

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 924 770**

51 Int. Cl.:

C08G 71/04 (2006.01)

C08F 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.01.2019** E 19382006 (5)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2022** EP 3677616

54 Título: **Método para producir poliuretanos sin isocianato**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.10.2022

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstraße 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

GARCIA MIRALLES, JOSE;
MORENO RUEDA, MARYLUZ;
BEYAZKILIC, ZEYNEP;
GAVARA CASTELL, RAQUEL y
ELIAS PERA, XAVIER

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 924 770 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

Método para producir poliuretanos sin isocianato

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente solicitud se refiere a un método para producir poliuretanos sin isocianato. Más particularmente, la solicitud se refiere a un método para producir poliuretanos sin isocianato usando un componente de catalizador único.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La aminolisis de ciclocarbonatos permite la preparación de poliuretanos sin isocianato (NIPU) que son análogos sin reactivos tóxicos de los poliuretanos (PU). Las reacciones de apertura de anillo de carbonatos cíclicos mediante aminas primarias y secundarias a temperatura ambiente son demasiado lentas para usarse a escala industrial, dado que pueden durar varios días. Por esa razón, es muy importante desarrollar un sistema de catalizadores mejorado para acelerar la formación del poliuretano no basado en isocianato que incluya la activación de los monómeros por acción de un catalizador. Se han realizado esfuerzos para desarrollar tales catalizadores para la aminolisis de ciclocarbonatos con aminas a temperatura ambiente.

20

ChemSusChem 2016, 9, 1-5 desvela un cribado de sistemas catalíticos basado en derivados de urea y compara su comportamiento con el exhibido por sus análogos de tiourea en la apertura de anillo de carbonato de propileno con ciclohexilamina. El pKa de la (tio)urea y el patrón de sustitución desigual son críticos para la eficacia de la apertura del carbonato. Las (tio)ureas más ácidas o más básicas proporcionaron conversiones inferiores. En realidad, la ciclohexilamina es capaz de desprotonar los derivados de (tio)urea más ácidos [pKa(ciclohexilamina) = 11,5 a 25 °C]. Por consiguiente, el catalizador desprotonado no es capaz de activar el carbonato. Por el contrario, los catalizadores menos ácidos no activan de forma suficientemente fuerte el carbonilo para permitir el ataque nucleófilo de la amina.

25

El documento de Patente US 2016/9260564 B2 desvela un sistema de catalizadores cooperativo que incluye un ácido de Lewis y una base de Lewis para la apertura de anillo de carbonatos cíclicos mediante aminas primarias a temperatura ambiente. El ácido de Lewis (LiOTf) y la base de Lewis (TBD y DBU) pueden trabajar conjuntamente para activar el electrófilo (carbonato) y el nucleófilo (amina). Sin embargo, algunos de los catalizadores presentan problemas de seguridad y para la salud (DBU) o son sensibles al aire (TBD y DBU). Además, se usa una elevada cantidad de cada catalizador (más de un 10 %) para llevar a cabo las reacciones.

35

El documento de Patente US 2016/0326132 A1 enseña un método para preparar poli(hidroxiuretano) usando una etapa de polimerización de biscarbonatos cíclicos de 5 miembros obtenidos a partir de aceites vegetales renovables y poliamina primaria, opcionalmente en presencia de un catalizador tal como una base fuerte y/o un nucleófilo. Como bases fuertes, se usan catalizador de tiourea de Schreiner, la guanidina MTBD (7-metil-1.5.7-triazabicyclo-[4.4.0]dec-5-eno), la base de amidina DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno) y la guanidina TBD (1.5.7-triazabicyclo-[4.4.0]dec-5-eno). Los nucleófilos empleados incluyen DMAP (4-dimetilaminopiridina), la sal LiCl y ZnAc (acetato de cinc). Además, puede añadirse un cocatalizador. Sin embargo, la reacción se llevó a cabo en un intervalo de temperatura comprendido entre 60 °C y 105 °C, que podría considerarse bastante elevado para algunas aplicaciones industriales.

40

45

El documento de Patente WO 2013/092011 A1 enseña un método para síntesis y uso de 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxamidas en la preparación de polihidroxiuretanos, polihidroxicarbonatos e hidroxisulfanilformiatos. Los experimentos de curado usan IPDA (isoforonadiamina) y TMD (mezcla isómera de hexametilendiamina). Sin embargo, la reacción que usa estos nuevos ciclocarbonatos activados por éster se prolonga demasiado (de 3 a 7 días) a temperatura ambiente.

50

El documento de Patente WO 2013060950 A1 desvela un proceso para la preparación de un compuesto que comprende una unidad de uretano β-hidroxi o un uretano con patrón hidroxi-γ-. Se informa la reacción entre un ciclocarbonato reactivo con una unidad reactiva amino (-NH₂) en presencia de un sistema de catalizadores. El sistema de catalizadores incluye un complejo organometálico como catalizador y un cocatalizador seleccionado entre el grupo de bases de Lewis o sales de tetraalquilamonio. No obstante, tanto el catalizador como el cocatalizador se consideran peligrosos y tóxicos.

55

El documento de Patente EP 1070733 A1 describe una reacción de oligómeros polifuncionales que contienen grupos epoxi y ciclocarbonato con aminas alifáticas o cicloalifáticas. Por otra parte, la reacción se lleva a cabo en atmósfera de nitrógeno y, además, se usan diferentes intervalos de temperatura (80 a 120 °C), así como algunos disolventes orgánicos.

60

El documento de Patente US 2007151666 A1 describe un sistema de agente de unión que comprende dos componentes que se usan como adhesivo/sellador. Se informan grupos carbonato cíclico y su mezcla como

65

Componente A y aminas primarias y secundarias como componente B. Sin embargo, para la síntesis del agente de unión se usó acetato de etilo como disolvente. Además, los carbonatos cíclicos se obtuvieron usando isocianatos peligrosos.

5 Polym. Chem. 2017, 8, 7054 desvela el uso de escuaramidas (donador de enlace de hidrógeno) y cocatalizadores de amina como enfoque versátil para la polimerización por apertura de anillo de los tres tipos principales de monómeros de éster cíclico: lactidas, carbonatos cíclicos y lactonas.

10 Chem. Eur. J. 2010, 16, 4196-4205 describe un mecanismo de la polimerización por apertura de anillo de lactida catalizada por una pareja de organocatalizadores de enlace de hidrógeno. Se usan ciertos amidoindoles, tioamidoindoles, amidobenzimidazoles y tioamidobenzimidazoles como activadores del monómero. Además, también se usó un cocatalizador, una amina terciaria, que activa el crecimiento de la cadena polimérica mediante enlace de hidrógeno.

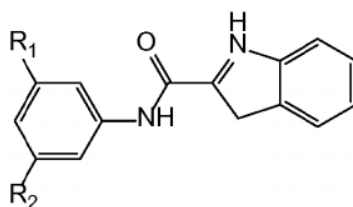
15 Por tanto, aún existe la necesidad de desarrollar un método mejorado para producir un poliuretano no basado en isocianato usando un sistema de catalizadores que no sea complicado ni tóxico para la reacción de apertura de anillo de un carbonato cíclico con una amina. Además, se requiere que el sistema de catalizadores permita que la reacción de apertura de anillo se realice a temperatura ambiente de modo que el método de producción del poliuretano no basado en isocianato sea adecuado a escala industrial.

20 BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCÓN

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir poliuretano no basado en isocianato, comprendiendo dicho método:

25 (1) proporcionar un componente de carbonato cíclico,
 (2) proporcionar un componente de amina seleccionado entre el grupo que consiste en una amina primaria, una amina secundaria, y combinación de las mismas, y
 (3) proporcionar un componente de catalizador único que realiza la reacción de apertura de anillo del
 30 componente de carbonato cíclico con el componente de amina, seleccionado entre el grupo que consiste en:

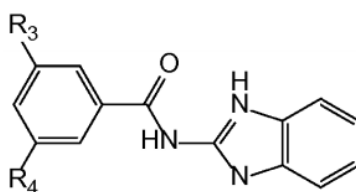
(a) un derivado de amidoindol representado por la Fórmula (I),



(I)

35 en donde R₁ y R₂ representan cada uno independientemente un hidrógeno, un halógeno, un grupo nitro, un grupo ciano, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo halo-alquilo C₁-C₆, un grupo hidroxí-alquilo C₁-C₆, un grupo ciclo-alquilo C₃-C₆, un grupo alquenilo C₂-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo halo-alcoxi C₁-C₆, un grupo éster, un grupo carbonilo, un grupo alcoxycarbonilo C₁-C₆, un grupo ariloxycarbonilo, un grupo alquilsulfínilo C₁-C₆, un grupo arilsulfínilo, un grupo alquilsulfonilo C₁-C₆, un grupo arilsulfonilo, o un grupo sulfamoilo,

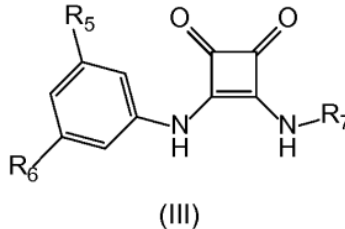
40 (b) un derivado de benzimidazol representado por la Fórmula (II),



(II)

45 en donde R₃ y R₄ representan cada uno independientemente un hidrógeno, un halógeno, un grupo nitro, un

grupo ciano, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo halo-alquilo C₁-C₆, un grupo hidroxil-alquilo C₁-C₆, un grupo ciclo-alquilo C₃-C₆, un grupo alqueno C₂-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo halo-alcoxi C₁-C₆, y, un grupo éster, un grupo carbonilo, un grupo alcoxycarbonilo C₁-C₆, un grupo ariloxycarbonilo, un grupo alquilsulfinilo C₁-C₆, un grupo arilsulfinilo, un grupo alquilsulfonilo C₁-C₆, un grupo arilsulfonilo, o un grupo sulfamoilo,
 (c) un derivado de escuaramida representado por la Fórmula (III),



en donde

R₅ y R₆ representan cada uno independientemente un hidrógeno, un halógeno, un grupo nitro, un grupo ciano, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo halo-alquilo C₁-C₆, un grupo hidroxil-alquilo C₁-C₆, un grupo ciclo-alquilo C₃-C₆, un grupo alqueno C₂-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo halo-alcoxi C₁-C₆, un grupo éster, un grupo carbonilo, un grupo alcoxycarbonilo C₁-C₆, un grupo ariloxycarbonilo, un grupo alquilsulfinilo C₁-C₆, un grupo arilsulfinilo, un grupo alquilsulfonilo C₁-C₆, un grupo arilsulfonilo, o un grupo sulfamoilo, y

R₇ representa un grupo ciclo-alquilo C₃-C₆, un fenilo, un naftilo, o un heteroarilo de 5-10 miembros que consiste en átomos de carbono y 1-3 heteroátomos seleccionados entre N, O, y S, opcionalmente sustituido con un halógeno, un grupo nitro, un grupo ciano, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo halo-alquilo C₁-C₆, un grupo hidroxil-alquilo C₁-C₆, un grupo ciclo-alquilo C₃-C₆, un grupo alqueno C₂-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo halo-alcoxi C₁-C₆, o un grupo ciclo-alquilo C₃-C₆, un fenilo, un naftilo, o un heteroarilo de 5-10 miembros que consiste en átomos de carbono y 1-3 heteroátomos seleccionados entre N, O, y S.

Otro aspecto de la presente invención es el uso de un componente de catalizador único de acuerdo con la presente invención para formar un polímero de poliuretano no basado en isocianato usando un componente de carbonato cíclico y un componente de amina.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

DEFINICIONES

Como se usa en el presente documento, las formas en singular "un", "uno", "una", "el" y "la" incluyen las referencias en plural a menos que el contexto lo indique claramente de otro modo.

Los pesos moleculares dados en el presente texto se refieren a pesos moleculares promedio en peso (Mw), a menos que se estipule de otro modo. Todos los datos de peso molecular se refieren a valores obtenidos mediante cromatografía por permeación en gel (GPC), a menos que se estipule de otro modo.

A menos que se indique de otro modo, los índices de amina dados se obtuvieron por valoración con ácido clorhídrico 0,1 N, de acuerdo con la norma ASTM D2572-91, y posteriormente se convirtieron en mg KOH/g.

Como se usa en el presente documento, la temperatura ambiente es 23 °C más o menos 2 °C.

Como se usa en el presente documento, el término "grupo aromático" significa un grupo hidrocarburo aromático mono o polinuclear.

Como se usa en el presente documento, "grupo alquilo" se refiere a un grupo monovalente que es un radical de un alcano e incluye grupos orgánicos de cadena lineal y ramificados, grupos que pueden estar sustituidos o sin sustituir.

Específicamente, como se usa en el presente documento, un grupo "alquilo C₁-C₆" se refiere a un grupo alquilo que contiene 1 a 6 átomos de carbono.

Algunos ejemplos de grupos alquilo incluyen, pero no se limitan a: metilo; etilo; propilo; isopropilo; *n*-butilo; isobutilo; *sec*-butilo; *terc*-butilo; *n*-pentilo; y, *n*-hexilo. En la presente invención, tales grupos alquilo pueden estar sin sustituir o pueden estar sustituidos con uno o más sustituyentes tales como halo, nitro, ciano, amido, amino, sulfonilo, sulfinilo,

5 sulfanilo, sulfoxi, urea, tiourea, sulfamoilo, sulfamida e hidroxilo. En particular, los derivados halogenados de los radicales hidrocarburo ejemplares enumerados anteriormente podrían mencionarse como ejemplos de grupos alquilo sustituidos adecuados. Sin embargo, en general, se ha de observar la preferencia por grupos alquilo sin sustituir que contienen 1-6 átomos de carbono (alquilo C₁-C₆), por ejemplo grupos alquilo sin sustituir que contienen de 1 a 4 átomos de carbono (alquilo C₁-C₄) o 1 o 2 átomos de carbono (alquilo C₁-C₂).

10 Como se usa en el presente documento, "alquilenos C₁-C₆" significa un radical hidrocarburo saturado divalente, lineal o ramificado, que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, radical que puede estar sustituido o sin sustituir. Para su compleción, los sustituyentes adecuados son los mencionados anteriormente en el presente documento en la definición de grupos alquilo. Y algunos ejemplos no limitantes de los mismos incluyen metileno, etileno, trimetileno, propileno, tetrametileno y pentametileno.

15 Se ha de observar que el término "poliisocianato" pretende incluir prepolímeros formados por reacción parcial de los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y heterocíclicos mencionados anteriormente con polioles para dar oligómeros funcionales isocianato, oligómeros que pueden usarse solos o en combinación con isocianatos libres.

Como se usa en el presente documento, la expresión "cantidad catalítica" significa una cantidad subestequiométrica de catalizador con respecto a un reactivo.

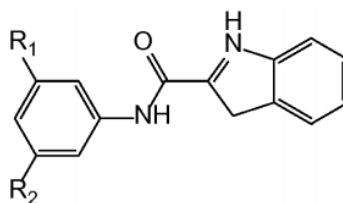
20 La expresión "básicamente exento" pretende indicar en el presente documento que el grupo, compuesto, mezcla o componente pertinente constituye menos de un 0,1 % en peso, basado en el peso de la composición definida.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

25 El poliuretano no basado en isocianato de la presente invención se produce por reacción de apertura de anillo de un componente de carbonato cíclico con un componente de amina en presencia de un componente de catalizador único, como se describe posteriormente. Esta afirmación no excluye la presencia de reactivos adicionales en la reacción de apertura de anillo a excepción de catalizador adicional.

30 En general, un componente de catalizador único que realiza la reacción de apertura de anillo del componente de carbonato cíclico con el componente de amina se selecciona entre el grupo que consiste en un derivado de amidoindol, un derivado de benzimidazol y un derivado de escuaramida. Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que un componente de catalizador único puede conseguir un excelente rendimiento de poliuretano no basado en isocianato.

35 De acuerdo con la presente invención, los derivados de amidoindol están representados por la siguiente Fórmula (I):



(I)

40 en donde R₁ y R₂ representan cada uno independientemente un hidrógeno, un halógeno, un grupo nitro, un grupo ciano, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo halo-alquilo C₁-C₆, un grupo hidroxilo-alquilo C₁-C₆, un grupo ciclo-alquilo C₃-C₆, un grupo alqueno C₂-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo halo-alcoxi C₁-C₆, un grupo éster, un grupo carbonilo, un grupo alcoxycarbonilo C₁-C₆, un grupo ariloxycarbonilo, un grupo alquilsulfonilo C₁-C₆, un grupo arilsulfonilo, un grupo alquilsulfonilo C₁-C₆, un grupo arilsulfonilo, o un grupo sulfamoilo. Preferentemente, R₁ y R₂ representan cada uno independientemente un hidrógeno, un halógeno, un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo halo-alquilo C₁-C₆, o un grupo arilsulfonilo. Más preferentemente, R₁ representa un halógeno, un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo halo-alquilo C₁-C₆, o un grupo arilsulfonilo, y R₂ representa un hidrógeno.

50 En una realización, R₁ es un halógeno, tal como flúor, cloro y bromo, y R₂ es hidrógeno en la Fórmula (I).

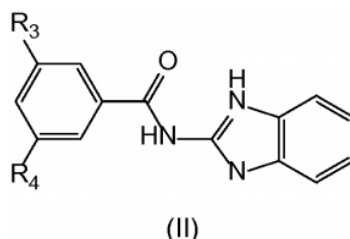
En otra realización, R₁ es un grupo halo-alquilo C₁-C₆, tal como fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorometilo, diclorometilo, triclorometilo, pentafluoroetilo, heptafluoropropilo, difluoroclorometilo, diclorofluorometilo, difluoroetilo, difluoropropilo, dicloroetilo, y dicloropropilo, y R₂ es hidrógeno en la Fórmula (I).

55 En otra realización más, R₁ es un grupo alcoxi C₁-C₆, tal como metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi y butoxi, y R₂ es

hidrógeno en la Fórmula (I).

En otra realización más, R₁ y R₂ representan cada uno independientemente un grupo arilsulfonilo, tal como bencenosulfonilo, o hidrógeno en la Fórmula (I).

5 De acuerdo con la presente invención, el derivado de benzimidazol está representado por la siguiente Fórmula (II),



10 en donde R₃ y R₄ representan cada uno independientemente un hidrógeno, un halógeno, un grupo nitro, un grupo ciano, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo halo-alquilo C₁-C₆, un grupo hidroxil-alquilo C₁-C₆, un grupo ciclo-alquilo C₃-C₆, un grupo alquenilo C₂-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo halo-alcoxi C₁-C₆, un grupo éster, un grupo carbonilo, un grupo alcoxycarbonilo C₁-C₆, un grupo ariloxycarbonilo, un grupo alquilsulfonilo C₁-C₆, un grupo arilsulfonilo, un grupo alquilsulfonilo C₁-C₆, un grupo arilsulfonilo, o un grupo sulfamoilo. Preferentemente, R₃ y R₄ representan cada uno independientemente un hidrógeno, un halógeno, un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo halo-alquilo C₁-C₆, o un grupo arilsulfonilo. Más preferentemente, R₃ representa un halógeno, un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo halo-alquilo C₁-C₆, o un grupo arilsulfonilo, y R₄ representa un hidrógeno.

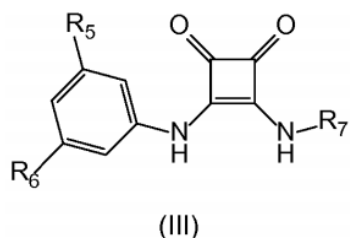
20 En una realización, R₃ es un halógeno, tal como flúor, cloro y bromo, y R₄ es hidrógeno en la Fórmula (II).

En otra realización, R₃ es un grupo halo-alquilo C₁-C₆, tal como fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorometilo, diclorometilo, triclorometilo, pentafluoroetilo, heptafluoropropilo, difluoroclorometilo, diclorofluorometilo, difluoroetilo, difluoropropilo, dicloroetilo, y dicloropropilo, y R₄ es hidrógeno en la Fórmula (II).

25 En otra realización más, R₃ es un grupo alcoxi C₁-C₆, tal como metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi y butoxi, y R₄ es hidrógeno en la Fórmula (II).

30 En otra realización más, R₃ y R₄ representan cada uno independientemente un grupo arilsulfonilo, tal como bencenosulfonilo, o hidrógeno en la Fórmula (II).

De acuerdo con la presente invención, el derivado de escuaramida está representado por la Fórmula (III),



35 en donde

R₅ y R₆ representan cada uno independientemente un hidrógeno, un halógeno, un grupo nitro, un grupo ciano, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo halo-alquilo C₁-C₆, un grupo hidroxil-alquilo C₁-C₆, un grupo ciclo-alquilo C₃-C₆, un grupo alquenilo C₂-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo halo-alcoxi C₁-C₆, un grupo éster, un grupo carbonilo, un grupo alcoxycarbonilo C₁-C₆, un grupo ariloxycarbonilo, un grupo alquilsulfonilo C₁-C₆, un grupo arilsulfonilo, un grupo alquilsulfonilo C₁-C₆, un grupo arilsulfonilo, o un grupo sulfamoilo, y R₇ representa un grupo ciclo-alquilo C₃-C₆, un fenilo, un naftilo, o un heteroarilo de 5-10 miembros que consiste en átomos de carbono y 1-3 heteroátomos seleccionados entre N, O, y S, opcionalmente sustituido con un halógeno, un grupo nitro, un grupo ciano, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo halo-alquilo C₁-C₆, un grupo hidroxil-alquilo C₁-C₆, un grupo ciclo-alquilo C₃-C₆, un grupo alquenilo C₂-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo halo-alcoxi C₁-C₆, un fenilo, un naftilo, o un heteroarilo de 5-10 miembros que consiste en átomos de carbono y 1-3 heteroátomos seleccionados entre N, O, y S.

5 Preferentemente, R₅ y R₆ representan cada uno independientemente un hidrógeno, un halógeno, un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo halo-alquilo C₁-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo halo-alcoxi C₁-C₆, o un grupo alquilsulfonilo C₁-C₆, y R₇ representa un grupo ciclo-alquilo C₃-C₆, un fenilo, o un heteroarilo de 5-10 miembros que consiste en átomos de carbono y 1-3 heteroátomos seleccionados entre N, O, y S, opcionalmente sustituido con un halógeno, un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo halo-alquilo C₁-C₆, un grupo ciclo-alquilo C₃-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo halo-alcoxi C₁-C₆, o un grupo ciclo-alquilo C₃-C₆, un fenilo, un naftilo, o un heteroarilo de 5-10 miembros que consiste en átomos de carbono y 1-3 heteroátomos seleccionados entre N, O, y S.

10 En una realización, R₅ es un grupo halo-alquilo C₁-C₆, tal como fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorometilo, diclorometilo, triclorometilo, pentafluoroetilo, heptafluoropropilo, difluoroclorometilo, diclorofluorometilo, difluoroetilo, difluoropropilo, dicloroetilo, y dicloropropilo, R₆ es hidrógeno, y R₇ es un grupo ciclo-alquilo C₃-C₆ sustituido con un heteroarilo de 5-10 miembros que consiste en átomos de carbono y 1-3 heteroátomos seleccionados entre N, O, y S, tal como (1-piperidinil)ciclohexilo en la Fórmula (III).

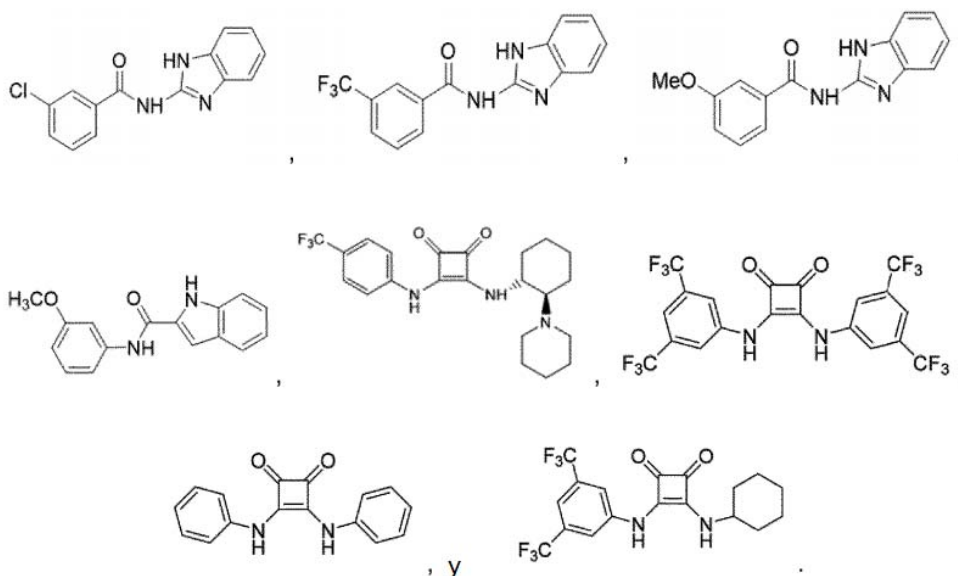
15 En otra realización, R₅ y R₆ son ambos un grupo halo-alquilo C₁-C₆, tal como fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorometilo, diclorometilo, triclorometilo, pentafluoroetilo, heptafluoropropilo, difluoroclorometilo, diclorofluorometilo, difluoroetilo, difluoropropilo, dicloroetilo, y dicloropropilo, y R₇ es un grupo fenilo sustituido con un grupo halo-alquilo C₁-C₆, tal como fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorometilo, diclorometilo, triclorometilo, pentafluoroetilo, heptafluoropropilo, difluoroclorometilo, diclorofluorometilo, difluoroetilo, difluoropropilo, dicloroetilo, y dicloropropilo en la Fórmula (III).

20 En otra realización más, R₅ y R₆ son ambos un grupo halo-alquilo C₁-C₆, tal como fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, clorometilo, diclorometilo, triclorometilo, pentafluoroetilo, heptafluoropropilo, difluoroclorometilo, diclorofluorometilo, difluoroetilo, difluoropropilo, dicloroetilo, y dicloropropilo, y R₇ es un grupo ciclo-alquilo C₃-C₆, tal como ciclohexilo en la Fórmula (III).

En otra realización más, R₅ y R₆ son ambos hidrógeno, y R₇ es un grupo fenilo en la Fórmula (III).

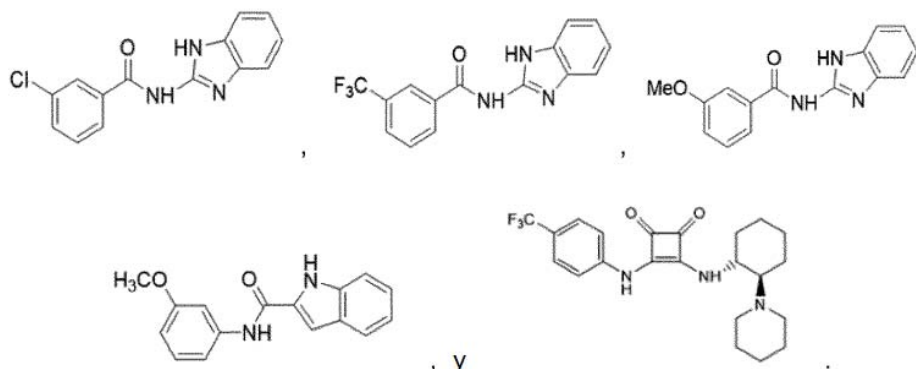
30 En otra realización más, R₅ y R₆ representan cada uno independientemente un grupo arilsulfonilo, tal como bencenosulfonilo, o hidrógeno, y R₇ es un grupo ciclo-alquilo C₃-C₆, un fenilo, o un heteroarilo de 5-10 miembros que consiste en átomos de carbono y 1-3 heteroátomos seleccionados entre N, O, y S en la Fórmula (III).

35 Algunos ejemplos de catalizador adecuado para usarse como el componente de catalizador único de la presente invención son los siguientes compuestos:



Preferentemente, el componente de catalizador único se selecciona entre los siguientes compuestos:

40

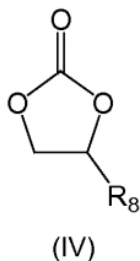


5 Aunque la determinación de una cantidad catalítica apropiada de un compuesto es sencilla para un experto habitual en la materia, es preferente que el componente de catalizador único esté presente en una cantidad de un 1 a un 15 % en moles, preferentemente de un 5 a un 10 % en moles, basado en el número de moles del componente de carbonato cíclico.

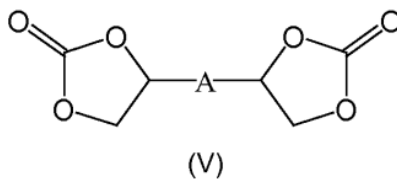
10 Los catalizadores pueden estar disponibles en una fuente comercial, por ejemplo, Sigma-Aldrich, o prepararse de acuerdo con las siguientes citas: Chemistry - A European Journal 2010, 16, 14, 4196-4205, J. Med. Chem., 1997, 40 (8), pág. 1201-1210 y J. Am. Chem. Soc. 1947, 69, 2459-2461.

En la primera etapa del método para producir poliuretano no basado en isocianato de acuerdo con la presente invención, se proporciona un componente de carbonato cíclico.

15 Aunque no existe ninguna limitación para los carbonatos cíclicos que se usan como componente en el método, es preferente un carbonato cíclico de cinco miembros. El carbonato cíclico de cinco miembros puede estar representado por la Fórmula (IV) o (V)



20 en donde R₈ representa un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo halo-alquilo C₁-C₆, un grupo hidroxi-alquilo C₁-C₆, un grupo alqueno C₂-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo halo-alcoxi C₁-C₆, un grupo éter, un grupo poliéter, un grupo éster, un grupo poliéster, un grupo amida, un grupo poliamida, un grupo uretano, un grupo poliuretano, un grupo urea, un grupo poliurea, un grupo acetal, un grupo poliacetal y, preferentemente, R₈ representa un grupo alquilo C₁-C₆ tal como metilo, etilo, propilo, butilo, un grupo éster tal como un grupo formiato de metilo, un grupo acetato de metilo, un grupo propionato de metilo, un grupo formiato de etilo, o un grupo amida, por ejemplo un grupo N-alquilamida C₁-C₆, tal como N-metilamida, N-etilamida, N-propilamida, o N-butilamida,



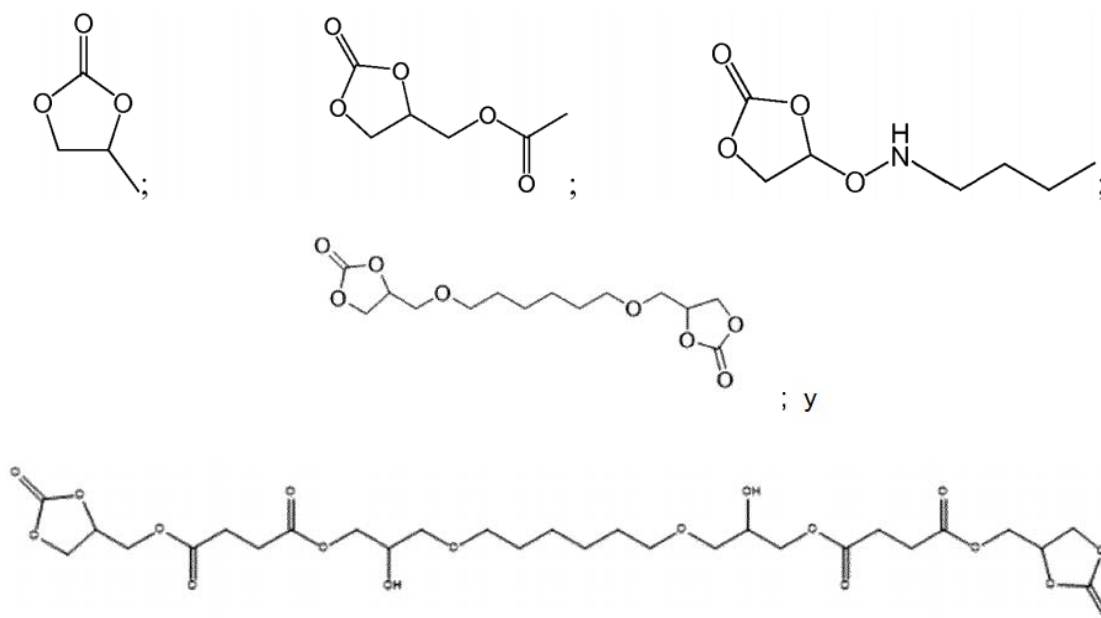
30 en donde A es un grupo orgánico, que contiene al menos un grupo funcional seleccionado entre un grupo éter, un grupo poliéter, un grupo éster, un grupo poliéster, un grupo amida, un grupo poliamida, un grupo uretano, un grupo poliuretano, un grupo urea, un grupo poliurea, un grupo acetal, y un grupo poliacetal y, preferentemente, es un grupo orgánico que contiene un grupo éter, tal como un grupo etilenglicol monobutil éter, un grupo etilenglicol monofenil éter, un grupo dietilenglicol monometil éter, un grupo dietilenglicol monobutil éter, un grupo dietilenglicol dimetil éter,

un grupo dietilenglicol metiletil éter, un grupo dietilenglicol dietil éter, trietilglicol, un grupo trietilenglicol monometil éter, un grupo trietilenglicol monoetil éter, un grupo propilenglicol monometil éter, un grupo propilenglicol monoetil éter, un grupo propilenglicol monobutil éter, un grupo dipropilenglicol monometil éter, un grupo dipropilenglicol monoetil éter, tripropilenglicol monometil éter, butilenglicol monometil éter, butilenglicol monometil éter, o hexilenglicol monometil éter, y/o un grupo éster.

De acuerdo con la presente invención, el carbonato cíclico puede estar activado o no activado. Los carbonatos no activados tienen un grupo liberador de electrones tal como un grupo alquilo C₁-C₆ en la posición de grupo R₈ en la Fórmula (I). Tales carbonatos cíclicos no activados exhiben una velocidad de polimerización lenta frente a aminas. Los carbonatos activados se refieren a los que tienen un heteroátomo, tal como N, O, o S en la posición de grupo R₈ (posición β) y preferentemente cerca de la estructura anular, que puede mejorar/activar su reactividad frente a aminas.

Sorprendentemente, los presentes inventores han descubierto que, usando el componente de catalizador único en el método para producir poliuretano no basado en isocianato de acuerdo con la presente invención, la reacción de apertura de anillo de los carbonatos activados, e incluso de los carbonatos no activados, con aminas puede realizarse a una temperatura de reacción inferior (5 °C a 50 °C, tal como a temperatura ambiente) con una mayor tasa de conversión (al menos un 40 %) con tiempos de reacción menores (en 24 horas).

Algunos ejemplos del carbonato cíclico adecuado para usarse como componente en la presente invención son los siguientes compuestos:



Los carbonatos cíclicos pueden estar disponibles en una fuente comercial, por ejemplo, Sigma-Aldrich, o prepararse de acuerdo con las siguientes citas: documentos de Patente US 2014/0378648 A1, WO 2013/92011, EP 3098219 B1, o EP 3401350 A1.

En la segunda etapa del método para producir poliuretano no basado en isocianato de acuerdo con la presente invención, se proporciona un componente de amina. El componente de amina que se usa en la presente invención puede seleccionarse entre el grupo que consiste en una amina primaria, una amina secundaria, y una combinación de las mismas. Preferentemente, el componente de amina se selecciona entre el grupo que consiste en 1,2-dimetilpropilamina, 3-(2-aminoetilamino)-propilamina, *n*-butilamina, butilamina secundaria, butilamina terciaria, dibutilamina, amilamina terciaria, ciclopentilamina, ciclohexilamina, cicloheptilamina, diciticlohexilamina, *N*-metilciclohexilamina, *N,N*-diisopropiletilendiamina, *N,N*-dietilenediamina, *N*-metil-1,3-propanodiamina, *N*-metiletilendiamina, *N,N,N,N*-tetrametil-1,2-diaminoetano, *N,N,N,N*-tetrametil-1,4-diaminobutano, *N,N,N,N*-tetrametil-1,6-diaminohexano, 1,2-dipiperidinaetano, dipiperidinametano, 2-amino-3,3-dimetilbutano, *N,N*-dimetilciclohexilamina, neopentilamina, adamantilamina, *N,N*-diethylciclohexilamina, *N*-isopropilciclohexilamina, *N*-metilciclohexilamina, ciclobutilamina, norborilamina y mezclas de las mismas. Más preferentemente, el componente de amina se selecciona entre el grupo que consiste en butilamina, dibutilamina, metilciclohexilamina, y mezclas de las mismas.

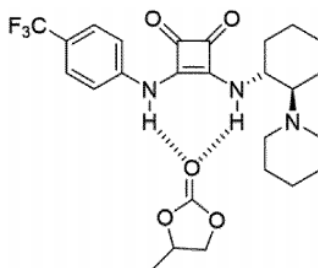
En la etapa (c), la reacción de apertura de anillo del componente de carbonato cíclico con el componente de amina se realiza con la ayuda de un componente de catalizador único de acuerdo con la presente invención.

5 En la etapa (c), la proporción en peso entre el componente de carbonato cíclico y el componente de amina se establece en 2:1 a 1:2, y preferentemente 1:1 a 1:1,5. El componente de catalizador único está presente en una cantidad de un 1 a un 15 % en moles, preferentemente de un 5 a un 10 % en moles, basado en el número de moles del componente de carbonato cíclico.

10 Aunque no se desea quedar ligado a ninguna teoría particular, se cree que la reacción de apertura de anillo se realiza debido a interacciones intermoleculares específicas entre el componente de catalizador único de enlace de hidrógeno y el carbonato cíclico como aceptor de enlace de hidrógeno.

15 Sorprendentemente, los presentes inventores han descubierto que el componente de catalizador único de acuerdo con la presente solicitud puede facilitar de forma eficaz una reacción de apertura de anillo rápida por activación del carbonato cíclico mediante efecto de enlace de hidrógeno a temperatura ambiente y, de ese modo, es adecuada para aplicación a escala industrial. El componente de catalizador único no contiene de forma intencionada ningún otro componente catalítico tal como catalizador o cocatalizador, a menos que sean impurezas inevitables. El efecto de enlace de hidrógeno del derivado de escuaramida con un carbonato cíclico de cinco miembros puede ilustrarse como sigue a continuación:

20



25 Aunque el experto en la materia puede determinar mediante experimentación la temperatura de operación óptima para esta etapa del proceso, puede mencionarse un intervalo de temperatura adecuado de 0 °C a 80 °C, siendo un intervalo de temperatura preferente de 5 °C a 50 °C, 20 °C a 35 °C o incluso la temperatura ambiente.

La presión del proceso no es crítica. Como tal, la reacción puede proceder a presiones subatmosféricas, atmosféricas o superatmosféricas, pero son preferentes la presión atmosférica o presiones superiores.

30 Se han obtenido buenos resultados cuando la reacción de apertura de anillo se realiza en condiciones anhidras. Además, la reacción de apertura de anillo puede realizarse en atmósfera de aire, y la atmósfera inerte no es un punto crítico de acuerdo con la presente invención.

35 La reacción también puede realizarse en condiciones sin disolvente o con disolvente. Si se emplean, los disolventes adecuados serían inertes: no contendrían ningún grupo funcional que reaccione con los compuestos de partida. De ese modo, pueda hacerse mención a: hidrocarburos halogenados, ilustrativamente cloruro de metileno, cloroformo, percloroetileno o 1,2-dicloroetano, hidrocarburos aromáticos, ilustrativamente tolueno o benceno; disolventes de hidrocarburo alifático que tienen de 5 a 12 átomos de carbono, tales como heptano, hexano u octano; éteres tales como dietil éter, metil etil éter, diisopropil éter, dioxano y tetrahidrofurano; y, ésteres tales como acetato de etilo, acetato de amilo y formiato de metilo. De estos disolventes, son preferentes los hidrocarburos halogenados.

40 El tiempo de reacción para obtener una conversión adecuada del anhídrido reactivo dependerá de diversos factores tales como temperatura, tipo de catalizador y tipo de carbonato cíclico. La reacción puede monitorizarse por RMN ¹H a lo largo del tiempo. En general, el tiempo que es suficiente para que la reacción tenga lugar será de 2 a 36 horas, por ejemplo, de 4 a 8 horas o de 4 a 7 horas.

45 En una realización, la conversión del carbonato cíclico alcanza al menos un 40 %, preferentemente al menos un 70 %, y más preferentemente al menos un 80 % en 24 horas. En una realización particular, la conversión del carbonato cíclico no activado alcanza al menos un 40 % en 24 horas. En otra realización particular, la conversión del carbonato cíclico activado alcanza al menos un 40 % en 5 horas. En otra realización particular más, la conversión del carbonato cíclico activado alcanza al menos un 70 % en 24 horas.

55 En otro aspecto, la presente invención se refiere a un componente de catalizador único para formar un polímero de poliuretano no basado en isocianato usando un componente de carbonato cíclico y un componente de amina, y el componente de catalizador único se selecciona entre el grupo que consiste en un derivado de amidindol, un derivado de benzimidazol y un derivado de escuaramida representados como se ha descrito anteriormente.

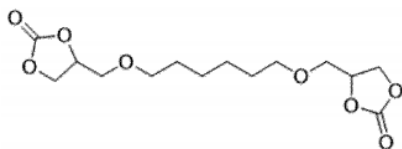
En otro aspecto más, la presente invención desvela un polímero de poliuretano no basado en isocianato, que comprende una unión uretano que es el producto de reacción de un componente de carbonato cíclico y un componente de amida formada en presencia de un componente de catalizador único de acuerdo con la presente invención. Los poliuretanos no basados en isocianato tienen una unión uretano que se forma en ausencia de restos isocianato, uniones que pueden ser similares estructuralmente a las uniones uretano basadas en isocianato con la excepción del grupo hidroxilo primario o secundario adyacente.

Se describen diversas características y realizaciones de la divulgación en los siguientes ejemplos, que se pretende que sean representativos y no limitantes.

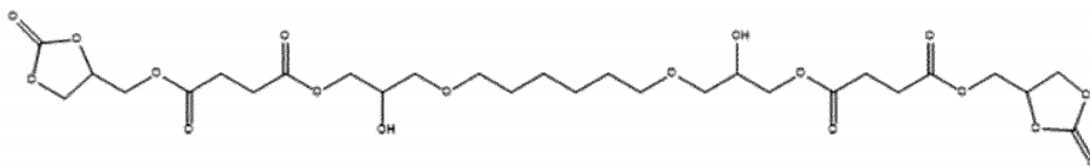
EJEMPLOS

En los Ejemplos se emplean los siguientes materiales y abreviaturas:

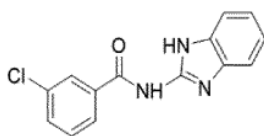
- 15 PC: Carbonato de propileno de Sigma-Aldrich
- CCA1: (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)acetato de metilo
- CCA2: (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)butilcarboxamida
- 20 CCA3: resina de carbonato cíclico que tiene la fórmula



CCA4: resina de carbonato cíclico que tiene la fórmula

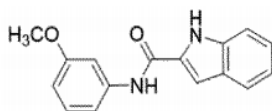


- 25 BA: *n*-butilamina de Sigma-Aldrich
- DBA: di-*n*-butilamina de Sigma-Aldrich
- MCA: metilciclohexilamina de TCI
- 30 BCA: derivado de benzimidazol de Sigma-Aldrich que tiene la fórmula

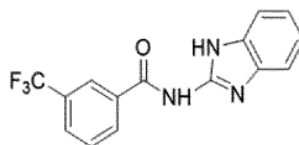


C3: derivado de amidoindol que tiene la fórmula

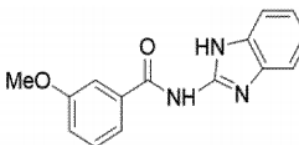
35



C4: derivado de benzimidazol que tiene la fórmula

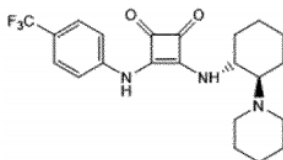


C5: derivado de benzimidazol que tiene la fórmula



5

SQ: derivado de escuaramida de Sigma-Aldrich que tiene la fórmula

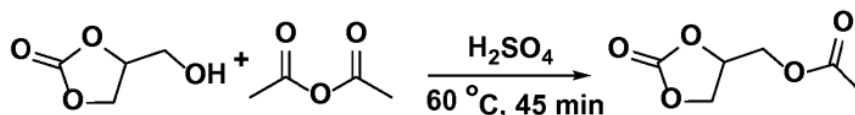


10

TBD: 1,5,7-triazabicyclo-[4.4.0]dec-5-eno de Sigma-Aldrich

Preparación de carbonato cíclico CCA1:

15 Se preparó (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)acetato de metilo (CCA1) de acuerdo con el Ejemplo 2 del documento de Patente US 2014/0378648 A1.



20 En un matraz de dos bocas equipado con un condensador se introdujo el carbonato de glicerol (13,42 g, 0,11 mol) y anhídrido acético (11,17 g, 0,11 mol) y una gota de ácido sulfúrico. La reacción se agitó y se calentó a 60 °C durante 45 minutos en aire. A continuación, la reacción se enfrió a temperatura ambiente. Después de eso, el producto se extrajo con cloroformo y se lavó diez veces con agua destilada y se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y se evaporó con rotavapor. El rendimiento de la reacción fue un 34 %.

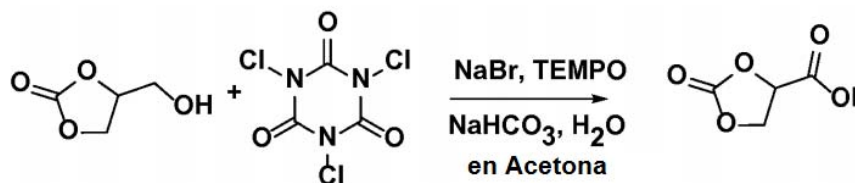
25

Preparación de carbonato cíclico CCA2:

Se preparó (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)butilcarboxamida (CCA2) de acuerdo con JOC 2003, 68, 4999-5001, y el Ejemplo 11 del documento de Patente WO 2013/92011.

30

En la primera etapa, se preparó el derivado de ácido carboxílico a partir de carbonato de glicerol siguiendo un procedimiento similar al informado en JOC2003, 68, 4999-5001.

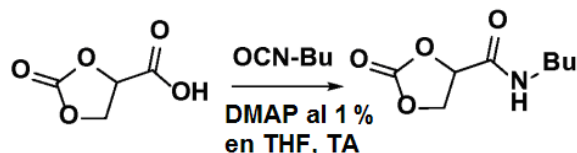


35

Se disolvió carbonato de glicerol (5,5 g, 0,042 mol) en 65 ml de acetona y se enfrió a 0 °C, y a continuación se añadieron sucesivamente H₂O (0,762 ml, 0,042 mol), NaBr (0,218 g, 0,002 mol) y TEMPO (0,066 g, 0,000423 mol) a la solución. Finalmente, se añadió lentamente ácido tricloroisocianúrico (20,27 g, 0,084 mol) durante 10 minutos. La mezcla se agitó durante 18 h a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla se trató con 25 ml de isopropanol y

se filtró a través de un embudo Buchner de vidrio sinterizado. El líquido filtrado se concentró al vacío y el residuo se trató con 50 ml de una solución saturada de NaHCO_3 . La fase acuosa se lavó con AcOEt (3 x 50 ml) y a continuación se acidificó con HCl 1 M hasta un pH de aproximadamente 1. El producto se extrajo con AcOEt (3 x 100 ml) y la fase orgánica se secó con MgSO_4 . Finalmente, el disolvente se evaporó para producir 3,23 g de ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico. El rendimiento fue un 58 %.

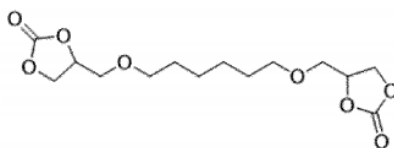
En la segunda etapa, se sintetizó (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)butilcarboxamida (CCA2) a partir de un derivado de ácido carboxílico preparado de acuerdo con el ejemplo 9 informado en el documento de solicitud de Patente WO 2013/092011 A1.



Se disolvió ácido 2-oxo-1,3-dioxolano-4-carboxílico (2,5 g, 0,019 mol) en THF anhidro (60 ml) en atmósfera de argón. A continuación, se añadieron isocianato de n-butilo (2,2 ml, 0,019 mol) y 4-dimetilaminopiridina (0,023 g, 0,00019 mol). La solución se agitó a temperatura ambiente durante 5 días. A continuación, se añadió dióxido de silicio y la mezcla se agitó durante 45 min. Después de filtración, el disolvente se evaporó y el producto crudo se recristalizó en ciclohexano, para dar 1,27 g de CCA2. El rendimiento fue un 36 %.

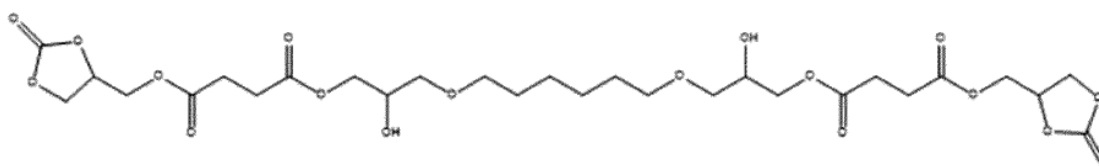
Preparación de resina de carbonato cíclico CCA3:

La resina de carbonato cíclico que tiene la siguiente fórmula se preparó de acuerdo con el documento de Patente EP 3098219 B1.

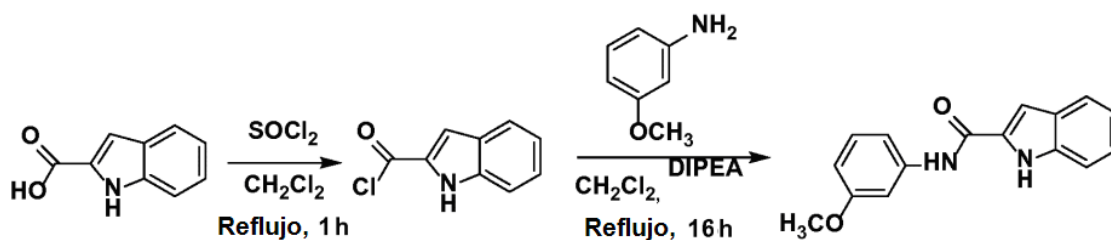


Preparación de resina de carbonato cíclico CCA4:

La resina de carbonato cíclico que tiene la siguiente fórmula se preparó de acuerdo con el documento de Patente EP 3401350 A1.



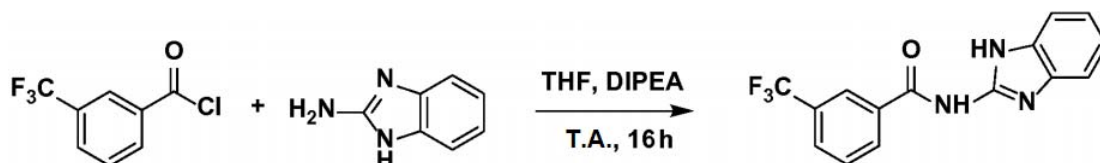
Preparación de derivado de amidoindol C3:



Una solución de ácido indol-2-carboxílico (0,483 g, 0,003 mol) y cloruro de tionilo (2,2 ml, 0,03 mol) en CH_2Cl_2 seco (10 ml) se calentó a reflujo durante 2 h en atmósfera de argón y a continuación se evaporó. El residuo se secó al vacío durante 30 min y se disolvió en CH_2Cl_2 seco (10 ml) y se añadió gota a gota una mezcla de *m*-anisidina (0,308 g, 0,0025 mol) y *N,N*-diisopropiletilamina (0,517 g, 0,004 mol) en CH_2Cl_2 seco (5 ml) en atmósfera de argón.

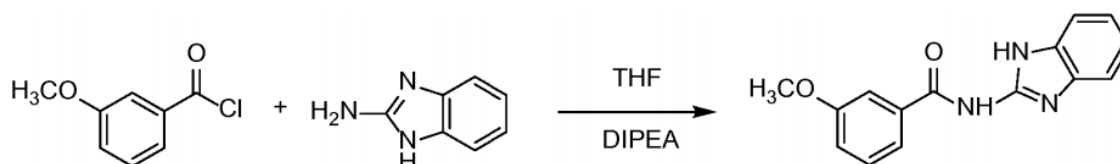
La solución se agitó a temperatura ambiente durante 20 min, y a continuación se calentó a reflujo durante 16 horas. Después de enfriar la mezcla a temperatura ambiente, se diluyó con CH₂Cl₂ (30 ml) y a continuación se lavó sucesivamente con NaHCO₃ saturado acuoso (3 x 10 ml), NH₄Cl saturado acuoso (2 x 10 ml), agua (2 x 10 ml) y solución salina saturada (20 ml). A continuación, la fase orgánica se secó sobre MgSO₄ y se evaporó. El producto crudo resultante se recrystalizó en CHCl₃, para dar C3 con un 27 % de rendimiento.

Preparación de derivado de benzimidazol C4:



Una solución de cloruro de 3-trifluorometilbenzoílo (0,498 ml, 0,0033 mol) en THF seco (5 ml) se añadió gota a gota a una solución de 2-aminobenzimidazol (0,399 g, 0,003 mol) y *N,N*-diisopropiletilamina (0,99 ml, 0,0057 mol) en THF seco (15 ml). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 16 h en atmósfera de argón y se evaporó. El residuo se disolvió en CH₂Cl₂ (35 ml) y la solución se lavó con NH₄Cl saturado (2 x 30 ml), NaHCO₃ saturado acuoso (2 x 15 ml), agua (2 x 15 ml) y solución salina saturada (15 ml), se secó sobre Na₂SO₄, y se evaporó. El producto precipitó en las fases acuosas con un rendimiento de un 25 %.

Preparación de derivado de benzimidazol C5:



Una solución de cloruro de 3-metoxibenzoílo (1,126 g, 0,0066 mol) en THF seco (10 ml) se añadió gota a gota a una solución de 2-aminobenzimidazol (0,800 g, 0,006 mol) y *N,N*-diisopropiletilamina (2 ml, 0,0114 mol) en THF seco (30 ml). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 16 h en atmósfera de argón y se evaporó. El residuo se disolvió en CH₂Cl₂ (70 ml) y la solución se lavó con NH₄Cl saturado (2 x 30 ml), NaHCO₃ saturado acuoso (2 x 30 ml), agua (2 x 30 ml) y solución salina saturada (1 x 30 ml), se secó sobre Na₂SO₄, y se evaporó. A continuación, la muestra resultante se recrystalizó en CHCl₃/MeOH.

Ejemplo 1: Reacción de PC y MCA usando catalizadores o sin catalizador

Se mezclaron cantidades equimolares de carbonato cíclico no activado PC (0,102 g, 0,001 mol) y *N*-metilciclohexamina (0,113 g, 0,001 mol) y un 5 % en moles de catalizador a temperatura ambiente y la reacción fue seguida de RMN ¹H. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Estudios cinéticos del sistema PC + MCA.

Tiempo (horas)	Conversión (%)					
	Sin catalizador	BCA	C4	C5	SQ	TBD
0,0*	0	1	2	1	0	8
3,0	0	14	14	19	9	10
5,0	3	24	24	27	15	12
24,0	16	54	49	45	40	24

* El tiempo cero corresponde a la primera vez, tal como 1 o 2 minutos después de mezclar todos los componentes.

Como se ha mostrado anteriormente, el efecto de los catalizadores BCA, C4, C5 y SQ fue más notable para tiempos de reacción cortos (5 horas) donde los catalizadores mencionados alcanzaron conversiones de un 10 % a un 20 %. En las mismas 5 horas, la reacción sin catalizador quedó prácticamente sin reaccionar. Además, para tiempos de reacción mayores (1 día), BCA, C4, C5 y SQ ayudaron a alcanzar conversiones de aproximadamente un 40 %.

Ejemplo 2: Reacción de carbonato cíclico de tipo éter y BA en disolvente usando catalizadores o sin catalizador

Se disolvió CCA3 (0,116 g, 0,0003 mol) en 0,5 ml de CDCl_3 . A continuación, se añadió un 5 % en moles del catalizador y se mezcló hasta que la mezcla fue homogénea (15-30 minutos). A continuación, se añadió BA (0,044 g, 0,0006 mol) a la mezcla y se agitó. Las reacciones se monitorizaron por RMN ^1H . La conversión de la reacción se calculó con respecto a formación de producto y consumo de la amina. Los resultados se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. Estudios cinéticos de sistema de resina de carbonato de tipo éter CCA3 + BA en CDCl_3

Tiempo (horas)	Conversión (%)						
	Sin catalizador	BCA	C3	C4	C5	SQ	TBD
0,0	6	20	2	16	5	6	4
3,0	17	49	39	55	37	58	35
5,0	28	61	47	61	57	64	44
24,0	62	78	71	79	78	77	71

Como puede observarse en la Tabla 2, todos los catalizadores de la invención aumentaron la conversión después de 3 y 5 horas de la reacción. Incluso a tiempo cero usando BCA y C4 (benzimidazoles con grupos electroattractores), la conversión fue mayor que la conversión alcanzada sin catalizador. Después de 1 día de reacción, todos los catalizadores alcanzaron conversiones mayores. Por el contrario, TBD consiguió una conversión inferior. En ese tiempo, todos los catalizadores estimularon de forma eficaz la reacción entre CCA3 y BA y alcanzaron mayores conversiones que la reacción de blanco.

Ejemplo 3: Reacción de carbonato cíclico de tipo éter y BA sin disolvente usando catalizadores o sin catalizador

Las reacciones entre resinas de ciclocarbonato de tipo éter y aminas se realizaron en volumen con o sin catalizador. La amina BA (0,044 g, 0,0006 mol) se mezcló con un 5 % en moles de catalizador hasta que la mezcla fue homogénea (1-2 min). A continuación, se añadió resina CCA3 (0,116 g, 0,0003 mol) a la mezcla y se agitó. Las reacciones se monitorizaron por RMN ^1H . La conversión de la reacción se calculó con respecto a la formación de producto y el consumo de amina, y los resultados se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3. Estudios cinéticos de resina de ciclocarbonato de tipo éter CCA3 + BA sin disolvente

Tiempo (horas)	Conversión (%)				
	BCA	C3	C4	SQ	TBD
0,0	58	51	65	62	53
1	76	80	83	81	77
3	84	88	85	87	82
5	87	87	89	86	84
24	93	90	92	90	88

En estas condiciones de reacción, el efecto catalítico se observó en gran medida en tiempos muy cortos, C4 y SQ fueron comparables a TBD sin las desventajas que representa el último para el proceso y el producto final. Además, BCA, C3 y C5 obtuvieron mayores conversiones que la reacción no catalizada. Por otra parte, después de una hora de reacción, todas las muestras alcanzaron conversiones de aproximadamente un 80 %, incluyendo la reacción de blanco.

Ejemplo 4: Reacción de resina de carbonato cíclico de tipo éter y BA con disolvente usando catalizador

Las reacciones entre resinas de ciclocarbonato de tipo éter y aminas se realizaron usando dos disolventes diferentes tales como acetato de etilo y cloroformo. Se pusieron CCA4 (0,218 g, 0,0003 mol), un 5 % en moles de catalizador y 0,5 ml de acetato de etilo en un vial y se agitaron hasta la dispersión completa del catalizador. A continuación, se añadió BA (0,044 g, 0,0006 mol). Las reacciones se monitorizaron por RMN ^1H . La conversión de la reacción se calculó con respecto a la formación de producto, y los resultados se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4. Estudios cinéticos de ciclocarbonato de tipo éster CCA4 + BA en EtOAc.

Tiempo (horas)	Conversión (%)				
	BCA	C3	C4	SQ	TBD
0,0	37	26	32	20	16
3	87	80	76	76	60
5	92	82	94	85	79
24	92	90	96	87	79

Como se muestra en la Tabla 4, todos los catalizadores obtuvieron conversiones mayores. Por otra parte, después de 5 horas de reacción, todas las muestras alcanzaron conversiones de aproximadamente un 80 %.

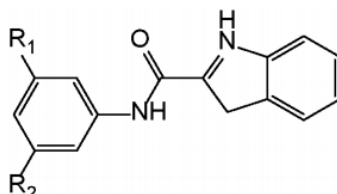
5

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir poliuretano no basado en isocianato, comprendiendo dicho método:

- 5 (1) proporcionar un componente de carbonato cíclico,
 (2) proporcionar un componente de amina seleccionado entre el grupo que consiste en una amina primaria, una amina secundaria, y combinación de las mismas, y
 (3) proporcionar un componente de catalizador único que realiza la reacción de apertura de anillo del
 10 componente de carbonato cíclico con el componente de amina, seleccionado entre el grupo que consiste en:

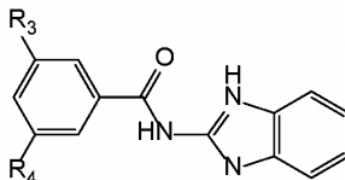
(a) un derivado de amidoindol representado por la Fórmula (I),



(I)

15 en donde R₁ y R₂ representan cada uno independientemente un hidrógeno, un halógeno, un grupo nitro, un grupo ciano, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo halo-alquilo C₁-C₆, un grupo hidroxil-alquilo C₁-C₆, un grupo ciclo-alquilo C₃-C₆, un grupo alquenilo C₂-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo halo-alcoxi C₁-C₆, un grupo éster, un grupo carbonilo, un grupo alcoxycarbonilo C₁-C₆, un grupo ariloxycarbonilo, un grupo alquilsulfinilo C₁-C₆, un grupo arilsulfinilo, un grupo alquilsulfonilo C₁-C₆, un grupo arilsulfonilo, o un grupo sulfamoilo,
 20

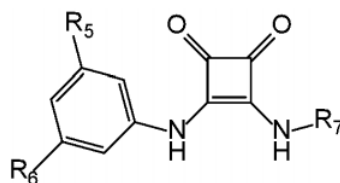
(b) un derivado de benzimidazol representado por la Fórmula (II),



(II)

25 en donde R₃ y R₄ representan cada uno independientemente un hidrógeno, un halógeno, un grupo nitro, un grupo ciano, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo halo-alquilo C₁-C₆, un grupo hidroxil-alquilo C₁-C₆, un grupo ciclo-alquilo C₃-C₆, un grupo alquenilo C₂-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo halo-alcoxi C₁-C₆, un grupo éster, un grupo carbonilo, un grupo alcoxycarbonilo C₁-C₆, un grupo ariloxycarbonilo, un grupo alquilsulfinilo C₁-C₆, un grupo arilsulfinilo, un grupo alquilsulfonilo C₁-C₆, un grupo arilsulfonilo, o un grupo sulfamoilo, y
 30

(c) un derivado de escuaramida representado por la Fórmula (III),



(III)

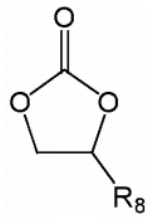
35 en donde

R₅ y R₆ representan cada uno independientemente un hidrógeno, un halógeno, un grupo nitro, un grupo ciano, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo halo-alquilo C₁-C₆, un grupo hidroxil-alquilo C₁-C₆, un grupo ciclo-alquilo C₃-C₆, un grupo alquenilo C₂-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo halo-alcoxi C₁-C₆, un grupo éster, un grupo carbonilo, un grupo alcoxycarbonilo C₁-C₆, un grupo ariloxycarbonilo, un grupo alquilsulfinilo C₁-C₆, un grupo arilsulfinilo, un grupo alquilsulfonilo C₁-C₆, un grupo arilsulfonilo, o un grupo sulfamoilo,
 40

C₆, un grupo éster, un grupo carbonilo, un grupo alcocarbonilo C₁-C₆, un grupo ariloxicarbonilo, un grupo alquilsulfinilo C₁-C₆, un grupo arilsulfinilo, un grupo alquilsulfonilo C₁-C₆, un grupo arilsulfonilo, o un grupo sulfamoilo, y

5 R₇ representa un grupo ciclo-alquilo C₃-C₆, un fenilo, un naftilo, o un heteroarilo de 5-10 miembros que consiste en átomos de carbono y 1-3 heteroátomos seleccionados entre N, O, y S, opcionalmente sustituido con un halógeno, un grupo nitro, un grupo ciano, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo halo-alquilo C₁-C₆, un grupo hidroxi-alquilo C₁-C₆, un grupo ciclo-alquilo C₃-C₆, un grupo alqueno C₂-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo halo-alcoxi C₁-C₆, un fenilo, un naftilo, o un heteroarilo de 5-10 miembros que consiste en átomos de carbono y 1-3 heteroátomos seleccionados entre N, O, y S.

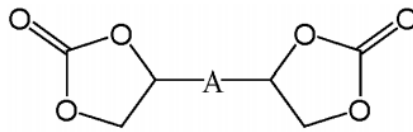
10 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el componente de carbonato cíclico es un carbonato cíclico de cinco miembros representado por la Fórmula (IV) o (V)



(IV)

15 en donde R₈ representa un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo halo-alquilo C₁-C₆, un grupo hidroxi-alquilo C₁-C₆, un grupo alqueno C₂-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo halo-alcoxi C₁-C₆, un grupo éter, un grupo poliéter, un grupo éster, un grupo poliéster, un grupo amida, un grupo poliamida, un grupo uretano, un grupo poliuretano, un grupo urea, un grupo poliurea, un grupo acetal, o un grupo poliacetal,

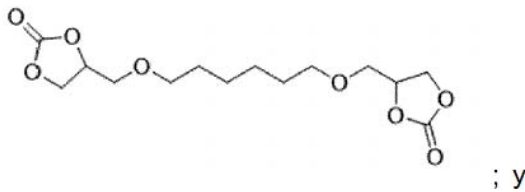
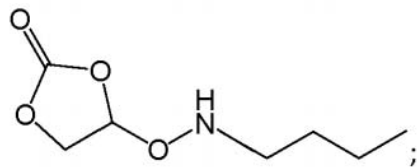
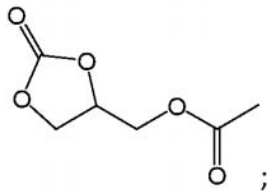
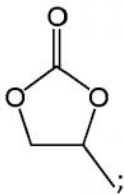
20



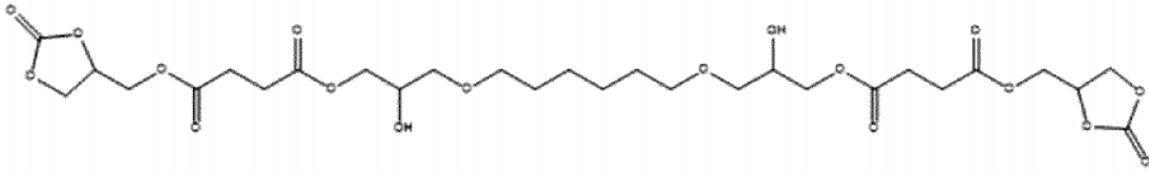
(V)

25 en donde A es un grupo orgánico, que contiene al menos un grupo funcional seleccionado entre un grupo éter, un grupo poliéter, un grupo éster, un grupo poliéster, un grupo amida, un grupo poliamida, un grupo uretano, un grupo poliuretano, un grupo urea, un grupo poliurea, un grupo acetal, y un grupo poliacetal.

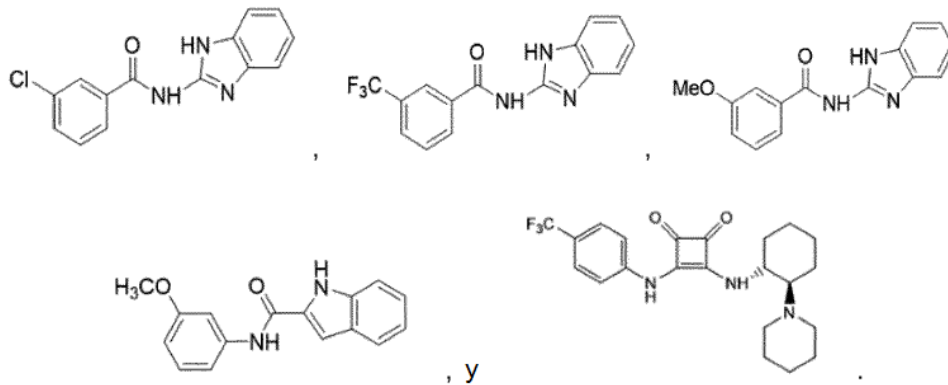
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el componente de carbonato cíclico se selecciona entre los siguientes compuestos:



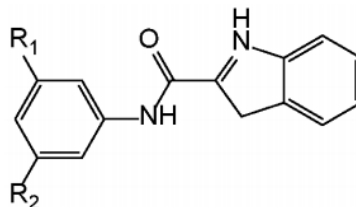
; y



4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la amina se selecciona entre mono y dipropilamina, mono y dibutilamina, mono y dicitclohexilamina, etilmetilamina, morfolina, metilciclohexilamina, *N,N*-dialquiletilendiaminas, *N,N,N*-trialquiletilendiamina, *N,N*-dialquilpropanodiaminas, y *N,N,N*-trialquilpentanodiamina.
5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el componente de catalizador único se selecciona entre los siguientes compuestos:



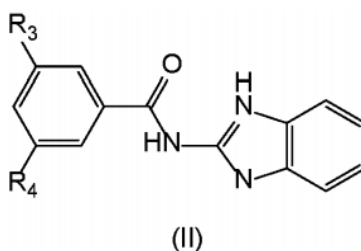
6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la reacción de apertura de anillo se realiza a una temperatura de 0 °C a 80 °C, y preferentemente de 5 °C a 50 °C, y más preferentemente de 20 °C a 35 °C.
7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el componente de catalizador único está presente en una cantidad de un 1 a un 15 % en moles, preferentemente de un 5 a un 10 % en moles, basado en el número de moles del componente de carbonato cíclico, componente.
8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la proporción en peso del componente de carbonato cíclico y el componente de amina es 2:1 a 1:2, y preferentemente 1:1 a 1:1,5.
9. Uso de un derivado de amidoindol, un derivado de benzimidazol o un derivado de escuaramida como componente de catalizador único para formar un polímero de poliuretano no basado en isocianato usando un componente de carbonato cíclico y un componente de amina, en el que, el derivado de amidoindol está representado por la Fórmula (I),



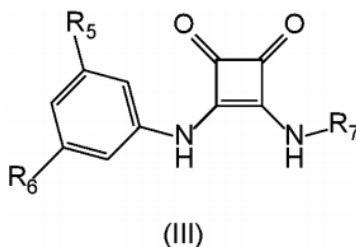
(I)

- en donde R₁ y R₂ representan cada uno independientemente un hidrógeno, un halógeno, un grupo nitro, un grupo ciano, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo halo-alquilo C₁-C₆, un grupo hidroxialquilo C₁-C₆, un grupo ciclo-alquilo C₃-C₆, un grupo alqueno C₂-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo halo-alcoxi C₁-C₆, un grupo éster, un grupo carbonilo, un grupo alcoxycarbonilo C₁-C₆, un grupo ariloxycarbonilo, un grupo alquilsulfinilo C₁-C₆, un grupo arilsulfinilo, un grupo alquilsulfonilo C₁-C₆, un grupo arilsulfonilo, o un grupo sulfamoilo,

el derivado de benzimidazol está representado por la Fórmula (II),



- 5 en donde R₃ y R₄ representan cada uno independientemente un hidrógeno, un halógeno, un grupo nitro, un grupo ciano, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo halo-alquilo C₁-C₆, un grupo hidroxialquilo C₁-C₆, un grupo ciclo-alquilo C₃-C₆, un grupo alqueno C₂-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo halo-alcoxi C₁-C₆, un grupo éster, un grupo carbonilo, un grupo alcoxycarbonilo C₁-C₆, un grupo ariloxycarbonilo, un grupo alquilsulfinilo C₁-C₆, un grupo arilsulfinilo, un grupo alquilsulfonilo C₁-C₆, un grupo arilsulfonilo, o un grupo sulfamoilo, y
- 10 el derivado de escuaramida está representado por la Fórmula (III),



en donde

- 15 R₅ y R₆ representan cada uno independientemente un hidrógeno, un halógeno, un grupo nitro, un grupo ciano, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo halo-alquilo C₁-C₆, un grupo hidroxialquilo C₁-C₆, un grupo ciclo-alquilo C₃-C₆, un grupo alqueno C₂-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo halo-alcoxi C₁-C₆, un grupo éster, un grupo carbonilo, un grupo alcoxycarbonilo C₁-C₆, un grupo ariloxycarbonilo, un grupo alquilsulfinilo C₁-C₆, un grupo arilsulfinilo, un grupo alquilsulfonilo C₁-C₆, un grupo arilsulfonilo, o un grupo sulfamoilo, y
- 20 R₇ representa un grupo ciclo-alquilo C₃-C₆, un fenilo, un naftilo, o un heteroarilo de 5-10 miembros que consiste en átomos de carbono y 1-3 heteroátomos seleccionados entre N, O, y S, opcionalmente sustituido con un halógeno, un grupo nitro, un grupo ciano, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo C₁-C₆, un grupo halo-alquilo C₁-C₆, un grupo hidroxialquilo C₁-C₆, un grupo ciclo-alquilo C₃-C₆, un grupo alqueno C₂-C₆, un grupo alcoxi C₁-C₆, un grupo halo-alcoxi C₁-C₆, o un grupo ciclo-alquilo C₃-C₆, un fenilo, un naftilo, o un heteroarilo de 5-10 miembros que consiste en átomos de carbono y 1-3 heteroátomos seleccionados entre N, O, y S.
- 25