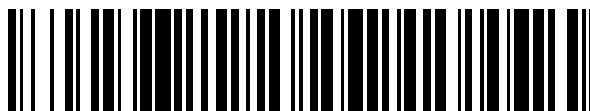


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 752 133**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48	(2006.01)	C08G 18/28	(2006.01)
C08G 18/71	(2006.01)		
C08G 18/73	(2006.01)		
C08G 18/75	(2006.01)		
C08G 18/76	(2006.01)		
C08G 18/79	(2006.01)		
C08G 18/80	(2006.01)		
C08G 18/10	(2006.01)		
C08G 18/20	(2006.01)		
C08G 18/24	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.08.2016 PCT/EP2016/068267**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.02.2017 WO17025365**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.08.2016 E 16745124 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2019 EP 3334771**

54 Título: **Procedimiento de producción de un producto de polimerización por apertura de anillo**

30 Prioridad:

10.08.2015 EP 15180420

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

03.04.2020

73 Titular/es:

**CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY
GMBH (100.0%)
Dr.-Albert-Frank-Str. 32
82208 Trostberg, DE**

72 Inventor/es:

**PUTZIEN, SOPHIE;
KOEHLER, MAXIMILIAN y
HEIMO, WOELFLE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 752 133 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de un producto de polimerización por apertura de anillo

La invención se refiere a un procedimiento de producción de un producto de polimerización por apertura de anillo, el producto de polimerización por apertura de anillo obtenible por el procedimiento de la invención y el uso del producto.

Los derivados de ciclocarbonato han ganado interés recientemente como aglutinantes curables. El documento WO 2013/092011 divulga 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxamidas que pueden ser usadas para la preparación de poli(hidroxiuretanos), poli(hidroxicarbonatos) y poli(hidroxilsulfanilformatos).

El documento WO 2014/118268 divulga 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxamidas en las que el nitrógeno de amida porta un sustituyente que tiene uno o más grupos isocianato. Los compuestos son obtenidos mediante reacción de ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico con un poliisocianato y pueden ser usados, por ejemplo, para la preparación de aglutinantes.

El documento WO 2013/028292 divulga monómeros de carbonato cíclico que puede ser usado para la preparación de material de espuma de poli(hidroxiuretano).

El documento WO 2014/145732 divulga un artículo de manufactura formado a partir del producto de reacción de por lo menos un polioli en base a planta y por lo menos un monómero libre de isocianato, que comprende una estructura de espuma. El monómero libre de isocianato puede ser un carbonato cíclico.

Los carbonatos cíclicos y sus polimerizaciones por apertura de anillo son objeto también de numerosas publicaciones científicas:

La reacción por apertura aniónica de anillo de carbonatos cíclicos de cinco y seis miembros no activados tales como 5-(2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metil-5-propil-1,3-dioxan-2-ona con DBU fue reportada por Endo et al. (Macromolecules 2005, 38, 8177-8182). No se observó reacción de formación de espuma sino de policarbonato.

Heitz et al. investigaron la polimerización de carbonato de etileno con diferentes catalizadores (L. Vogdanis, B. Martens, H. Uchtmann, F. Hensel, W. Heitz, Macromol. Chem. 1990, 191, 465-472). Se menciona la formación de CO₂, pero no se obtuvieron espumas.

La reacción con apertura de anillo de carbonato de etileno con KOH fue examinada por Lee et al. (J.-C. Lee, M. H. Litt, Macromolecules 2000, 33, 1618-1627). La evaporación de CO₂ condujo a polímeros lineales mixtos de carbonato de etileno/óxido de etileno. No se observó entrecruzamiento y formación de espuma.

Endo et al. (O. Haba, H. Tomizuka, T. Endo, Macromolecules 2005, 38, 3562-3563) también reportaron una polimerización por apertura aniónica de anillo de metil-4,6-O-benciliden-2,3-O-carbonil- α -D-glucopiranosido con DBU. No se observó formación de CO₂.

Zsuga et al. reportaron la polimerización de carbonato de etileno y propileno en presencia de diferentes bases y bisfenol A (L. Soós, G. Deák, S. Kéki, M. Zsuga, J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem. 1999, 37, 545-550).

Los compuestos de carboxamida divulgados en el documento WO 2013/092011 son carbonatos cíclicos que son activados por un grupo amida que retira electrones. Su uso para la fabricación de productos curados tiene dos desventajas mayores: a) la fabricación de poli(hidroxiuretanos) requiere de agentes de curado de amina tales como trietilentetramina, dietilentriamina etc. como componentes de entrecruzamiento. El uso de aminas es considerado más y más como problemático debido a su toxicidad; y b) la necesidad de usar dos componentes que tienen que ser entregados separadamente y requieren dosificación exacta y mezcla.

Así, sería altamente deseable una reacción de curado de un componente. Por ello, el problema subyacente de la invención es el suministro de una reacción de polimerización/entrecruzamiento y/o producto que pueda ser obtenido a partir del componente de carbonato cíclico, sin el uso de agentes de curado de amina, como segundo componente.

De manera sorprendente se encontró que los carbonatos cíclicos activados pueden ser curados en la presencia de cantidades catalíticas de una base fuerte no nucleofílica, tal como 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) sin un agente de curado de amina como segundo componente. Cuando la reacción de curado es ejecutada a temperaturas elevadas (> 60°C), en el plazo de una hora se obtiene una espuma suave estable.

Por ello, una primera realización de la invención es un procedimiento de producción de un producto de polimerización por apertura de anillo, procedimiento que comprende los pasos de:

a) suministro de un producto de reacción de por lo menos un poliisocianato y ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico; y

b) sujeción de dicho producto de reacción a una temperatura dentro del intervalo de 40 a 150 °C en presencia de una cantidad catalítica de por lo menos una base no nucleofílica.

5 Los materiales de partida para y los productos de reacción del paso (a)

Los poliisocianatos para la preparación del producto de reacción incluyen todos los isocianatos alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos conocidos para la preparación de poliuretanos, o una combinación de los mismos, es decir isocianatos alifáticos/aromáticos/cicloalifáticos mixtos, con una funcionalidad -NCO (número de grupos -NCO en la molécula) de ≥ 2 , preferiblemente 2 a 6, más preferiblemente 2 a 3.

10 Una pequeña selección de poliisocianatos disponibles comercialmente incluye tetrametilen-1,4-diisocianato, pentametilen-1,5-diisocianato, 2-metilpentametilen-1,5-diisocianato, hexametilen-1,6-diisocianato (HDI), 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilen-1,6-diisocianato (TMDI), dodecametilen-1,12-diisocianato, lisin diisocianato y ésteres de diisocianato de lisina, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclo-hexano (isoforon diisocianato - IPDI), 1,4-
15 diisocianato-2,2,6-trimetilciclo-hexano (TMCDI), 2,2'-, 2,4'- y 4,4'-dicrolohexilmetano diisocianato (H12MDI), ciclohexano-1,3-diisocianato y ciclohexano-1,4-diisocianato (CHDI), 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, 4,4'-diisocianatodicrolohexil-2,2-propano, m- y p-fenilén diisocianato, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-diisocianatobenceno, 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenilo (TODI), 2,4- y 2,6-toluilén diisocianato, 2,2'-, 2,4'- y 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI), naftalen 1,2-diisocianato y naftalen 1,5-diisocianato (NDI), m- y p-xililén diisocianato (XDI), tetrametilxililén diisocianato (TMXDI), HDI trimérico, MDI polimérico, y mezclas de los mismos. Un poliisocianato preferido es isoforondiisocianato y/o 2,4-toluilén diisocianato (TDI) y/o 2,6-toluilén diisocianato.

Los poliisocianatos pueden ser usados también en la forma de prepolímeros de poliisocianato. Dichos prepolímeros de poliisocianato son obtenibles mediante reacción de un exceso molar de un poliisocianato como se definió anteriormente, por ejemplo a temperaturas de 20 a 100 °C, preferiblemente a aproximadamente 80 °C, con a poliol.

25 El término "exceso molar", como se definió aquí, indica que la relación molar de los grupos NCO del poliisocianato a los grupos OH del poliol (o a los grupos COOH del ácido como se usa aquí posteriormente) es mayor a 1,1, preferiblemente mayor a 1,2. La reacción es llevada a cabo como se sabe en la técnica. Por ejemplo, puede usarse un solvente inerte, tal como tetrahidrofurano. Además, pueden usarse catalizadores que son utilizados usualmente para la preparación de poliuretano, tales como compuestos de amina y compuestos organometálicos como dibutil
30 estaño dilaurato. El contenido de NCO de los prepolímeros de poliisocianato es preferiblemente de 2 a 32 % en peso de NCO, más preferiblemente de 2 a 15 % en peso de NCO. Además, el prepolímero de poliisocianato tiene preferiblemente un promedio aritmético de peso molecular (M_n) en el intervalo de aproximadamente 500 a 10.000, preferiblemente 1.000 a 8.000.

Los polioles adecuados para la preparación de los prepolímeros de poliisocianato son conocidos en la técnica y son descritos por ejemplo en "Plastics Handbook, volumen 7, "Polyurethan", editorial Carl Hanser, 3ª edición 1993, capítulo 3.1. Como polioles pueden usarse poliéter polioles, policarbonato polioles o poliéster polioles, preferiblemente poliéter polioles. Generalmente, el poliol puede tener un promedio de funcionalidad OH de 2 a 8, más preferiblemente 2 a 6 y en particular 2 o 3.

40 Además, el poliol puede tener un promedio aritmético de peso molecular (M_n) de por lo menos 350, preferiblemente por lo menos 400 y en particular por lo menos 500 g/mol. En general, el promedio aritmético de peso molecular no es mayor a 15.000 g/mol. Preferiblemente, el promedio aritmético de peso molecular es de 400 a 10.000, en particular 500 a 4.000 g/mol.

Los promedios aritméticos de peso molecular son determinados usando el número de OH de acuerdo con DIN 53240 y aplicando la fórmula $M_n = F_n \cdot 1.000 \cdot 56,1 / \text{número de OH}$. La funcionalidad aplicada es la funcionalidad nominal. El número de OH estos compuestos está usualmente en el intervalo de 20 a 850 mg de KOH/g, preferiblemente en el intervalo de 30 a 400 mg de KOH/g.

Los poliéter polioles pueden ser obtenidos mediante procedimientos conocidos, por ejemplo mediante polimerización aniónica o catiónica de óxidos de alquileno con por lo menos una molécula de iniciador que contiene 2 a 8, preferiblemente 2 a 6, átomos reactivos de hidrógeno, en presencia de catalizadores. Como óxidos de alquileno pueden usarse uno o más compuestos que tienen 2 a 4 átomos de carbono en el radical alquileno, por ejemplo óxido de alquileno, tetrahidrofurano, 1,2-óxido de propileno, 1,3-óxido de propileno, 1,2- o 2,3-óxido de butileno, en cada caso solos o en forma de mezclas, preferiblemente se usan como óxido de etileno o 1,2-óxido de propileno. Los poliéter polioles son preferiblemente óxidos de poli-C₂₋₄-alquileno que tienen un promedio aritmético de peso molecular (M_n) en el intervalo de 400 a 10.000.

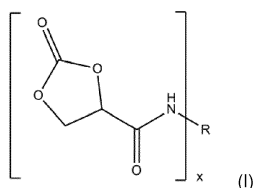
5 Como moléculas iniciadoras pueden usarse compuestos tales como etilenglicol, dietilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, derivados de azúcar tales como sacarosa, derivados de hexita tales como sorbitol, metilamina, etilamina, isopropilamina, butilamina, bencilamina, anilina, toluidina, toluen diamina, especialmente 1,2-toluen diamina, naftilamina, etilendiamina, dietilentriamina, 4,4'-metilendianilina, 1,3-propanodiamina, 1,6-hexano diamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina y otros alcoholes di- o polihídricos o aminas mono- o polihídricas.

10 Los poliéster polioles utilizados son preparados usualmente mediante condensación de alcoholes polifuncionales que tienen 2 a 12 átomos de carbono, tales como etilenglicol, dietilenglicol, butanodiol, trimetilolpropano, glicerol o pentaeritritol, con ácidos carboxílicos polifuncionales que tienen 2 a 12 átomos de carbono, tales como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, los isómeros de ácido naftalenodicarboxílico o los anhídridos de los ácidos anteriores. Los poliéster polioles usados tienen por ejemplo una funcionalidad de OH de 1,5 a 5, preferiblemente de 1,8 – 3,5.

15 También pueden aplicarse como polioles los híbridos de poliéter poliol/poliéster poliol, como se describen en los documentos WO 2013/127647 y WO 2013/110512.

Para la preparación del producto (a) de reacción, pueden usarse dos procedimientos:

20 (1) Puede hacerse reaccionar el poliisocianato con una cantidad equimolar de ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico. Como se usa aquí, el término "equimolar" indica que la relación molar de los grupos NCO del poliisocianato a los grupos COOH del ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico es "esencialmente" igual a 1 (es decir 0,95 – 1,05). El producto de reacción obtenido es de la fórmula (I):



25 en la que R es un radical con x valencias derivado de dicho poliisocianato, mediante remoción formal de los grupos NCO y x es un entero de 2 a 6, preferiblemente 2 o 3.

30 Para el propósito de la presente invención, el término "radical con x-valencias" significa generalmente que R es un grupo que está sustituido con x sustituyentes. En otras palabras, R es un grupo que tiene una valencia de "x". Preferiblemente, x es un entero de 2 a 3. El producto (a) de reacción no tiene esencialmente grupos isocianato libres. Como se usa aquí, el término "esencialmente" indica un valor de NCO menor a 3 % en peso, preferiblemente menor a 1 % en peso y en particular 0 % en peso.

35 (2) De modo alternativo, puede hacerse reaccionar un exceso molar del poliisocianato, en un primer paso con ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico, para obtener un producto intermedio, y en un segundo paso se hace reaccionar el producto intermedio con un poliol como se definió aquí anteriormente. El término "exceso molar" y las condiciones de reacción de la reacción con el poliol, son como se definió aquí anteriormente. Nuevamente, el producto de reacción del paso (a) no tiene esencialmente grupos isocianato libres y generalmente cae también bajo la fórmula (I). El "producto intermedio" es un compuesto como se definió en la reivindicación 1 del documento WO 2014/118268 A1.

Producción del producto de polimerización por apertura de anillo en el paso (b)

40 Se hace reaccionar el producto de reacción del paso (a), sometiéndolo a una temperatura en el intervalo desde aproximadamente 40 a aproximadamente 150 °C, preferiblemente 60 a 150 °C, en presencia de una cantidad catalítica de una base no nucleofílica, para dar el producto mediante una polimerización por apertura de anillo.

45 La base no nucleofílica puede ser seleccionada de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]nona-5-eno, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, 2,6-di-tert-butilpiridina, diisopropiletilamina, triazabicyclodeceno, tetrametilguanidina, imidazoles, dimetilaminopiridina, diisopropilamida de litio, tetrametilpiperidina de litio, t-butilato de sodio, t-butilato de potasio, hidruro de sodio, hidruro de potasio, etc. o mezclas de los mismos. Se prefieren los compuestos de diazabicyclo, en particular 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, y tetrametilguanidina.

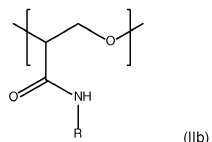
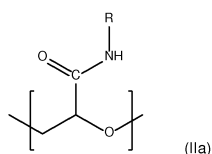
Además, la base no nucleofílica puede ser usada en una cantidad de 0,1 a 5 % en peso, preferiblemente 0,5 a 4 %

en peso, en base al peso del producto de reacción del paso (a).

Una segunda realización de la presente invención se refiere a un producto de polimerización por apertura de anillo obtenible mediante el procedimiento de la invención, como se definió aquí anteriormente.

5 El producto de polimerización por apertura de anillo puede estar en una forma de una espuma, en particular una espuma de celda abierta.

10 Cuando se inicia una polimerización por apertura de anillo y se escinde dióxido de carbono, se obtiene un producto de polimerización por apertura de anillo. En una realización preferida, la polimerización es llevada a cabo a una temperatura en el intervalo desde aproximadamente 60 °C a aproximadamente 150 °C, dando como resultado una red espacial altamente entrecruzada que, debido a la generación de dióxido de carbono, es una espuma estable. El producto de polimerización por apertura de anillo y en particular la espuma, está constituido por unidades repetitivas de las siguientes fórmulas (IIa) y (IIb)



15

en las que R es como se definió anteriormente para la fórmula (I).

Una tercera realización de la presente invención se refiere a una composición que comprende el producto de reacción del paso (a) y la base no nucleofílica, como se definió aquí anteriormente.

20 Aquella composición puede estar en la forma de un kit de partes, en el que una parte comprende el producto de reacción del paso (a) y otra parte comprende la base no nucleofílica.

Además, la presente invención se refiere a un artículo obtenible a partir de la espuma o la composición de la presente invención.

25 Una cuarta realización de la presente invención se refiere al uso del producto de polimerización por apertura de anillo, en particular la espuma, o de la composición como se definió aquí anteriormente, como o para la fabricación de un material de construcción, en particular un aglutinante, material aislante, material de sellado o recubrimiento.

Una realización adicional de la presente invención se refiere al uso del producto de polimerización por apertura de anillo o de la composición de la invención, para la fabricación de colchones o compresas para heridas.

30 Finalmente, una realización adicional de la presente invención se refiere al uso de ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico y/o del producto de reacción del paso (a) de la fórmula (I) para la fabricación de espuma.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención, sin limitarla.

La Fig. 1 muestra un barrido termogravimétrico de un producto de acuerdo con la invención.

Ejemplos

En los ejemplos se usan las siguientes abreviaturas y productos:

35 CICA: ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico

IPDI: isoforondiisocianato

DBTL: dibutil estaño dilaurato

DMAP: 4-dimetilaminopiridina

THF: tetrahidrofurano

RT: temperatura ambiente

Lupranol® 2032: producto comercial de BASF SE; polieterpoliol trifuncional con número de OH de 55 mg de KOH/g y $M_n = 3.060$ g/mol

5 Lupranol® 2095: producto comercial de BASF SE; polieterpoliol trifuncional con número de OH de 35 mg de KOH/g y $M_n = 4.800$ g/mol

DBU: 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno

TGA: análisis termogravimétrico

TDI: toluilen-2,4-diisocianato

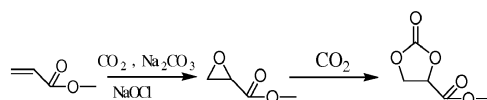
HDI: hexameten-1,6-diisocianato

10 Arcol® Polioli 1374: producto comercial de Bayer; polieterpoliol trifuncional con número de OH de 25-29 mg de KOH/g y $M_{eq} = 2.078$ g/mol

Desmodur® N3600: producto comercial de Bayer; poliisocianato alifático poli funcional, es decir trímero de HDI; contenido de NCO $23,5 \pm 0,5$ %.

Ejemplo 1: preparación de 4-metoxicarbonil-2-oxo-1,3-dioxolano (referencia)

15



20

Se disolvieron 80 g de carbonato de sodio en 200 ml de agua destilada en un recipiente de 1.000 ml de tres cuellos. Se enfrió la solución a 10 °C. Se añadieron entonces 58,5 g de metil acrilato y, después de aproximadamente 10 minutos, de modo similar a 10 °C, se añadieron agitando 400 ml de una solución acuosa con 7 % de fuerza, de hipoclorito de sodio. Entonces, se purgó el sistema inmediatamente de manera intensa con CO₂. Se permitió que la temperatura aumentara hasta temperatura ambiente. Se purgó intensamente el recipiente con CO₂ por 1 h adicional a aproximadamente 25 a 30 °C, durante lo cual se mantuvo la temperatura en el intervalo establecido, mediante enfriamiento ocasional con un baño de hielo. Se separó por filtración el sólido blanco resultante, mediante un filtro de succión. Se sometió a extracción el filtrado con 4 x 90 ml de diclorometano. Se secaron con sulfato de sodio de sodio las fases orgánicas combinadas y se filtró. Se retiró el filtrado en un evaporador rotativo. Se obtuvo metil epoxipropionato, el rendimiento de 50 a 60 % y una pureza de 97 %.

25

Se mezclaron 20 g del metil epoxipropionato con 20 g de tert.-butil metil éter y 1 g de bromuro de tetrabutilamonio. Se transfirió la mezcla homogénea a un reactor de 100 ml presurizado y se realizó carboxilación por 4 días a 40 °C y una presión de CO₂ de 2 MPa. Después de la carboxilación, se obtuvo un sistema de dos fases; la fase superior consistía en tert-butil metil éter, y la fase inferior consistía en 4-metoxicarbonil-2-oxo-1,3-dioxolano (pureza 94 % (GC), rendimiento 94 %).

30

Ejemplo 2: oxidación aeróbica de glicerol carbonato (referencia)



35

Se disolvieron 11,81 g (0,1 mol) de glicerol carbonato (4-(hidroximetil)-2-oxo-1,3-dioxolano), 0,50 g (0,002 mol) de tetrahidrato de nitrato de manganeso (II) ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$), 0,58 g (0,002 mol) de hexahidrato de nitrato de cobalto (II) ($Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$) y 1,88 g (0,012 mol) de TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo) en 100 ml de ácido acético. Se agitó por 72 horas a temperatura ambiente la solución rojiza, bajo una atmósfera de oxígeno, se evaporó hasta sequedad, y se purificó el producto crudo mediante recristalización. Esto dio ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico en la forma de agujas de cristal blancas a amarillentas. El rendimiento fue de aproximadamente 75 %, y los datos analíticos estuvieron de acuerdo con los datos conocidos.

40

En el documento WO 2014/118268 se dan ejemplos adicionales para la preparación de los compuestos de los ejemplos 1 y 2.

Ejemplo 3: CICA-I 2032, un sistema aglutinante en base a CICA, IPDI y Lupranol 2032 puede ser curado en presencia de 3 % en peso de DBU para dar una espuma amarillenta en un lapso de 1 h a 100 °C.

3.1 Preparación del prepolímero CICA-I 2032

5 Bajo una atmósfera de N₂, se calentaron a 60 °C 91,80 g de Lupranol 2032 (0,03 mol), 20,01 g de IPDI (0,09 mol) y 0,022 g de DBTL en 250 mL de THF seco y se agitó por 1,25 h hasta que se alcanzó el valor deseado de NCO de 3,0 %. Se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se añadieron 10,70 g CICA (de acuerdo con el valor final de NCO de 3,0 %) y 0,10 g DMAP y se agitó la mezcla de reacción por 12 h hasta que no pudo encontrarse nada de NCO residual (control por IR). Se retiró al vacío el solvente y se obtuvo el aglutinante como aceite amarillento altamente viscoso, en rendimiento cuantitativo.

10 3.2 Curado 1K de CICA-I 2032

Se mezclaron vigorosamente 12,0 g de CICA-I 2032 y 0,36 g (3 % en peso) de DBU en un vaso de precipitados plástico y se calentó a 100 °C en un secador por 1 h. Se obtuvo una espuma amarillenta blanda. La espuma era insoluble en la mayoría de los solventes orgánicos comunes, tales como THF, dimetilsulfóxido, acetona, tolueno y agua. En algunos casos se observó hinchamiento.

15 IR (ν, cm⁻¹): 3.312 (bm), 2.969 (m), 2.928 (m), 2.866 (m), 1714 (w), 1.648 (m), 1.603 (w), 1.532 (w), 1.453 (m), 1.372 (m), 1.343 (w), 1.324 (w), 1.303 (w), 1241 (w), 1.094 (s), 1.014 (w), 925 (m), 868 (w), 766 (w).

Se examinó la estabilidad de la espuma mediante TGA bajo N₂ (Fig. 1). La descomposición comienza en aproximadamente 150 °C y aumenta fuertemente en 350 °C.

20 **Ejemplo 4: CICA-T 2095, un sistema aglutinante en base a CICA, TDI y Lupranol 2095 puede curar a temperatura ligeramente elevada en presencia de 1 % en peso de DBU para dar una espuma elástica amarillenta en un periodo de 1 h.**

4.1 Preparación del pre polímero CICA-T 2095

25 Bajo una atmósfera de N₂, se mezclaron en un recipiente 584,76 g de Lupranol 2095 (0,36 mol de OH), 100,0 g de producto intermedio TDI-CICA (15,35% de NCO, 0,36 mol de NCO; obtenidos de manera análoga a los ejemplos 11 o 12 del documento WO 2014/118268) y 0,09 g de DBTL, se calentó a 60 °C y se agitó hasta que no se encontró NCO residual (aproximadamente 6 h, control por IR). Se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y se obtuvo el aglutinante como un aceite amarillento viscoso, en rendimiento cuantitativo.

4.2 Curado de CICA-T 2095

30 Se mezclaron en un vaso plástico de precipitados 12,0 g de CICA-T 2095 y 0,12 g (1 % en peso) de DBU y se dejó curar a 80 °C por 1 h. se obtuvo una espuma elástica amarillenta, estable.

Ejemplo 5: CICA-T 1374, un sistema aglutinante en base a CICA, TDI y Arcol Polyol 1374 puede ser curado a temperatura ligeramente elevada, en presencia de 3 % en peso de DBU, para dar una película elástica amarillenta.

5.1 Preparación de CICA-T 1374

35 Bajo una atmósfera de N₂, se disolvieron 211,38 g de Arcol Polyol 1374 (0,10 mol de OH) en 750 mL de THF seco, 27,98 g de producto intermedio TDI-CICA (15,27% de NCO, 0,10 mol de NCO; obtenido de manera análoga a los ejemplos 11 o 12 del documento WO 2014/118268) y se añadieron 0,06 g DBTL. Se calentó la mezcla de reacción a 60 °C hasta que no se encontró NCO residual (aproximadamente 6 h, control por IR). Se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se retiró al vacío el solvente. El aglutinante puro fue obtenido como aceite amarillento altamente viscoso, en rendimiento cuantitativo.

5.2 Curado de CICA-T 1374

Se mezclaron en un vaso de precipitados plástico 12,0 g de CICA-T 1374 y 0,36 de g (3 % en peso) de DBU y se dejó curar a 40 °C por 1 h. Se obtuvo una película elástica estable, amarillenta.

45 IR (ν, cm⁻¹): 3.267 (vw), 2.968 (m), 2.866 (m), 1.703 (w), 1.648 (w), 1615 (w), 1.534 (w), 1.453 (m), 1.373 (m), 1.344 (w), 1.296 (w), 1.241 (w), 1.093 (s), 926 (m), 870 (w), 832 (w), 769 (w).

Ejemplo 6: CICA-H 9046 (TRICICA), un sistema aglutinante en base a CICA y Desmodur N 3600 (HDI-isocianurato) puede ser curado en presencia de 1 % en peso de DBU

6.1 Preparación de CICA-H 9046 (TRICICA)

5 Bajo una atmósfera de N₂, se diluyeron 78,21 g de Desmodur N 3600 (0,43 mol de NCO), 57,28 g de carbonato cíclico de ácido carboxílico (CICA) (0,43 mol) y 0,52 g de 4-DMAP con 400 mL de THF seco y se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente hasta que no se encontró NCO residual (aproximadamente 6 h, control por IR). Se retiró al vacío el solvente y se obtuvo el aglutinante puro como líquido viscoso amarillento, en rendimiento cuantitativo.

6.2 Curado de CICA-H 9046 (TRICICA)

Se mezclaron 12,0 g de CICA-H 9046 y 0,12 g (1 % en peso) de DBU en un vaso de precipitados plástico y se dejó curar a 80 °C por 1 h. Se obtuvo un material poroso, marrón, duro y quebradizo.

10 **Ejemplo 7: N3600-GC, un sistema aglutinante en base a glicerol carbonato y Desmodur N3600 (HDI-isocianurato) (ejemplo comparativo con el ejemplo 6)**

7.1 Preparación de N3600-GC

15 Bajo una atmósfera de N₂, se diluyeron 320,39 g de Desmodur N 3600 (1,72 mol de NCO), 202,78 g de glicerol carbonato (1,72 mol) y 0,1 g de DBTL con 600 mL de THF seco y se calentó la mezcla de reacción a 60 °C hasta que no se encontró NCO residual (aproximadamente 6 h, control por IR). Se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se retiró al vacío el solvente. El aglutinante puro fue obtenido como líquido viscoso claro, en rendimiento cuantitativo.

7.2 Curado de N3600-GC

20 Se mezclaron en un vaso plástico de precipitados 12,0 g de N3600-GC y 0,12 g (1 % en peso) de DBU y se dejó reaccionar a 80 °C por 1 h. No se observó curado ni formación de espuma y se obtuvo un líquido viscoso claro.

En contraste con los ejemplos de la invención, el carbonato cíclico de este aglutinante no está activado por un grupo que retira electrones. En este caso, no se observó curado ni reacción de formación de espuma.

Ejemplo 8: T-2095-GC, un sistema aglutinante en base a glicerol carbonato, TDI y Lupranol 2095 (ejemplo comparativo con el ejemplo 4)

25 8.1 Preparación de T-2095-GC

30 Bajo una atmósfera de N₂, se diluyeron 211,2 g de Lupranol 2095 (M_{eq} = 1.600 g/mol, 0,13 mol de OH) con 350 mL de THF seco, se añadieron 23,00 g de TDI (48,2% de NCO, 0,13 mol) y se calentó la mezcla de reacción a 50°C por 20 min. Se determinó el contenido de NCO y se añadió la cantidad correspondiente de glicerol carbonato (16,92 g, 0,14 mol) así como 0,04 g (0,02 % en peso) de DBTL. Se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente por 8 h y después del retiro del solvente, se obtuvo el aglutinante como aceite claro viscoso, en rendimiento cuantitativo.

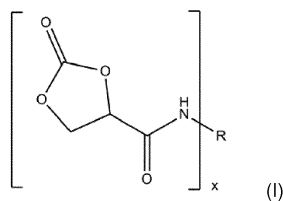
8.2 Curado de T-2095-GC

En un vaso de precipitados plástico se mezclaron 12,0 g de T-2095-GC y 0,12 g (1 % en peso) de DBU y se dejó reaccionar a 80 °C por 3 d. No se observó curado ni formación de espuma y se obtuvo un líquido turbio marrón.

35

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de un producto de polimerización por apertura de anillo, que comprende los pasos de:
- 5 a) suministro de un producto de reacción de por lo menos un poliisocianato y ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico; y
- b) sujeción de dicho producto de reacción a una temperatura dentro del intervalo de 40 a 150 °C en presencia de una cantidad catalítica de por lo menos una base no nucleofílica.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el poliisocianato es seleccionado de un isocianato alifático, un isocianato aromático, un isocianato cicloalifático, o una combinación de los mismos, que tiene una funcionalidad -NCO de ≥ 2 .
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el poliisocianato es seleccionado de toluilendiisocianato, isoforondiisocianato, difenilmetanodiisocianato, 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, tetrametilendiisocianato, pentametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, isómeros, dímeros, trímeros, oligómeros y mezclas de los mismos.
- 15 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el poliisocianato es un prepolímero de poliisocianato que es obtenible mediante reacción de un exceso molar de un poliisocianato como se definió en las reivindicaciones 2 o 3, con un poliol.
5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el poliol tiene un promedio de funcionalidad OH de 2 a 8, preferiblemente 2 a 6 y en particular 2 o 3.
- 20 6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el poliol es un óxido de poli-C₂₋₄-alquileo que tiene un promedio aritmético de peso molecular M_n en el intervalo de 400 a 10.000.
7. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el producto de reacción del paso (a) es obtenible mediante:
- 25 (1) hacer reaccionar el poliisocianato con una cantidad equimolar de ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico; o mediante
- (2) hacer reaccionar en un primer paso de un exceso molar del poliisocianato con ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico para obtener un producto intermedio, y en un segundo paso hacer reacciona el producto intermedio con un poliol como se define en lo precedente.
8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el producto de reacción del paso (a) es de la fórmula (I)
- 30



- en la que R es un radical con x valencias, derivado de dicho poliisocianato, mediante remoción formal de los grupos NCO y x es un entero de 2 a 6, preferiblemente 2 o 3.
- 35 9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el paso (b) es llevado a cabo a una temperatura en el intervalo de 40 a 150 °C, preferiblemente 60 a 150 °C.
10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la base no nucleofílica es seleccionada de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 1,5-diazobicyclo-[4.3.0]nona-5-eno, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, 2,6-di-tert-butilpiridina, diisopropiletilamina, tetrametilguanidina o mezclas de los mismos.
- 40 11. Un producto de polimerización por apertura de anillo obtenible mediante el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.

12. El producto de la reivindicación 11 en la forma de una espuma, en particular una espuma de celda abierta.
13. Una composición que comprende el producto de reacción del paso (a) y la base no nucleofílica.
- 5 14. La composición de la reivindicación 13 en la forma de un kit de partes, en la que una parte comprende el producto de reacción del paso (a) y otra parte comprende la base no nucleofílica.
15. Uso del producto de polimerización por apertura de anillo de las reivindicaciones 11 a 12 o de la composición de las reivindicaciones 13 o 14, como o para la fabricación de un material de construcción, en particular un aglutinante, material aislante, material de sellado o revestimiento.
- 10 16. Uso del producto de polimerización por apertura de anillo de las reivindicaciones 11 a 12 o de la composición de las reivindicaciones 13 a 14 para la producción de colchones o compresas para heridas.
17. Uso de ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico y/o del producto de reacción del paso (a) de la fórmula (I) para la producción de espuma.

Fig. 1/1

