{bisepóxido}}$  es la cantidad molar de bisepóxido y  $n_{\text{biscarbamato}}$  es la cantidad molar de biscarbamato. La siguiente fórmula proporciona una fórmula matemática general para calcular la longitud de cadena promedio n en el producto oligomérico obtenido con un monoepóxido como regulador de cadena:

- 35 
$$n = 1 / \left[ \left\{ \frac{n_{\text{biscarbamato}}}{n_{\text{bisepóxido}}} \right\} - 1 \right]$$

de modo que  $n_{\text{biscarbamato}}$  es la cantidad molar de biscarbamato y  $n_{\text{bisepóxido}}$  es la cantidad molar de bisepóxido. La relación r definida como el valor absoluto de la cantidad molar del regulador de la cadena ( $n_{\text{regulador}}$ ) y la diferencia

entre la cantidad molar de bisepóxido ( $n_{\text{bisepóxido}}$ ) y la cantidad molar de biscarbamato ( $n_{\text{biscarbamato}}$ ) de acuerdo con la siguiente fórmula (VIII) fue 2.

El peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) y el número de unidades de repetición en la polioxazolidinona sintetizada se calcularon por análisis de grupo final basado en espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$ .

5 Para el análisis RMN  $^1\text{H}$ , una muestra del oligómero se disolvió en dimetilsulfóxido deuterado y se midió en un espectrómetro Bruker (AV400, 400 MHz).

10 Las mediciones de cromatografía de permeación en gel (GPC) se realizaron a 40 °C en *N,N*-dimetilacetamida (DMAc, caudal de 0,6 ml min<sup>-1</sup>). El conjunto de columnas consiste en 4 columnas consecutivas (GRAM 3000, HEMA300, HEMA 40, HEMA 40). Las muestras (concentración 10-15 g L<sup>-1</sup>, volumen de inyección 100 µl) se utilizaron en automuestreador HP1200. Se usó un detector de UV para seguir la concentración a la salida de la columna. Los datos brutos se procesaron utilizando el paquete de software PSS WinGPC Unity. Se utilizó poliestireno de peso molecular conocido como referencia a la distribución de peso molecular. El peso molecular promedio en peso medido por GPC se denomina  $M_w$  y el peso molecular promedio en número como  $M_n$  en los ejemplos.

15 La estabilidad de las polioxazolidinonas se caracterizó mediante análisis termogravimétrico (TGA). Las mediciones se realizaron en un Mettler Toledo TGA / DSC 1. La muestra (6 a 20 mg) se calentó de 25 °C a 600 °C con una velocidad de calentamiento de 10 K / min y la pérdida de peso relativa seguida de la temperatura. Para el análisis de datos se utilizó el software STARe SW 11.00. Como temperatura de descomposición ( $T_d$ ) se indica el punto de inicio de la curva de pérdida de peso sinoidal.

20 El punto de transición vítrea se registró en un Mettler Toledo DSC 1. La muestra (4 a 10 mg) de 25 °C a 250 °C con una velocidad de calentamiento de 10 K / min. Para el análisis de datos se utilizó el software STARe SW 11.00. Para la determinación de la temperatura de transición vítrea se utilizó un procedimiento de análisis tangencial. Se indica el punto medio del punto de intersección entre la tangente en el intervalo de temperatura media y el punto de intersección entre la tangente en el intervalo de temperatura media y la tangente a temperatura alta.

25 Para determinar la estabilidad térmica de las polioxazolidinonas, la muestra (4 a 10 mg) se sometió a 4 ciclos de calentamiento-enfriamiento como se describe a continuación:

	Temperatura [°C]	Tasa
Calentamiento 1	30-250	10 K / min
Enfriamiento 1	250-30	10 K / min
Calentamiento 2	30-250	10 K / min
Enfriamiento 2	250-30	10 K / min
Calentamiento 3	30-280	10 K / min
Atemperado	280	durante 30min
Enfriamiento 3	280-30	10 K / min
Calentamiento 4	30-250	10 K / min
Enfriamiento 4	250-30	10 K / min

La temperatura de transición vítrea se determinó como se ha descrito anteriormente utilizando el diagrama de enfriamiento 2 (antes del atemperado) y el diagrama de enfriamiento 3 (después del atemperado). Se comparan las dos temperaturas de transición vítrea: un  $\Delta T_g$  menor o igual a 7 °C es un compuesto térmicamente estable.

30 **Ejemplo 1:** *Oligomerización de O,O'-dimetil-4,4'-metilendifenil-1,1'-dicarbamato (MDC) y éter de 4,4'-isopropilidendifenoldiglicidilo (BADGE) con éter de 4-terc-butilfenilglicidilo (BPGE) como regulador de cadena usando 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno (DBU) como catalizador*

35 Se cargó un tubo Schlenk de 50 ml con MDC (6,33 g, 20,14 mmol) y BADGE (3,45 g, 10,13 mmol), se cerró e inertizó con argón. Después, el tubo Schlenk se cargó con NMP (30 ml). La mezcla se agitó (400 rpm) y se calentó a 180 °C. Se añadió DBU (16,5 mg, 1 % mol en relación con el biscarbamato, 0,35 % en peso con respecto a la polioxazolidinona). Se burbujeó argón a través de la mezcla de reacción sumergiendo la aguja metálica larga en la mezcla de reacción. Después de 120 min, se eliminó la mitad de la mezcla de reacción. A la mezcla de reacción que queda, se añadió éter e 4-terc-butilfenilglicidilo (5,2, 23,30 mmol). Después de otros 60 minutos, la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente.

40 El análisis de la mezcla de reacción por espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  mostró la conversión completa de los grupos carbamato.

La polioxazolidinona se precipitó con metanol, se recogió por filtración, se lavó con metanol, se secó al vacío y se analizó.

En el espectro de IR de estado sólido, la señal característica para el grupo carbonilo de oxazolidinona se observó a 1746 cm<sup>-1</sup>.

En el espectro de IR de estado sólido, no se observó la señal característica de los grupos isocianurato.  
 En el espectro de RMN <sup>1</sup>H, no se observaron las señales características de los grupos carbamato y epóxido.  
 En el espectro de RMN <sup>1</sup>H, las señales características de metino y metileno asignadas a los restos de oxazolidinona se observaron a 5,0 ppm y 4,1 ppm.

5 La integración de la señal de RMN mostró que la quimioselectividad a oxazolidinona era > 98,0 %.

El contenido del regioisómero de 5-oxazolidinona fue > 99,9 %.

A partir del análisis de RMN <sup>1</sup>H, el peso molecular promedio en número M<sub>n</sub> se calculó a 1960 g.mol<sup>-1</sup> y la longitud de cadena promedio n fue 2,2.

El compuesto de polioxazolidinona era térmicamente estable hasta 389 °C.

10 La temperatura de transición vítrea fue de 127 °C.

El valor de ΔT<sub>g</sub> fue de 6 °C.

**Ejemplo 2 (comparación):** *Oligomerización de O,O'-dimetil-4,4'-metilendifenil-1,1'-dicarbamato (MDC) y éter de 4,4'-isopropilidendifenol diglicidilo (BADGE) en ausencia de un regulador de la cadena a una polioxazolidinona terminada en carbamato usando 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno (DBU) como catalizador*

15 Se cargó un tubo Schlenk de 50 ml con MDC (6,33 g, 20,14 mmol) y BADGE (3,45 g, 10,13 mmol), se cerró e inertizó con argón. Después, el tubo Schlenk se cargó con NMP (30 ml). La mezcla se agitó (400 rpm) y se calentó a 180 °C. Se añadió DBU (16,5 mg, 1 % mol en relación con el biscarbamato, 0,35 % en peso con respecto a la polioxazolidinona). Se burbujeó argón a través de la mezcla de reacción sumergiendo la aguja metálica larga en la mezcla de reacción. Después de 120 min, se eliminó la mitad de la mezcla de reacción. Después de 120 min, la mitad de la mezcla de reacción se retiró y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

20 El análisis de la mezcla de reacción mediante espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H mostró la conversión completa de los grupos epóxido.

La polioxazolidinona se precipitó con metanol, se recogió por filtración, se lavó con metanol, se secó al vacío y se analizó.

25 En el espectro de IR de estado sólido, la señal característica para el grupo carbonilo de oxazolidinona se observó a 1746 cm<sup>-1</sup>.

En el espectro de IR de estado sólido, no se observó la señal característica de los grupos isocianurato.

En el espectro de RMN <sup>1</sup>H, no se observaron las señales características de los grupos epóxido.

30 En el espectro de RMN <sup>1</sup>H, las señales características de metino y metileno asignadas a los restos de oxazolidinona se observaron a 5,0 ppm y 4,1 ppm.

La integración de la señal de RMN mostró que la quimioselectividad a oxazolidinona era > 98,0 %.

El contenido del regioisómero de 5-oxazolidinona fue > 99,9 %.

A partir del análisis de RMN <sup>1</sup>H, el peso molecular promedio en número M<sub>n</sub> se calculó a 1140 g.mol<sup>-1</sup> y la longitud de cadena promedio n fue 1,4.

35 El compuesto de polioxazolidinona era térmicamente estable hasta 372 °C.

La temperatura de transición vítrea fue de 189 °C.

El valor de ΔT<sub>g</sub> fue de 41 °C.

**Ejemplo 3:** *Oligomerización de O,O'-dimetil-4,4'-metilendifenil-1,1'-dicarbamato (MDC) y éter de 4,4'-isopropilidendifenol diglicidilo (BADGE) en presencia de O-metil-4-metilfenil carbamato (MPC) como regulador de la cadena que utiliza 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno (DBU) como catalizador*

40 Se cargó un tubo Schlenk de 50 ml con MDC (3,16 g, 10,05 mmol) y BADGE (6,85 g, 20,12 mmol), se cerró e inertizó con argón. Después, el tubo Schlenk se cargó con NMP (30 ml). La mezcla se agitó (400 rpm) y se calentó a 180 °C. Se añadió DBU (16,5 mg, 1 % mol en relación con el biscarbamato, 0,35 % en peso con respecto a la polioxazolidinona). Se burbujeó argón a través de la mezcla de reacción sumergiendo la aguja metálica larga en la mezcla de reacción. Después de 120 min, se eliminó la mitad de la mezcla de reacción. A la mezcla de reacción que queda, se añadió carbamato de O-metil-4-metilfenilo (2,00 g, 12,13 mmol). Después de otros 60 minutos, la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente.

45 La mezcla de reacción que queda, se añadió carbamato de O-metil-4-metilfenilo (2,00 g, 12,13 mmol). Después de otros 60 minutos, la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente.

El análisis de la mezcla de reacción por espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H mostró la conversión completa de los grupos carbamato.

50 La polioxazolidinona se precipitó con metanol, se recogió por filtración, se lavó con metanol, se secó al vacío y se analizó.

En el espectro de IR de estado sólido, la señal característica para el grupo carbonilo de oxazolidinona se observó a 1747 cm<sup>-1</sup>.

En el espectro de IR de estado sólido, no se observó la señal característica de los grupos isocianurato.

55 En el espectro de RMN <sup>1</sup>H, no se observaron las señales características de los grupos carbamato y epóxido.

En el espectro de RMN <sup>1</sup>H, las señales características de metino y metileno asignadas a los restos de oxazolidinona se observaron a 5,0 ppm y 4,1 ppm.

La integración de la señal de RMN mostró que la quimioselectividad a oxazolidinona era > 98,0 %.

El contenido del regioisómero de 5-oxazolidinona fue > 99,9 %.

A partir del análisis de RMN <sup>1</sup>H, el peso molecular promedio en número  $M_n$  se calculó a 1845 g.mol<sup>-1</sup> y la longitud de cadena promedio  $n$  fue 2,1.

5 El compuesto de polioxazolidinona era térmicamente estable hasta 381 °C.

La temperatura de transición vítrea fue de 112 °C.

El valor de  $\Delta T_g$  fue de 0 °C.

**Ejemplo 4 (comparación)** *Oligomerización de O, O'-dimetil-4,4'-metilendifenil-1,1'-dicarbamato (MDC) y éter de 4,4'-isopropilidendifenol diglicidilo (BADGE) en ausencia de un regulador de cadena a una polioxazolidinona terminada en epóxido usando 1, 8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno (DBU) como catalizador*

10

Se cargó un tubo Schlenk de 50 ml con MDC (3,16 g, 10,05 mmol) y BADGE (6,85 g, 20,12 mmol), se cerró e inertizó con argón. Después, el tubo Schlenk se cargó con NMP (30 ml).

La mezcla se agitó (400 rpm) y se calentó a 180 °C. Se añadió DBU (16,5 mg, 1 % mol en relación con el biscarbamato, 0,35 % en peso con respecto a la polioxazolidinona). Se burbujeó argón a través de la mezcla de reacción sumergiendo la aguja metálica larga en la mezcla de reacción. Después de 120 min, la mitad de la mezcla de reacción se retiró y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

15

El análisis de la mezcla de reacción por espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H mostró la conversión completa de los grupos carbamato.

La polioxazolidinona se precipitó con metanol, se recogió por filtración, se lavó con metanol, se secó al vacío y se analizó.

20

En el espectro de IR de estado sólido, la señal característica para el grupo carbonilo de oxazolidinona se observó a 1747 cm<sup>-1</sup>.

En el espectro de IR de estado sólido, no se observó la señal característica de los grupos isocianurato.

En el espectro de RMN <sup>1</sup>H, no se observaron las señales características para el carbamato y se observaron los grupos epóxido. En el espectro de RMN <sup>1</sup>H, las señales características de metino y metileno asignadas a los restos de oxazolidinona se observaron a 5,0 ppm y 4,1 ppm.

25

La integración de la señal de RMN mostró que la quimioselectividad a oxazolidinona era > 98,0 %.

El contenido del regioisómero de 5-oxazolidinona fue > 99,9 %.

A partir del análisis de RMN <sup>1</sup>H, el peso molecular promedio en número  $M_n$  se calculó a 1461 g.mol<sup>-1</sup> y la longitud de cadena promedio  $n$  fue 1,9.

30

El compuesto de polioxazolidinona era térmicamente estable hasta 392 °C.

La temperatura de transición vítrea fue de 128 °C.

El valor de  $\Delta T_g$  fue de 26 °C.

#### Comparación

35

Tabla 1: Comparación de los resultados de los ejemplos 1, 2, 3 y 4

Ejemplo	Regulador	Grupo terminal	$\Delta T_g$
1	BPGE	4-terc-butilfenilo	6
2 (Comp.)	ninguno	O-metil-carbamato	41
3	MPC	p-tolilo	0
4 (Comp.)	ninguno	Éter de glicidilo	26
Comp.: ejemplo de comparación			

Una comparación de los ejemplos 1 con el ejemplo de comparación 2 y una comparación de los ejemplos 3 con el ejemplo de comparación 4 muestra que los productos de polioxazolidinona obtenidos con el uso de un regulador de cadena según la presente invención (ejemplos 1 y 3) tienen una mayor estabilidad térmica en comparación con un producto de polioxazolidinona obtenido sin el uso de un regulador de cadena (ejemplos de comparación 2 y 4).

40

**Ejemplo 5:** *Polimerización de O,O'-dimetil-4,4'-metilendifenil-1,1'-dicarbamato (MDC) y éter de 4,4'-isopropilidendifenol diglicidilo (BADGE) en presencia de éter de 4-terc-butilfenil glicidilo (BPGE) como regulador de cadena que utiliza 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno (DBU) como catalizador*

Se cargó un tubo Schlenk de 25 ml con MDC (1,99 g, 6,4 mmol) y BADGE (1,97 g, 5,8 mmol), se cerró e inertizó con argón. Después, el tubo Schlenk se cargó con NMP (16 ml). La mezcla se agitó (400 rpm) y se calentó a 180 °C. Se

45

añadió DBU (12,8 mg, 1 % mol en relación con el biscarbamato, 0,35 % en peso con respecto a la polioxazolidinona). Se burbujeó argón a través de la mezcla de reacción sumergiendo la aguja metálica larga en la mezcla de reacción. Después de 195 min, se añadió éter de 4-terc-butilfenilglicidilo (0,5 ml, 2,3 mmol). Después de otros 60 minutos, la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente.

El análisis de la mezcla de reacción por espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  mostró la conversión completa de los grupos carbamato.

La polioxazolidinona se precipitó con metanol, se recogió por filtración, se lavó con éter dietílico, se secó al vacío y se analizó.

5 En el espectro de IR de estado sólido, la señal característica para el grupo carbonilo de oxazolidinona se observó a  $1747\text{ cm}^{-1}$ .

En el espectro de IR de estado sólido, no se observó la señal característica de los grupos isocianurato.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$ , no se observaron las señales características de los grupos carbamato y epóxido.

10 En el espectro de RMN  $^1\text{H}$ , las señales características de metino y metileno asignadas a los restos de oxazolidinona se observaron a 4,9 ppm y 4,1 ppm.

La integración de la señal de RMN mostró que la quimioselectividad a oxazolidinona era  $> 98,0\%$ .

El contenido del regioisómero de 5-oxazolidinona fue  $> 99,9\%$ .

Según el análisis de GPC, el peso molecular promedio en peso  $M_w$  fue de  $28446\text{ g/mol}$  con una polidispersidad de 3,7.

15 El compuesto de polioxazolidinona era térmicamente estable hasta  $375\text{ }^\circ\text{C}$ .

La temperatura de transición vítrea fue de  $160,0\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Ejemplo 6:** Polimerización de O, O'-dimetil-tolueno-2,4-dicarbamato (TDC) y éter DE 4,4'-isopropilidendifenol diglicidilo (BADGE) en presencia de éter de 4-terc-butilfenil glicidilo (BPGE) como regulador de cadena

20 Se cargó un tubo Schlenk de 25 ml con TDC (1,99 g, 8,4 mmol), se cerró e inertizó con argón. Después, el tubo Schlenk que cargó con NMP (8 ml) y DBU (12,8 mg, 1 % mol con respecto a biscarbamato, 0,33 % en peso con respecto a polioxazolidinona). La mezcla se agitó (400 rpm) y se calentó a  $180\text{ }^\circ\text{C}$ . Se añadió una solución de BADGE (2,60 g, 7,63 mmol) en NMP (10 ml) con un embudo de goteo durante 10 minutos. Se hizo burbujear argón a través de la mezcla de reacción sumergiendo la aguja de metal larga en la mezcla de reacción. Después de 255 min, se añadió éter de 4-terc-butilfenilglicidilo (0,5 ml, 2,3 mmol). Después de otras 2 horas, la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente.

25 El análisis de la mezcla de reacción por espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  mostró la conversión completa de los grupos carbamato.

La polioxazolidinona se precipitó con éter de dietilo, se recogió por filtración, se secó al vacío y se analizó.

30 En el espectro de IR de estado sólido, la señal característica para el grupo carbonilo de oxazolidinona se observó a  $1747\text{ cm}^{-1}$ .

En el espectro de IR de estado sólido, no se observó la señal característica de los grupos isocianurato.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$ , no se observaron las señales características de los grupos carbamato y epóxido.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$ , las señales características de metino y metileno asignadas a los restos de oxazolidinona se observaron a 4,9 ppm y 4,1 ppm.

35 La integración de la señal de RMN mostró que la quimioselectividad a oxazolidinona era  $> 98,0\%$ . El contenido del regioisómero de 5-oxazolidinona fue  $> 99,9\%$ .

Según el análisis de GPC, el peso molecular promedio en peso  $M_w$  fue  $92,814\text{ g/mol}$  con una polidispersidad de 6,6.

El compuesto de polioxazolidinona era térmicamente estable hasta  $381\text{ }^\circ\text{C}$ .

La temperatura de transición vítrea fue de  $173,5\text{ }^\circ\text{C}$ .

40 **Ejemplo 7:** Polimerización de O, O'-dimetil-4,4'-metilendifenil-1,1'-dicarbamato (MDC) y éter de 4,4'-isopropilidendifenol diglicidilo (BADGE) en presencia de éter de 4-terc-butilfenil glicidilo como regulador de cadena usando 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octano (DABCO) como catalizador

45 Se cargó un tubo Schlenk de 25 ml con MDC (2,00 g, 6,36 mmol) y BADGE (1,98 g, 5,81 mmol), se cerró e inertizó con argón. Después, el tubo Schlenk se cargó con NMP (16 ml). La mezcla se agitó (400 rpm) y se calentó a  $180\text{ }^\circ\text{C}$ . Se añadió DBU (12,8 mg, 1 % mol en relación con el biscarbamato, 0,32 % en peso con respecto a la polioxazolidinona). Se burbujeó argón a través de la mezcla de reacción sumergiendo la aguja metálica larga en la mezcla de reacción. Después de 300 min, se añadió éter de 4-terc-butilfenilglicidilo (0,5 ml, 2,3 mmol). Después de otros 90 minutos, la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente.

50 La polioxazolidinona se precipitó con metanol, se recogió por filtración, se lavó con éter dietílico, se secó al vacío y se analizó.

En el espectro de IR de estado sólido, la señal característica para el grupo carbonilo de oxazolidinona se observó a  $1747\text{ cm}^{-1}$ .

En el espectro de IR de estado sólido, no se observó la señal característica de los grupos isocianurato.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$ , las señales características de los grupos epóxido no se observaron.

55 En el espectro de RMN  $^1\text{H}$ , las señales características de metino y metileno asignadas a los restos de oxazolidinona se observaron a 4,9 ppm y 4,1 ppm.

La integración de la señal de RMN mostró que la quimioselectividad a oxazolidinona era  $> 98,0\%$ . El contenido del

regioisómero de 5-oxazolidinona fue > 99,9 %.

Según el análisis de GPC, el peso molecular promedio en peso  $M_w$  fue de 21168 g / mol con una polidispersidad de 3,7.

El compuesto de polioxazolidinona era térmicamente estable hasta 392 °C.

5 La temperatura de transición vítrea fue de 153 °C.

**Ejemplo 8 (comparación)** Polimerización de *O,O'*-dimetil-tolueno-2,4-dicarbamato *O, O'*-dimetil-4,4'-metilendifenil-1,1'-dicarbamato (TDC) y éter de 4,4'-isopropilidendifenol diglicidilo (BADGE) en presencia de bromuro de tetrafenilantimonio ( $SbPh_4Br$ ) como catalizador

10 Se cargó un tubo Schlenk de 25 ml con MDC (2,00 g, 6,36 mmol) y BADGE (1,97 g, 5,78 mmol), se cerró e inertizó con argón. Después, el tubo Schlenk se cargó con NMP (16 ml). La mezcla se agitó (400 rpm) y se calentó a 180 °C. Se añadió  $SbPh_4Br$  (32,5 mg, 1 % mol en relación con el biscarbamato, 0,64 % en peso con respecto a la polioxazolidinona). Se burbujeó argón a través de la mezcla de reacción sumergiendo la aguja metálica larga en la mezcla de reacción. Después de 180 minutos, se añadió éter de 4-terc-butilfenilglicidilo (0,5 ml, 2,3 mmol). Después de otros 60 minutos, la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente.

15 El análisis de la mezcla de reacción mediante espectroscopia de RMN  $^1H$  mostró una conversión incompleta de los grupos carbamato.

En el espectro IR de estado sólido, se observaron las señales características para los grupos de isocianurato y urea.

**Ejemplo 9 (comparación)** Polimerización de *O,O*-dimetil-tolueno-2,4-dicarbamato (TDC) y éter de 4,4'-isopropilidendifenol diglicidilo (BADGE) en ausencia de una base como catalizador

20 Se cargó un tubo Schlenk de 25 ml con TDC (1,99 g, 8,4 mmol) y BADGE (2,60 g, 7,63 mmol), se cerró e inertizó con argón. Después, el tubo Schlenk se cargó con NMP (18 ml). La mezcla se agitó (400 rpm) y se calentó a 180 °C. Se burbujeó argón a través de la mezcla de reacción sumergiendo la aguja de metal larga en la mezcla de reacción. Después de 180 minutos, la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente.

25 El análisis de la mezcla de reacción mediante espectroscopia de RMN  $^1H$  no mostró conversión de los grupos carbamato y epóxido.

En el espectro de IR de estado sólido no se observó la señal característica para el grupo carbonilo de oxazolidinona.

En el espectro de RMN  $^1H$ , se observaron las señales características de los grupos carbamato y epóxido.

En el espectro de RMN  $^1H$ , no se observaron las señales características de metino y metileno asignadas a los restos de oxazolidinona.

30 *Comparación*

Tabla 2: Comparación de los resultados de los ejemplos 5, 7, 8 y 9

Ejemplo	Catalizador	Conversión de epóxido en polioxazolidinona [%]	Conversión de carbamato en polioxazolidinona [%]
5	DBU	> 99,9	> 99,9
7	DABCO	> 99,9	> 99,9
8 (Comp.)	$SbPh_4Br$	<0,1	<0,1
9 (Comp.)	ninguno	<0,1	<0,1
Comp.: ejemplo de comparación			

Los ejemplos 5 y 7 demuestran que el producto de polioxazolidinona de acuerdo con la invención se puede obtener usando diferentes catalizadores básicos.

35 Una comparación de los ejemplos 5 y 7 con los ejemplos de comparación 8 y 9 muestra que el producto de polioxazolidinona se obtiene solo en presencia de una base (ejemplos 5 y 7), mientras que no se obtiene ningún producto de polioxazolidinona en ausencia de una base (ejemplos de comparación 8 y 9).

**Ejemplo 10:** Polimerización de *O,O'*-dimetil-4,4'-metilendifenil-1,1'-dicarbamato (MDC) y éter de 4,4'-isopropilidendifenol diglicidilo (BADGE) en presencia de 4-terc-butilfenil glicidil éter (BPGE) un regulador de cadena que utiliza 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno (DBU) como catalizador de una polioxazolidinona con 100 unidades repetidas

40 Se cargó un tubo Schlenk de 100 ml con MDC (11,25 g, 35,8 mmol) y BADGE (12,06 g, 35,4 mmol), se cerró e inertizó con argón. Después, el tubo Schlenk se cargó con NMP (45 ml). La mezcla se agitó (400 rpm) y se calentó a 180 °C. Se añadió DBU (54,4 mg, 1 % mol en relación con el biscarbamato, 0,23 % en peso con respecto a la polioxazolidinona). Se burbujeó argón a través de la mezcla de reacción sumergiendo la aguja metálica larga en la mezcla de reacción. Después de 300 min, se añadió éter de 4-terc-butilfenilglicidilo (0,5 ml, 2,3 mmol). Después de

45

otros 60 minutos, la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente.

El análisis de la mezcla de reacción por espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H mostró la conversión completa de los grupos carbamato.

5 La polioxazolidinona se precipitó con metanol, se recogió por filtración, se lavó con éter dietílico, se secó al vacío y se analizó.

En el espectro de IR de estado sólido, la señal característica para el grupo carbonilo de oxazolidinona se observó a 1747 cm<sup>-1</sup>.

En el espectro de IR de estado sólido, no se observó la señal característica de los grupos isocianurato.

En el espectro de RMN <sup>1</sup>H, no se observaron las señales características de los grupos carbamato y epóxido.

10 En el espectro de RMN <sup>1</sup>H, las señales características de metino y metileno asignadas a los restos de oxazolidinona se observaron a 4,9 ppm y 4,1 ppm.

La integración de la señal de RMN mostró que la quimioselectividad a oxazolidinona era > 98,0 %.

El contenido del regioisómero de 5-oxazolidinona fue > 99,9 %.

15 Según el análisis de GPC, el peso molecular promedio en peso M<sub>w</sub> fue de 65585 g / mol con una polidispersidad de 6,7.

El compuesto de polioxazolidinona era térmicamente estable hasta 376 °C.

La temperatura de transición vítrea fue de 165,6 °C.

20 **Ejemplo 11:** Polimerización de *O,O'*-dimetil-4,4'-metilendifenil-1,1'-dicarbamato (MDC) y éter de resorcinol diglicidilo (RDE) en presencia de éter de 4-terc-butilfenilglicidilo (BADGE) como regulador de cadena usando 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno (DBU) como catalizador

Se cargó un tubo Schlenk de 100 ml con MDC (6,91 g, 22 mmol) y RDE (4,45 g, 20 mmol), se cerró e inertizó con argón. Después, el tubo Schlenk se cargó con NMP (45 ml). La mezcla se agitó (400 rpm) y se calentó a 180 °C. Se añadió DBU (33,5 mg, 1 % mol en relación con el biscarbamato, 0,31 % en peso con respecto a la polioxazolidinona). Se burbujeó argón a través de la mezcla de reacción sumergiendo la aguja metálica larga en la mezcla de reacción. 25 Después de 300 min, se añadió éter de 4-terc-butilfenilglicidilo (1 ml, 4,6 mmol). Después de otros 60 minutos, la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente.

El análisis de la mezcla de reacción por espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H mostró la conversión completa de los grupos carbamato.

30 La polioxazolidinona se precipitó con metanol, se recogió por filtración, se lavó con metanol, se secó al vacío y se analizó.

En el espectro de IR de estado sólido, la señal característica para el grupo carbonilo de oxazolidinona se observó a 1747 cm<sup>-1</sup>.

En el espectro de IR de estado sólido, no se observó la señal característica de los grupos isocianurato.

En el espectro de RMN <sup>1</sup>H, no se observaron las señales características de los grupos carbamato y epóxido.

35 En el espectro de RMN <sup>1</sup>H, las señales características de metino y metileno asignadas a los restos de oxazolidinona se observaron a 4,9 ppm y 4,1 ppm.

La integración de la señal de RMN mostró que la quimioselectividad a oxazolidinona era > 98,0 %. El contenido del regioisómero de 5-oxazolidinona fue > 99,9 %.

40 Según el análisis de GPC, el peso molecular promedio en peso M<sub>w</sub> fue de 31665 g / mol con una polidispersidad de 4,9.

El compuesto de polioxazolidinona era térmicamente estable hasta 352 °C.

La temperatura de transición vítrea fue de 142,3 °C.

45 **Ejemplo 12:** Polimerización de *O,O'*-dimetil-4,4'-metilendifenil-1,1'-dicarbamato (MDC) y éter de 4,4'-isopropilidendifenol diglicidilo (BADGE) en presencia de éter de *O*-metilo-4-metilfenilcarbamato (MPC) como regulador de cadena que utiliza 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno (DBU) como catalizador

Se cargó un tubo Schlenk de 100 ml con MDC (5,51 g, 17,5 mmol) y BADGE (6,03 g, 17,7 mmol), se cerró e inertizó con argón. Después, el tubo Schlenk se cargó con NMP (45 ml). La mezcla se agitó (400 rpm) y se calentó a 180 °C. Se añadió DBU (27,4 mg, 1 % mol en relación con el biscarbamato, 0,35 % en peso con respecto a la polioxazolidinona). Se burbujeó argón a través de la mezcla de reacción sumergiendo la aguja metálica larga en la mezcla de reacción. Después de 300 min, se añadió éter de 4-terc-butilfenilglicidilo (100 mg, 0,7 mmol). Después de 50 otros 60 minutos, la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente.

El análisis de la mezcla de reacción por espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H mostró la conversión completa de los grupos carbamato.

55 La polioxazolidinona se precipitó con metanol, se recogió por filtración, se lavó con éter dietílico, se secó al vacío y se analizó.



En el espectro de IR de estado sólido, la señal característica para el grupo carbonilo de oxazolidinona se observó a 1747  $\text{cm}^{-1}$ .

En el espectro de IR de estado sólido, no se observó la señal característica de los grupos isocianurato.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$ , no se observaron las señales características de los grupos carbamato y epóxido.

5 En el espectro de RMN  $^1\text{H}$ , las señales características de metino y metileno asignadas a los restos de oxazolidinona se observaron a 4,9 ppm y 4,1 ppm.

La integración de la señal de RMN mostró que la quimioselectividad a oxazolidinona era > 98,0 %. El contenido del regioisómero de 5-oxazolidinona fue > 99,9 %.

10 Según el análisis de GPC, el peso molecular promedio en peso  $M_w$  fue de 33029 g / mol con una polidispersidad de 4,1.

El compuesto de polioxazolidinona era térmicamente estable hasta 370 °C.

La temperatura de transición vítrea fue de 163,0 °C.

#### Comparación

15 Los ejemplos 5 y 10 muestran que puede obtenerse polioxazolidinonas de peso molecular variable. Los ejemplos 5, 6 y 11 demuestran que se pueden usar diferentes combinaciones de biscarbamatos y bisepóxidos para obtener productos de polioxazolidinona de acuerdo con la presente invención. Los Ejemplos 5 y 12 demuestran que se puede usar un monoepóxido (Ejemplo 5) y un monocarbamato (Ejemplo 12) como un regulador de cadena para obtener productos de polioxazolidinona de acuerdo con la presente invención.

20 **Ejemplo 13:** Polimerización de *O,O'*-dimetil-4,4'-metilendifenil-1,1'-dicarbamato (MDC) y éter de 4,4'-isopropilidendifenol diglicidilo (BADGE) en presencia de éter de 4-*tert*-butilfenil glicidilo (BPGE) como regulador de cadena que utiliza 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno (DBU) como catalizador y dimetilacetamida (DMAc) como disolvente

25 Se cargó un tubo Schlenk de 25 ml con MDC (1,99 g, 6,4 mmol) y BADGE (1,97 g, 5,8 mmol), se cerró e inertizó con argón. Después, el tubo Schlenk se cargó con NMP (16 ml). La mezcla se agitó (400 rpm) y se calentó a 180 °C. Se añadió DBU (12,8 mg, 1 % mol en relación con el biscarbamato, 0,35 % en peso con respecto a la polioxazolidinona). Se burbujeó argón a través de la mezcla de reacción sumergiendo la aguja metálica larga en la mezcla de reacción. Después de 480 min, se añadió éter de 4-*tert*-butilfenilglicidilo (0,5 ml, 2,3 mmol). Después de otros 60 minutos, la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente.

30 El análisis de la mezcla de reacción mediante espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  no mostró una conversión completa de los grupos carbamato.

La polioxazolidinona se precipitó con metanol, se recogió por filtración, se lavó con éter dietílico, se secó al vacío y se analizó.

35 En el espectro de IR de estado sólido, la señal característica para el grupo carbonilo de oxazolidinona se observó a 1747  $\text{cm}^{-1}$ .

En el espectro de IR de estado sólido, no se observó la señal característica de los grupos isocianurato.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$ , no se observaron las señales características de los grupos carbamato y epóxido.

En el espectro de RMN  $^1\text{H}$ , las señales características de metino y metileno asignadas a los restos de oxazolidinona se observaron a 4,9 ppm y 4,1 ppm.

40 La integración de la señal de RMN mostró que la quimioselectividad a oxazolidinona era > 98,0 %. El contenido del regioisómero de 5-oxazolidinona fue > 99,9 %.

A partir del análisis de RMN  $^1\text{H}$ , el peso molecular promedio en número  $M_n$  se calculó a 13586 g / mol y la longitud de cadena promedio  $n$  fue 22.

Según el análisis de GPC, el peso molecular promedio en peso  $M_w$  fue de 9336 g / mol con una polidispersidad de 2,5.

45 El compuesto de polioxazolidinona era térmicamente estable hasta 371 °C.

La temperatura de transición vítrea fue de 166 °C.

#### Comparación

Tabla 4: Comparación de los resultados de los ejemplos 5 y 13

Ejemplo	Disolvente	$M_w$ [g/mol]	$T_g$ (°C)	$T_d$ [°C]
5	NMP	28446	160	375
13	DMAc	9336	166	371

Los ejemplos 5 y 13 muestran que también se pueden usar diferentes disolventes para obtener productos de polioxazolidinona de acuerdo con la presente invención.

50 **Ejemplo 14:** Polimerización de 2,4-toluendiisocianato (TDI) y éter de 4,4'-isopropilidendifenol diglicidilo (BADGE) en presencia de 4-tolilisocianato como un regulador de la cadena usando bromuro de tetrafenilfosfonio ( $\text{PPh}_4\text{Br}$ ) como catalizador y *N*-metilpirrolidona (NMP) como disolvente

5 La reacción en un autoclave de acero inoxidable de 300 ml de los instrumentos de la compañía PARR, equipado con un agitador de 4 palas y una potencia de agitación de 90 W. El reactor se cargó con biseóxido 1 (15,0 g, 44,1 mmol) y catalizador PPh<sub>4</sub>Br (194 mg, 0,46 mmol) y posteriormente se lavó con argón. Después de la adición de 40 ml de NMP seco, el reactor se selló y la mezcla se calentó a 200 °C con agitación rápida (1.000 rpm). Después de alcanzar los 200 °C, se añadió una solución de 2,4-tolilidisocianato (7,52 g, 42,85 mmol) en 15 ml de NMP seco con una bomba de HPLC (10 ml de cabezal de bomba) durante 3 horas. Después de completar la adición de la solución de diisocianato, se añadieron 5 ml de NMP seco. La reacción se realizó durante 16 horas, luego se añadieron 800 mg (6 mmol) de toliisocianato en 5 ml de NMP. Después de un tiempo de reacción total de 22 horas (comenzando con la adición de diisocianato), la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se vertió en metanol. El precipitado se recogió y se lavó tres veces con metanol y dos veces con éter dietílico. El polvo obtenido se secó a  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar durante 3 horas.

10 En el espectro de IR de estado sólido, la señal característica para el grupo carbonilo de oxazolidinona se observó a 1747 cm<sup>-1</sup>.

15 En el espectro de IR de estado sólido, no se observó la señal característica de los grupos isocianurato. El contenido del regioisómero de 5-oxazolidinona fue > 95 %.

Según el análisis de GPC, el peso molecular promedio en peso M<sub>w</sub> fue de 19013 g / mol con una polidispersidad de 3,1.

El compuesto de polioxazolidinona era térmicamente estable hasta 370 °C.

La temperatura de transición vítrea fue de 160 °C.

## 20 Comparación

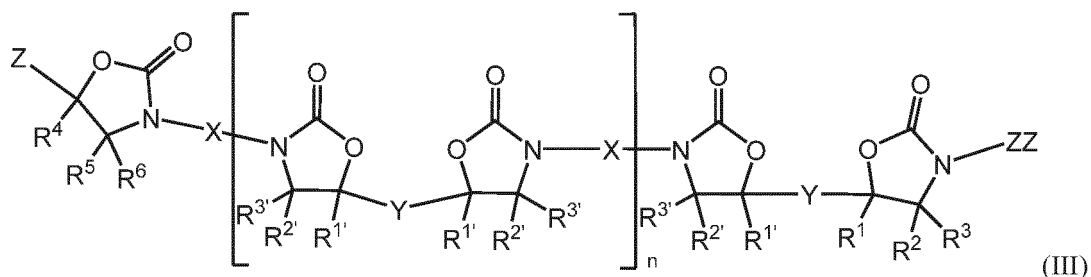
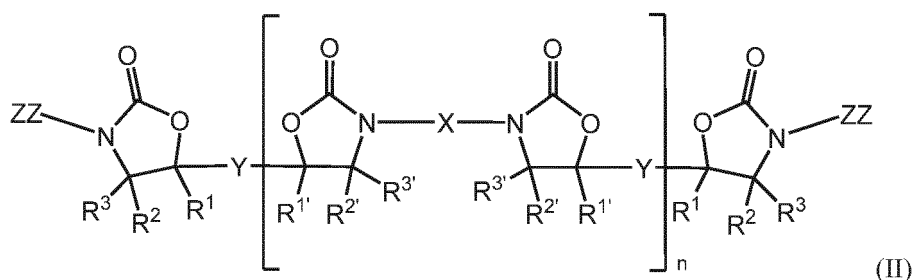
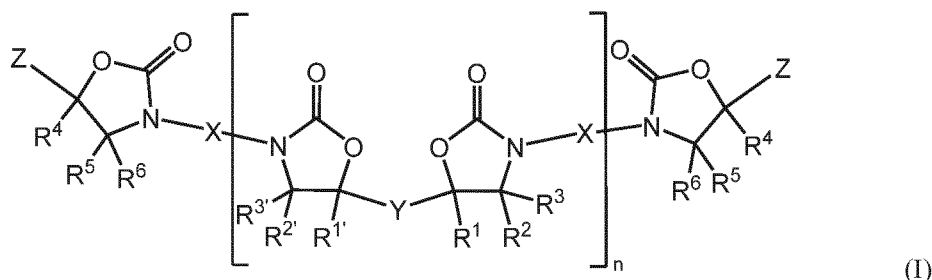
Tabla 5: Comparación de los resultados de los ejemplos 6 y 14

Ejemplo	Disolvente	M <sub>w</sub> [g/mol]	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>d</sub> [°C]
6	TDC	14115	173,8	381
14	TDI	19013	160	370

Los ejemplos 6 y 14 muestran que se pueden usar diferentes rutas de síntesis para obtener productos de polioxazolidinona de acuerdo con la presente invención.

## REIVINDICACIONES

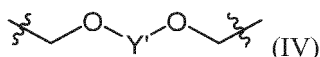
1. Compuestos de polioxazolidinona de acuerdo con la fórmula (I), la fórmula (II) y / o la fórmula (III)



en la que

X representa metileno, dimetileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno, octametileno, dexametilendimetacrilato, dodecametileno sustituido con heteroátomos que contienen grupos, ciclohexileno, fenileno, difenileno, dimetilfenileno, que comprende heteroátomos, 2-metilpentametileno, 2,2,4-trimetil-hexametileno, dodecanometileno, 1,2-ciclohexileno, 1,3-ciclohexileno, 1,4-ciclohexileno, 5-(1-metilen-(1,3,3-trimetilciclohexano)), todos los regioisómeros de metileno bisciclohexileno, todos los regioisómeros de metileno bisfenileno, metileno bis-(3,3'-dimethylcyclohexane-1,4-diil), propano-2,2-diil bis(ciclohexano-4,1-diil), propano-2,2-diil-bis-4,1-fenileno, polihexametileno, tolieno, poli(propilenglicol)tolileno, poli(adipato de etileno)tolileno, 2,4,6-trimetil-1,3-fenileno, 4-cloro-6-metil-1,3-fenileno, poli[1,4-fenileno], co-poli(1,4-butanodiol), poli(óxido de tetrafluoroetileno-co-óxido de difluorometileno), 1,3-bis(1-metiletil)benzeno, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno, naftaleno, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, 1,4-fenileno 2,4- o 2,5- o 2,6-tolileno o mezclas de estos isómeros, metileno 4,4'- o 2,4- o 2,2'-bisfenileno o mezclas de estos isómeros, 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-2,2-difenilpropano-p-xilileno y  $\alpha,\alpha,\alpha'$ -tetrametil-m- o -p-xilileno;

Y representa metileno, dimetileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno, heptametileno, octametileno, polietileno, polietilenglicol, 1,2-ciclohexileno, 1,3-ciclohexileno, 1,4-ciclohexileno, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, 1,2-tolileno, 1,3-tolileno, 1,4-tolileno, 4,4'-metileno bis(4,1-fenileno), 4,4'-metileno bis(ciclohexano-4,1-diil), 4,4'-(propano-2,2-diil)bis(4,1-fenileno), propano-2,2-diil-bis(ciclohexano-4,1-diil) o Y puede representarse por la fórmula IV,



en la que Y' está representado por metileno, dimetileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno, heptametileno, octametileno, polietileno, polietilenglicol, 1,2-ciclohexileno, 1,3-ciclohexileno, 1,4-ciclohexileno, 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, 1,2-tolileno, 1,3-tolileno, 1,4-tolileno, 4,4'-metileno bis(4,1-fenileno), 4,4'-metileno bis(ciclohexano-4,1-diil), 4,4'-(propano-2,2-diil)bis(4,1-fenileno), propano-2,2-diil-bis(ciclohexano-4,1-diil) o 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexilideno)bisfenilo;

Z representa hidrógeno, metilo, etilo, butilo, propilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, alfa-olefinas alquilo C10-C18, etileno, fenilo, ésteres alquílicos C1-C18 de ácidos grasos insaturados, éter de metileno, éter

- de metilenetilo, éter de metilenpropilo, éter de metilenbutilo, éter de metilenpentilo, éter de metilenhexilo, éter de metilenciclohexilo, éter de metilenoctilo, éter de metilen-2-etilhexilo, éter de metilenalquilo C10-C18, éter de metilenalilo, éter de metilenbencilo, éter de metilenfenilo, éter de metilen-4-*terc*-butilfenilo, éter de metilen-1-naftilo, éter de metilen-2-naftilo, éter de metilen-2-clorofenilo, éter de metilen-4-clorofenilo, éter de metilen-4-bromofenilo, éter de 2,4,6-triclorofenilo, éter de metilen-2,4,6 tribromofenilo, éter de pentafluorofenilo, éter de metilen-*o*-cresilo, éter de metilen-*m*-cresilo, éter de metilen-*p*-cresilo, acetato de metileno, ciclohexilcarboxilato de metileno, benzoato de metileno, ftalimida de *N*-metileno o mezclas de los sustituyentes Z mencionados anteriormente;
- ZZ representa metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, isobutilo, *terc*-butilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo, ciclohexilo,  $\omega$ -clorohexametileno, *n*-heptilo, *n*-octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, 2-norbornilmetilo, nonilo, 2,3,4-trimetilciclohexilo, 3,3,5-trimetilciclohexilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, octadecilo, estearilo,, 3-butoxipropilo, 3-(2-etil-hexiloxi)propilo, 6-clorohexilo, bencilo, fenilo, *orto*-, *meta*-, *para*-tolilo, dimetilfenilo, isocianato de 4-pentilfenilo, 4-ciclohexilfenilo, 4-dodecilfenilo, *orto*-, *meta*-, *para*-metoxifenilo, clorofenil(2,3,4-isómeros), los diferentes isómeros de diclorofenilo, 4-nitrofenilo, 3-trifluorometilfenilo, 1-naftilo o mezclas de dos o más de los sustituyentes ZZ mencionados anteriormente;
- R1, R1', R2, R2', R3, R3', R4, R5, R6 independientes entre sí representan hidrógeno, cloruro, bromuro, fluoruro, metilo, etilo, propilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, isobutilo, 2-butilo, *terc*-butilo, hexilo, metoxi, etoxi, butoxi, fenilo, metoxifenilo, clorofenilo, bromofenilo, nitrofenilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo.
- X, Y, Z, ZZ, R1, R1', R2, R2', R3, R3', R4, R5, R6 puede ser igual o diferente entre sí y *n* es un número entero de  $\geq 1$ .
2. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que *n* es un número entero  $\geq 2$  y  $\leq 2.000$ .
3. Compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que  
X representa 4,4'-metilendis(4,1-fenileno) o 2, 4-tolileno sustituido;  
Y representa 4,4'-(propano-2,2-diil)bis(4,1-fenileno) o 1,3-fenileno;  
Z representa hidrógeno, metilo, etilo, fenilo, éter de metilenbutilo, éter de metilenbencilo, éter de metilenfenilo, éter de metilen-*p*-tolilo, éter de metilen-4-*terc*-butilfenilo o mezclas de los mismos;  
ZZ representa bencilo, fenilo, *orto*-, *meta*-, *para*-tolilo, dimetilfenilo, 4-ciclohexilfenilo, *orto*-, *meta*-, *para*-metoxifenilo o mezclas de los mismos;  
R1, R1', R2, R2', R3, R3', R4, R5, R6 independientes entre sí representan hidrógeno.
4. Procedimiento para la producción de compuestos de polioxazolidinona de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, que comprende la reacción de al menos un biscarbamato con al menos un bisepóxido, **caracterizado porque** la reacción tiene lugar en presencia de
- A) un compuesto que comprende un grupo monocarbamato, un grupo monoisocianato y / o un grupo monoepóxido, y  
B) una base que tiene un valor de  $pK_b$  de  $\leq 9$ .
5. Procedimiento para la producción de compuestos de polioxazolidinona de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, que comprende la reacción de al menos un compuesto diisocianato con al menos un compuesto bisepóxido, **caracterizado porque** la reacción tiene lugar en presencia de
- A) un compuesto que comprende un grupo monocarbamato, un grupo monoisocianato y / o un grupo monoepóxido, preferentemente un compuesto que comprende un grupo monoisocianato y / o un grupo monoepóxido, y  
B) una base que tiene un valor de  $pK_b$  de  $\leq 9$ .
6. Procedimiento según la reivindicación 4 o 5, en el que la reacción tiene lugar a una temperatura de  $\geq 100$  °C.
7. Procedimiento según la reivindicación 4 o 5, en el que la base B) tiene un valor de  $pK_b$  de  $\leq 7$ .
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 7, en el que A) es un compuesto que comprende un grupo monocarbamato y / o un grupo monoepóxido.
9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4, 6 o 7, en el que el biscarbamato se selecciona del grupo que consiste en *N,N'*-tetrametilen biscarbamato, *N,N'*-hexametilenbiscarbamato, *N,N'*-(2-metilpentametileno)biscarbamato, *N,N'*-2,2,4-trimetil-hexametilenbiscarbamato, *N,N'*-dodecanmetilenbiscarbamato, *N,N'*-ciclohexano-1,4-biscarbamatos, *N,N'*-isoforona biscarbamato, *N,N'*-(biscarbamatos 4,4'-metilen-bis (ciclohexano-4,1-diilo), *N,N'*-difenilmetanobiscarbamato, *N,N'*-(4,4'-metilendis(2-metilciclohexano-4,1-diil)) biscarbamato, (-)-*N,N'*-2,2-diciclohexilpropan-4,4'-biscarbamato, *N,N'*-poli(hexametilenbiscarbamato), *N,N'*-octametilenbiscarbamato, *N,N'*-tolileno- $\alpha$ ,4-biscarbamato, *N,N'*-poli(propilenglicol) tolileno-2,4-biscarbamato terminado, *N,N'*-poli (adipato de etileno) tolileno-2,4-biscarbamato terminado, *N,N'*-2,4,6-trimetil-1,3-fenilendis(4,1-diil) biscarbamato, *N,N'*-(4-cloro-6-metil-1,3-fenileno)biscarbamato, *N,N'*-(poli[1,4-fenilendis(4,1-diil) co-poli (1,4-butanodiol)]) biscarbamato, poli(óxido de tetrafluoroetileno-co-óxido de difluorometileno)  $\alpha$ ,  $\omega$ -biscarbamato, *N,N'*-butano-1,4-diilbiscarbamato, *N,N'*-(1-metiletil) benceno-1,3-biscarbamatos, *N,N'*-3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno biscarbamato, *N,N'*-naftaleno-1,5-biscarbamatos, *N,N'*-1,3-fenilendis(4,1-diil) biscarbamato, *N,N'*-benceno-1,4-biscarbamato, *N,N'*-2,4 o *N,N'*-2,5 o *N,N'*-2,6-biscarbamatotolueno o mezclas de estos isómeros, *N,N'*-4,4'-, *N,N'*-2,4- o *N,N'*-2,2'-biscarbamatodifenilmetano o mezclas de estos isómeros, *N,N'*-4,4, *N,N'*-2,4'- o *N,N'*-2,2'-biscarbamato-2,2'-difenilpropano-*p*-xileno y  $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -tetrametil-*m*- o -*p*-xileno

biscarbamato.

10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9, en el que el compuesto biseóxido se selecciona del grupo que consiste en éter de resorcinol diglicidilo, éster diglicídico de neopentilglicol, éter de 1,6-hexanodioldiglicidilo, éter de 1,4-butanodioldiglicidilo, éter de bisfenol-A diglicidilo hidrogenado, éter de bisfenol-A diglicidilo, éter de bisfenol-diglicidilo, éter de bisfenol-S diglicidilo, 9,9-bis(4-glicidiloxifenil)flúor, tetrabromo bisfenol A éter de diglicidilo, tetracloro bisfenol A éter de diglicidilo, tetrametil bisfenol-A éter de diglicidilo, tetrametil bisfenol-éter de diglicidilo, tetrametil bisfenol S éter de diglicidilo, tereftalato de diglicidilo, o-ftalato de diglicidilo, éster diglicídico de ácido 1,4-ciclohexano dicarboxílico, éter de etilenglicoldiglicidilo, éter de polietilenglicoldiglicidilo, éter de dietilenglicoldiglicidilo, éter de propilenglicoldiglicidilo, éter de dipropilenglicoldiglicidilo, éter de polipropilenglicoldiglicidilo, éter de polibutadiendiglicidilo, diepóxido de butadieno, diepóxido de vinilciclohexenos, diepóxido de limoneno, los diepóxidos de ésteres alquílicos C1-C18 de ácido graso doblemente insaturado, éter de diglicidilo de 2-dihidroxibenceno, éter de diglicidilo de 1,4-dihidroxibenceno, éter de 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexilideno)bisfenil diglicidilo e isoftalato de diglicidilo.

11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8 y 10, en el que el compuesto de diisocianato se selecciona del grupo que consiste en diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de 2-metilpentametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno (THDI), diisocianato de dodecametileno, 1,4-diisocianatociclohexano, isocianato de 3-isocianatometil-3,3,5-trimetilciclohexilo (diisocianato de isoforona, IPDI), 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano (H<sub>12</sub>-MDI), 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildeciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-2,2-dieciclohexilpropano, poli(diisocianato de hexametileno), diisocianato de octametileno, tolileno- $\alpha$ , 4-diisocianato, poli(propilenglicol)tolileno-2,4-diisocianato terminado, poli(adipato de etileno) tolileno-2,4-diisocianato terminado, 2,4,6-trimetil-1,3-fenilendiisocianato, 4-cloro-6-metil-1,3-fenilendiisocianato, diisocianato de poli[1,4-fenilendiisocianato-co-poli (1,4-butanodiol)], poli(óxido de tetrafluoroetileno-co-óxido de difluorometileno)  $\alpha$ ,  $\omega$ -diisocianato, 1,4-diisocianatobutano, 1,8 diisocianatooctano, 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benzeno, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenilendiisocianato, naftaleno-1,5-diisocianato, diisocianato de 1,3-fenileno, 1,4-diisocianatobenceno, 2,4- o 2,5- o 2,6-diisocianatotolueno (TDI) o mezclas de estos isómeros, 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-diisocianatodifenilmetano (MDI) o mezclas de estos isómeros, 4,4'-, 2,4'- o 2,2'-diisocianato-2,2-difenilpropano-p-xileno diisocianato,  $\alpha$ , $\alpha$ , $\alpha'$ , $\alpha'$ -tetrametil-m- o -p-xilendiisocianato (TMXDI), mezclas de los mismos y biurets, isocianuratos, carbamatos o uretdionas de los isocianatos mencionados anteriormente.

12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 11, en el que el monocarbamato, el monoisocianato y / o el monoepóxido se seleccionan del grupo que consiste en *N*-fenilcarbamato, *N*-(*o*-tolil)carbamato, *N*-(*p*-tolil)carbamato, *N*-(4-clorofenil)carbamato, *N*-(1-naftil)carbamato, *N*-(2-naftil)carbamato, *N*-ciclohexilcarbamato, *N*-metilcarbamato, *N*-etilcarbamato, *N*-(*n*-propil)carbamato, *N*-isopropilcarbamato, *N*-butilcarbamato, *N*-pentilcarbamato, *N*-hexilcarbamato y/o *N*-octilcarbamato y/o éter de fenilglicidilo, éter de *m*-cresilglicidilo, éter de *m*-cresilglicidilo, éter de *p*-cresilglicidilo, éter de 4-*terc*-butilfenilglicidilo, éter de 1-naftilglicidilo, éter de 2-naftilglicidilo, éter de 4-clorofenilglicidilo, éter de 2,4,6-triclorofenilglicidilo, éter de 2,4,6-tribromofenilglicidilo, éter de pentafluorofenilglicidilo, éter de ciclohexilglicidilo, éter de bencilglicidilo, benzoato de glicidilo, acetato de glicidilo, ciclohexilcarboxilato de glicidilo, éter de metilglicidilo, éter de etilglicidilo, éter de butilglicidilo, éter de hexilglicidilo, éter de 2-etilhexilglicidilo, éter de octilglicidilo, éter de alquil C10 - C18 glicidilo, éter de alilglicidilo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de estireno, óxido de 1,2-buteno, óxido de 2,3-buteno, óxido de 1,2-hexeno, óxidos de alfa-olefinas C10-C18, óxido de ciclohexeno, monóxido de vinilciclohexeno, monóxido de limoneno, monoepóxido de butadieno y/o *N*-glicidilftalamida y/o *n*-hexilisocianato, isocianato de ciclohexilo, isocianato de  $\omega$ -clorohexametileno, isocianato de 2-etilhexilo, isocianato de *n*-octilo, isocianato de dodecilo, isocianato de estearilo, isocianato de metilo, isocianato de etilo, isocianato de butilo, isocianato de isopropilo, isocianato de octadecilo, isocianato de 6-clorohexilo, isocianato de ciclohexilo, isocianato de 2,3,4-trimetilciclohexilo, isocianato de 3,3,5-trimetilciclohexilo, isocianato e 2-norbornilmetilo, isocianato de decilo, isocianato de dodecilo, isocianato de tetradecilo, isocianato de hexadecilo, isocianato de octadecilo, isocianato de 3-butoxipropilo, isocianatos de 3-(2-etilhexiloxi)-propilo, (trimetilsilil)isocianato, isocianato de fenilo, isocianato de *orto*-, *meta*-, *para*-tolilo, isocianato de clorofenilo (2,3,4-isómeros), isocianato de diclorofenilo, isocianato de 4-nitrofenilo, isocianato de 3-trifluorometilfenilo, isocianato de bencilo, isocianato de dimetilfenilo (mezcla técnica e isómeros individuales), isocianato de 4-dodecilfenilo, isocianato de 4-ciclohexil-fenilo, isocianato de 4-pentilfenilo, isocianato de 4-*t*-butilfenilo, isocianato de 1-naftilo, preferentemente *N*-(*p*-tolil)carbamato, éter e 4-*terc*-butilfenilglicidilo e isocianato de *p*-tolilo.

13. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4, 6 a 10 y 12, en el que la relación molar del compuesto de biseóxido con respecto al compuesto biscarbamato está en el intervalo de 1:2 a 2:1.

14. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4, 6 a 10, 12 y 13, en el que la relación *r*, definida como el valor absoluto de la cantidad molar del compuesto o compuestos de acuerdo con A) de la reivindicación 4 (en adelante,  $n_{\text{regulador}}$ ) dividido por la diferencia entre la cantidad molar del biseóxido (en adelante,  $n_{\text{biseóxido}}$ ) y la cantidad molar de biscarbamato (en lo sucesivo,  $n_{\text{biscarbamato}}$ ) de acuerdo con la fórmula

$$r = | n_{\text{regulador}} / (n_{\text{biseóxido}} - n_{\text{biscarbamato}}) |,$$

está en el intervalo de  $\geq 1,9$  a  $\leq 2,1$