

432.94/



**CONCEDIDA**

nº 432.941 13 OCT. 1976

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía, a  
favor de:

ROHM AND HAAS COMPANY

una corporación organizada bajo las leyes  
del estado de Delaware, domiciliada en  
Independence Mall West, Filadelfia, U.S.A.,  
relativa a:

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPUES-  
TOS OXA, INCLUYENDO OXAZOLIDINAS Y OXACI-  
NAS"

=====

Inventor: William David Emmons

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. nº  
425.007 de fecha 14 diciembre 1973.



Int. Cl. C08G

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Esta invención se refiere a nuevas hidroxi(polialquilencarboniloxi)alquilen-oxazolidinas y -oxacinas, a su reacción con isocianatos alifáticos o aromáticos polifuncionales y a composiciones curables y recubrimientos producidos a partir de las mismas. - - - - -

10. De manera general, los isocianatos reaccionan rápida y eficazmente con compuestos activos de hidrógeno a temperatura ambiente y por ello estos dos componentes sólo pueden mezclarse usualmente entre sí en el momento y en el lugar en el que se desea la reacción. En los intentos anteriores de preparar composiciones "en un solo envase", en las cuales los materiales reaccionantes se envasan conjuntamente antes del uso y luego se activan, se han empleado derivados relativamente no reactivos de isocianatos que regeneran el isocianato libre con el calentamiento. En estas composiciones se incluyen también frecuentemente varios catalizadores para facilitar la regeneración del isocianato. Sin embargo, el proceso de calentamiento tiene varias desventajas, especialmente cuando la poliurea o el poliuretano deben utilizarse como recubrimiento. Por ejemplo, el tamaño del artículo a recubrir o la naturaleza del material del que está constituido el artículo pueden impedir el calenta-

15.

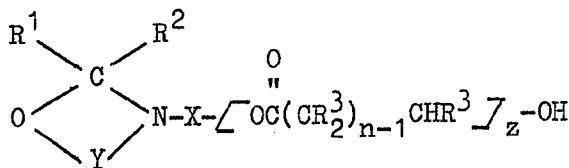
20.



miento a la temperatura necesaria para que tenga lugar la polimerización. Así, es extremadamente deseable tener composiciones de formación de polímeros que sean estables durante el almacenaje y que puedan curarse en ausencia de calentamiento intensivo y sin la adición específica de otros materiales. Además, serían ventajosos poliurea o poliuretano que formaran composiciones con mejores tiempos de curado. -

Los inventores han hallado ahora que ciertas composiciones que comprenden una hidroxipolialquilencarboniloxi)alquilen-oxazolidina u -oxacina y un isocianato alifático o aromático polifuncional tienen un equilibrio sobresaliente de velocidad de curado con respecto a su estabilidad y se curarán en presencia de agua, tal como la humedad atmosférica, para proporcionar materiales poliméricos resistentes mecánica y químicamente. - - - - -

Según la invención se proveen hidroxipolialquilencarboniloxi)alquilen-oxazolidinas u -oxacinas (I, infra) de la fórmula general: - - - - -



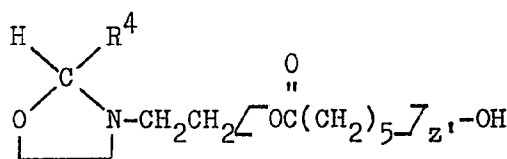
I

en la cual R<sup>1</sup> es hidrógeno, arilo mononuclear, por ejemplo fenilo, aralquilo, por ejemplo bencilo o alquilo, por ejem-



- plu alquilo de 1-12 átomos de carbono tal como metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo y dodecilo; R<sup>2</sup> es hidrógeno o alquilo, por ejemplo alquilo inferior de 1-4 átomos de carbono, tal como metilo, etilo, n-propilo y n-butilo; ó R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> están unidos conjuntamente con el átomo de carbono al que están fijados para formar cicloalquilo de 5-6 átomos de carbono, tal como ciclopentilo o ciclohexilo; R<sup>3</sup> es hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alcoxi o arilo mononuclear; Y es alquileno inferior no sustituido o sustituido, tal como etileno o propileno, en el que los substituyentes pueden ser uno o más radicales elegidos de entre alquilo, por ejemplo alquilo de 1-12 átomos de carbono, arilo de 6-10 átomos de carbono, aralquilo o alcanilo de 7-12 átomos de carbono.
5. Los radicales R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> pueden estar además sustituidos con halógeno, alcoxi con C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxilo, amino o nitro; X es alquileno con C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, sustituido o no sustituido, en el que el substituyente puede ser uno o más radicales alquilo, por ejemplo alquilo inferior de 1-6 átomos de carbono; n es un entero de por lo menos 4, por ejemplo 4-6; y z es un entero de 1-50. - - - - -
- 10.
- 15.
- 20.

En una realización preferida de la invención se provee una hidroxipolipentilencarboniloetiloxazolidina de la siguiente fórmula general: - - - - -



Ia



en la cual  $R^4$  es hidrógeno o alquilo con  $C_1-C_4$  y  $z'$  es un entero de 5-20. - - - - -

Puede utilizarse en las composiciones de la presente invención una gran variedad de isocianatos polifuncionales, esto es isocianatos que tengan por lo menos dos grupos -NCO, y substancialmente cualquier isocianato que tenga dos o más grupos -NCO que reaccionarán con una oxazolidina u oxacina en presencia de humedad. Los isocianatos que se utilizan en las composiciones de la invención son bien conocidos en la técnica. - - - - -

Son ejemplos de los poliisocianatos que pueden utilizarse en las composiciones de la invención los diisocianatos alifáticos tales como un diisocianato derivado de una diamina que tiene 36 átomos de carbono (DDI - General Mills, Inc.), 1,6-hexametilendiisocianato, 1,8-octametilendiisocianato, 1,12-dodecametilendiisocianato, 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato y alquilendiisocianatos similares, 3,3'-diisocianatodipropiléter, 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato, ciclopentilen-1,3-diisocianato, ciclohexilen-1,4-diisocianato, metil-2,6-diisocianatocaproato e isocianatos relacionados, bis(2-isocianatoetil) fumarato, 4-metil-1,3-diisocianatociclohexano, trans-vinilendiisocianato e isocianatos no saturados similares, 4,4'-metililen-bis(isocianatociclohexano) e isocianatos relacionados, metandiisocianato-N,N',N''-tris(6-isocianatohexamtilen)biuret e isocianatos relacionados, bis(2-isocianatoetil)carbonato y diisocianatos carbonato similares, así como otros



- isocianatos conocidos derivados de poliaminas alifáticas, isocianatos aromáticos tales como diisocianatos de toluileno, diisocianatos de xilileno, diisocianato de dianisidina, 4,4'-difenilmetandiisocianato, 1-etoxi-2,4-diisocianatobenceno, 1-cloro-2,4-diisocianatobenceno, tris(4-isocianatofenil)metano, naftalendiisocianatos, fluorendiisocianatos, 4,4'-bifenildiisocianato, fenilendiisocianatos, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenildiisocianato, p-isocianatobencilisocianato, tetracloro-1,3-fenilendiisocianato e isocianatos relacionados, 2,4,6-tribromo-1,3-fenilendiisocianato, bis(2-isocianatoetil)benzeno, polímeros vinílicos que contienen metacrilato de isocianatoetilo como monómero o comonómero, prepolímeros de poliisocianatos con compuestos polihidroxilo o poliamino, tales como prepolímeros de 3-isocianatometil-3,3,5-trimetilciclohexilisocianato, toluilendiisocianato, metandiisocianato, 4,4'-metileno-bis(ciclohexilisocianato), 2-isocianatoetil-6-isocianatocaproato, 2-isocianatoetil-2-isocianatopropionato con polioles poliéster, polioles poliéster.
- Los isocianatos preferidos de esta invención incluyen
- N,N',N''-tris(6-isocianatohexametileno)biuret; 4,4'-metileno-bis(ciclohexilisocianato) y diisocianato alifático derivado de una diamina que tiene 36 átomos de carbono, metileno-bis(4-fenilisocianato); toluendiisocianato, 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato, 2-isocianatoetil-6-isocianatocaproato ó 2-isocianatoetil-2-isocianatopropionato y diisocianato de isofoforona. - - - - -

La preparación de los prepolímeros de isocianato útiles en las composiciones de esta invención es bien cono-



- cida en la técnica. La preparación de estos prepolímeros implica la reacción del poliéster terminado en hidroxí con un diisocianato o poliisocianato, utilizando un exceso del isocianato para proporcionar un producto prepolimérico terminado en isocianato. Una descripción de las técnicas para la preparación de los prepolímeros se halla en J.H. Saunders y K.C. Frisch, Polyurethanes: Chemistry and Technology, parte II, Interscience (New York, 1964), especialmente en las páginas 8 a 49. - - - - -
- 5.
10. Otros isocianatos polifuncionales útiles en las composiciones de la invención se revelan en las patentes norteamericanas Nos. 3.162.664, 3.427.346, 3.275.679, 3.352.830, 2.729.666, 2.768.154, 3.267.122, 3.281.378, 3.124.605 y 2.718.516. - - - - -
15. En una realización de la invención pueden proveer se composiciones de recubrimiento hidrocürables que comprenden una hidroxí(polialquilencarboniloxi)alquilén-oxazolidina u -oxacina de la fórmula general I, como se ha definido anteriormente, y un isocianato polifuncional. - - - - -
20. Una realización preferida de la invención proporciona composiciones hidrocürables de recubrimiento que comprenden una hidroxí(polipentilencarboniloxi)etiloxazolidina de la fórmula general Ia, como se ha definido anteriormente, y un isocianato elegido de entre N,N',N''-tris(6-isocianato-hexametilen)biuret; 4,4'-metilén-bis(ciclohexilisocianato),
25. un diisocianato derivado de una diamina que tiene 36 átomos



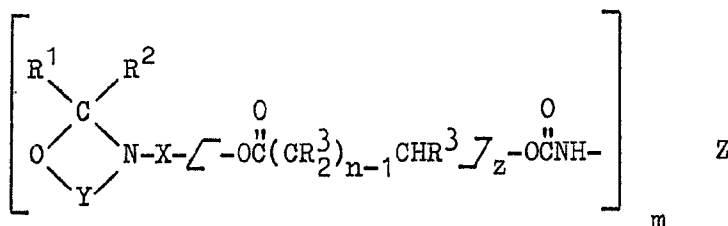


do anteriormente, m es un entero igual a la valencia de Z y Z es un residuo orgánico polivalente de isocianato derivado de un isocianato conocido (cuando el isocianato es un diisocianato, m es 2). El polímero (III, supra) es un polímero hidrocuroable. - - - - -

5.

En el ejemplo anterior, cuando la relación molar del diisocianato (II, infra) respecto a la oxazolidina u oxacina se reduce a 0,5:1 o menos, puede prepararse una polioxazolidina o polioxacina acoplada de cadena extendida (IV, infra) que es un prepolímero de isocianato. La siguiente fórmula ilustra este producto: - - - - -

10.



IV

en la cual R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, X, Y, Z, n, m y z son como se han definido anteriormente. El polímero IV (supra) es un poliéster uretano estable que puede mezclarse adicionalmente con otros di- ó poliisocianatos para formar composiciones hidrocuroables. - - - - -

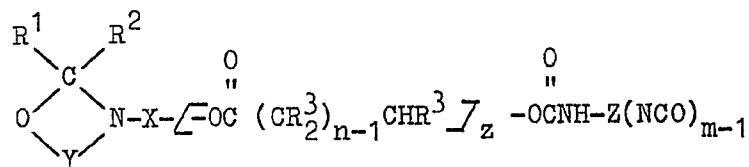
15.

En general, la reacción de un isocianato polifuncional de la fórmula Z(NCO)<sub>m</sub> con una oxazolidina u oxacina de la fórmula general I, en relaciones molares iguales o superiores de 1:1, respectivamente, puede proporcionar un pro

20.



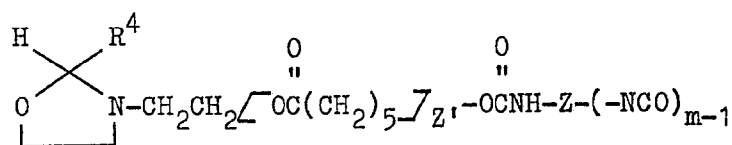
ducto que tenga la fórmula general: - - - - -



en la cual  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , X, Y, n, z, m y Z son como se han de finido anteriormente. - - - - -

Cuando la oxazolidina tiene la fórmula general

5. Ia, la reacción bajo estas condiciones con un isocianato polifuncional de la fórmula general  $Z(\text{NCO})_m$  puede proporcionar un producto que tenga la fórmula general: - - - - -

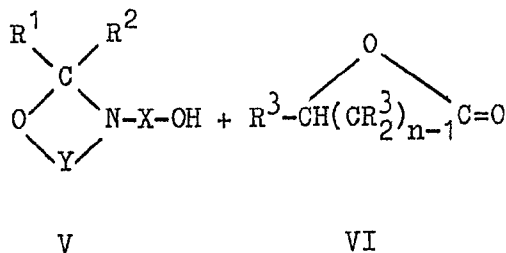


en la cual  $R^4$ ,  $Z'$ , Z y m son como se han definido anteriormente. - - - - -

10. La hidroxipolialquilencarboniloxialquileno-oxazolidina u -oxacina (I, supra) se prepara por tratamiento de una hidroxialquileno-oxazolidina u -oxacina (V, supra) con una lactona (VI, infra) que tenga por lo menos cinco átomos de carbono, en presencia de un catalizador de transesterificación a una temperatura del orden de unos 0° a 200°C, durante un período de tiempo de unas 1 a unas 24 horas. La si
- 15.



guiente ecuación ilustra este proceso: - - - - -



en las cuales R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, X, Y y n son como se han definido anteriormente. Empleando un gran exceso molar de la lactona (VI), por ejemplo de por lo menos 5 moles de lactona por mol de la hidroxialquilen-oxazolidina u -oxacina (V), se asegura una reacción completa de la hidroxialquilen-oxazolidina u -oxacina (V). - - - - -

Los catalizadores que pueden emplearse incluyen los compuestos organometálicos, los metales, los hidruros metálicos, los alcóxidos metálicos y las aminas. Los catalizadores preferidos son alcóxidos metálicos, tales como metóxido sódico, titanato de tetrapropilo, alcóxidos de tetraalquilamonio, tales como etóxido de tetraetilamonio, y óxidos de alquilestaño, ésteres y alcóxidos tales como óxido de dibutilestaño, dimetóxido de dibutilestaño y diacetato o dilaurato de dibutilestaño. - - - - -

La preparación de las hidroxialquilen-oxazolidinas y -oxacinas (V, supra) se revela en la patente norteamericana N<sup>o</sup> 3.743.626. - - - - -



- Los ejemplos de las lactonas que pueden emplearse incluyen, por ejemplo, beta-propiolactona, delta-valerolactona, épsilon-caprolactona, lactona de ácido 7-hidroxiheptanoico, lactona de ácido 8-hidroxi octanoico, lactona de ácido 12-hidroxidodecanoico, lactona de ácido 13-hidroxitridecanoico, lactona de ácido 14-hidroxitetradecanoico, lactona de ácido 15-hidroxipentadecanoico, lactona de ácido 16-hidroxihexadecanoico, lactona de ácido 17-hidroxihexadecanoico; las alfa, alfa-dialquil-beta-propiolactonas, por ejemplo
5. alfa, alfa-dimetil-beta-propiolactona, alfa, alfa-dietil-beta-propiolactona, alfa, alfa-dipropil-beta-propiolactona; las
10. delta-valerolactonas, en las cuales el grupo alquilo contiene 1-12 átomos de carbono, tales como isopropilo, butilo, hexilo, decilo ó dodecilo; dialquil-delta-valerolactonas en
15. las cuales los grupos alquilo contienen 1-12 átomos de carbono y están substituidos en los mismos o diferentes átomos de carbono del anillo; las monoalquil-, dialquil- ó trialquil-épsilon-caprolactonas, en las cuales el grupo alquilo contiene 1-12 átomos de carbono, las monoalcoxi- y dialcoxi-delta-valerolactonas y las épsilon-caprolactonas, por
20. ejemplo las monometoxi-, monoetoxi-, monoisopropoxi-, dimetoxi-, dietoxi- y dibutoxi-delta-valerolactonas, épsilon-caprolactonas. Otros ésteres cíclicos ilustrativos incluyen
25. 3-etil-2-ceto-1,4-dioxano, gamma-(1-isopropil-4-metilciclohexil)-épsilon-caprolactona, 3-bromo-2,3,4,4-tetrahidrobenzoxepin-2-ona, lactona de ácido 2-(2'-hidroxifenil)-benceno-carboxílico, lactona de ácido 10-hidroxiundecanoico, 2,5,6,7-tetrahidrobenzoxepin-2-ona, 9-oxabicyclo-5,2,2-undecan-8-



- ona, lactona de ácido 4-oxa-14-hidroxitetradecanoico, alfa, alfa-bis(clorometil)-propiolactona, 1,4-dioxano-2-ona, 3-n-propil-2-ceto-1,4-dioxano y 3-(2-etilhexil)-2-ceto-1,4-dioxano. Las subclases ilustrativas de los ésteres cíclicos que son adecuados en el procedimiento de la invención incluyen las lactonas y oxalactonas no substituidas que contienen de 6 a 18 átomos de carbono en el anillo lactona, preferentemente delta-valerolactona, épsilon-caprolactona y cetodioxanos; las lactonas y oxalactonas mono- y polialquilsustituidas que contienen de 6 a 8 átomos en el anillo lactona, preferentemente las delta-valerolactonas mono- y polialquilo inferior, épsilon-caprolactonas y sus oxalactonas correspondientes, en las cuales los grupos alquilo contienen de 1 a 4 átomos de carbono; las lactonas y oxilactonas mono- y polialcoxi substituidas que contienen de 6 a 8 átomos en el anillo lactona, preferentemente las delta-valerolactonas mono- y polialcoxi inferior, épsilon-caprolactonas y sus correspondientes oxalactonas en las cuales el grupo alcoxi contiene de 1 a 4 átomos de carbono. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
20. Las delta-valerolactonas, épsilon-caprolactonas, zeta-enantolactonas y las lactonas de mayor número de miembros, no substituidas o substituidas, por ejemplo delta-valerolactonas mono- y polialquilsustituidas, delta-valerolactonas mono- y polialcoxisustituidas, delta-valerolactonas mono- y policicloalquilsustituidas, delta-valerolactonas arilsustituidas, delta-valerolactonas mono- y polihaloalquilsustituidas, épsilon-caprolactonas mono- y polialquilsustituidas, épsilon-caprolactonas mono- y polialcoxi-
- 25.

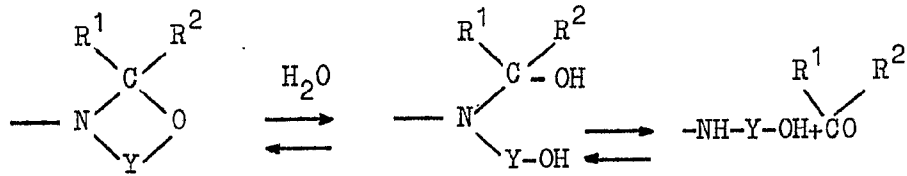


- substituidas, épsilon-caprolactonas arilsubstituidas, épsilon-caprolactonas mono- y polihalquilsustituidas, zeta-enantolactonas mono- y polialquilsustituidas y otras varias lactonas descritas anteriormente, pueden prepararse haciendo reaccionar la correspondiente cetona cíclica con una disolución anhidra que comprende ácido peracético y acetona. Es deseable añadir la disolución de ácido peracético a un exceso de la cetona, por ejemplo con una relación molar de 5 a 1 de cetona respecto a ácido peracético, en una caldera que se mantiene a reflujo. La presión puede ajustarse de modo que se proporcione una temperatura en la caldera de unos 70°C. La acetona, el subproducto de ácido acético y pequeñas cantidades de cetona pueden eliminarse continuamente durante el período de adición. Subsiguientemente, la lactona producto puede recuperarse de la caldera por técnicas convencionales, tales como destilación. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.

- La reacción entre las oxazolidinas u oxacinas (I, supra) y el componente poliisocianato es iniciada por el agua, por ejemplo por la humedad atmosférica. Es en general suficiente una cantidad en trazas de humedad atmosférica para iniciar la reacción de polimerización y curar la composición. Si se desea, puede añadirse agua, por ejemplo distinta de la atmosférica, a las composiciones para determinar el curado pero ello no es necesario. Se supone que los materiales poliméricos formados a partir de las composiciones de la invención resultan de la rápida hidrólisis de la oxazolidina que abre el anillo oxazolidina en uno de los enlaces con el átomo de oxígeno. La siguiente secuencia de
- 20.
- 25.



reacción ilustra el supuesto esquema de la hidrólisis: - -



5. El aminoalcohol producido tiene puntos de hidrógeno activo que reaccionan rápidamente con un isocianato. El isocianato puede reaccionar ya sea con el grupo amino o con el grupo hidroxilo pero se considera que lo hace más rápidamente con el grupo amino. - - - - -

10. Dado que el isocianato es polifuncional y que la oxazolidina u oxacina reacciona en presencia de agua como compuesto polifuncional, su reacción, como se ha descrito anteriormente, producirá un material altamente polimérico. Desde luego, un compuesto que tenga más de un grupo oxazolidina u oxacina reaccionará como material polifuncional incluso si el isocianato y la oxazolidina u oxacina se hallan presentes en proporciones tales que provoquen una reacción primaria durante el curado con sólo la funcionalidad amina.

15. Si bien la reacción de hidrocurado, esto es la hidrólisis, y la polimerización consiguiente tendrán lugar normalmente de forma rápida a temperaturas ambiente, las temperaturas elevadas pueden facilitar, bajo ciertas condiciones, la

20. reacción y el curado. - - - - -

La reacción de hidrocurado puede realizarse con o



5. sin catalizador. Bajo ciertas condiciones, puede emplearse ventajosamente un catalizador ácido, tal como ácido p-toluen sulfónico, octoato de dibutilestaño, cloruro de zinc o cloruro de hidrógeno. El catalizador ácido se hallará en general presente en una cantidad de 0,001% a 10% en peso basado en el peso de la oxazolidina u oxacina y, preferentemente, de 1% a 5% en peso. - - - - -

10. Las composiciones de la invención no necesitan contener disolvente pero, si se desea, puede añadirse a la composición un disolvente inerte o relativamente inerte ya sea en el momento de la formulación original o en el momento del uso. La velocidad de la hidrólisis de la oxazolidina u oxacina y la subsiguiente reacción con isocianato puede ser influenciada por la presencia de un disolvente. Los disolventes que son adecuados para el uso en las composiciones de la invención deben estar substancialmente libres de átomos de hidrógeno activo, tal como se determina por el método de Zerewitinoff descrito en Kohler et al., J. Am. Chem. Soc., 40, 2181-8 (1927), y deben ser substancialmente anhidros. Se hallan incluidos entre los disolventes que pueden utilizarse el tolueno, xileno, hidrocarburos alifáticos líquidos, isopropiléter, acetato de etilo, acetato de beta-etoxietilo y metiletilcetona, así como mezclas de tales disolventes. También pueden incluirse en las composiciones de la invención pigmentos, tintes, cargas, antioxidantes, antiodorantes, estabilizantes, agentes de control de la fluencia u otros ingredientes opcionales. - - - - -

15.

20.

25.



Las composiciones de la invención pueden utilizarse en la formación de películas, fibras, pinturas, lacas, barnices, solados sin costura, calafateados, como recubrimientos, impregnantes, adhesivos para substratos naturales y sintéticos, tales como papel, textiles, madera, plástico, metal o cuero, y también como aglomerantes para géneros no tejidos. Para preparar recubrimientos y películas, las composiciones de la invención pueden aplicarse con o sin disolvente por colado permanentemente o amoviblemente sobre un substrato adecuado tal como madera, metal, plástico, papel o cuero. - - - - -

Las composiciones de la invención pueden proporcionar una combinación mejorada de mayor vida en envase y de mayor velocidad de curado con respecto a las combinaciones que contienen compuestos que tienen grupos amina libres.

Varias realizaciones de las composiciones de la invención y de los materiales poliméricos formados a partir de las mismas presentan cierto número de propiedades deseables y ventajosas. Algunas de las composiciones pueden encurrarse estancamente en un solo envase de modo que si se excluye la humedad no tenga lugar, durante el almacenaje, espesamiento o gelificación indeseables. Incluso las composiciones que no sean extremadamente estables en las formulaciones de un solo envase ofrecen mejor estabilidad que los sistemas convencionales de uretano en dos envases. Dado que la exposición a la humedad atmosférica determinará el curado, no tienen que mezclarse materiales adicionales con estas



- composiciones en el momento del uso, facilitando así en gran manera su manipulación. Además, cuando no se incorpora disolvente en las composiciones, son materiales de recubrimiento que tienen un contenido de sólidos extremadamente alto. Cuando se utilizan algunas de las composiciones para la impregnación de cuero, proporcionan mejoras importantes contra el agrietado respecto a los sistemas conocidos de uretano. - - - - -

- La invención se ejemplifica por medio de los siguientes ejemplos específicos en los cuales las partes lo son en peso a menos que se especifique de otra forma. - - - -

EJEMPLO 1 - 3- $\overline{\text{hidroxi}}$ (polipentilencarboniloxi)etil $\overline{\text{oxazolidina}}$  (PM 1240)

- A un matraz, equipado para la agitación, la adición, el calentamiento, el reflujo y el control automático de temperatura, se le añade hidroxietiloxazolidina (HEOX, 1,5 mol, 175,5 g), épsilon-caprolactona (3,0 mol, 342,0 g) y óxido de dibutilestaño ( $\text{Bu}_2\text{SnO}$ , 0,75% respecto al poliéster, 7,73 g). La carga del matraz se calienta a 100°C y se mantiene a esta temperatura mientras se añade épsilon-caprolactona (4,5 mol, 513,0 g) durante un período de 60 minutos. Acabada la adición, la carga se mantiene a 100°C durante 4 horas para acabar la reacción. La 3- $\overline{\text{hidroxi}}$ (polipentilencarboniloxi)etil $\overline{\text{oxazolidina}}$  producto (PM 1240) es fluida mientras está caliente pero, al enfriarse, forma un sólido ceroso (0,130 meq./g de ácido; 1,38 meq./g de amina; pesos molecula



res GPC  $M_p$  1240,  $M_n$  770,  $M_p/M_n$  1,62; peso molecular calculado 687; peso equivalente para la reacción con isocianato 229 g/eq). - - - - -

5. EJEMPLO 2 - Composición hidrocurable de 3- $\overline{\text{hidroxi}}$ (polipentilencarboniloxi)etil $\overline{\text{oxazolidina}}$  (PM 1240) y DDI

Se disuelve 3- $\overline{\text{hidroxi}}$ (polipentilencarboniloxi)etil $\overline{\text{oxazolidina}}$  (PM 1240) (0,01 eq., 2,29 g) en xileno (5,3 g) y se añade un diisocianato derivado de una diamina de 36 átomos de carbono (DDI) (0,01 eq., 3,00 g). Después de mezclar, se cuele una película húmeda de 10 milésimas de pulgada (aprox., 0,25 mm) sobre una placa de vidrio y se deja curar a temperatura ambiente (la pegajosidad desaparece en 60 minutos; película transparente; hinchamiento ligero por acetato de 2-etoxietilacetato; dureza de lápiz <6B). - - - - -

10.

15. EJEMPLO 3 - Composición hidrocurable de 3- $\overline{\text{hidroxi}}$ (polipentilencarboniloxi)etil $\overline{\text{oxazolidina}}$  y N,N',N''-tris(6-isocianatohexametilen)biuret

Se disuelve 3- $\overline{\text{hidroxi}}$ (polipentilencarboniloxi)etil $\overline{\text{oxazolidina}}$ , de peso molecular 1240, (0,01 eq., 2,29 g), en xileno (3,6 g) y se añade N,N',N''-tris(6-isocianatohexametilen)biuret (0,01 eq., 2,50 g). Después de mezclar se cuele una película húmeda de 10 milésimas de pulgada (aprox., 0,25 mm) sobre una placa de vidrio y se deja curar a temperatura ambiente (la pegajosidad desaparece en 10 minutos; película transparente; hinchamiento muy ligero por 2-etoxietilacetato; dureza de lápiz H). - - - - -

20.

25.



EJEMPLO 4 - Composición hidrocurable de 3- $\sqrt{\text{hidroxi}}(\text{polipentilencarboniloxi})\text{etil}/\text{oxazolidina}$  y 4,4'-metilen-bis(ciclohexilisocianato)

- Se disuelve 3- $\sqrt{\text{hidroxi}}(\text{polipentilencarboniloxi})\text{etil}/$   
 5. oxazolidina (0,01 eq., 2,29 g) en xileno (3,6 g) y se añade  
 4,4'-metilen-bis(ciclohexilisocianato) (0,01 eq., 1,31 g).  
 Después de mezclar se cuele una película húmeda de 10 milé-  
 simas de pulgada (aprox., 0,25 mm) sobre una placa de vidrio  
 y se deja curar a temperatura ambiente (la pegajosidad desa-  
 10. parece en 60 minutos; película transparente; hinchamiento  
 muy ligero por 2-etoxietilacetato; dureza de lápiz F). - - -

EJEMPLO 5 - Composición de 3- $\sqrt{\text{hidroxi}}(\text{polipentilencarbonilo-}$   
 $\text{xi})\text{etil}/\text{oxazolidina}$  y 4,4'-metilen-bis(ciclohe-  
 xilisocianato)

15. Se calienta una mezcla de 3- $\sqrt{\text{hidroxi}}(\text{polipentilen-}$   
 carboniloxi)etil/ $\text{oxazolidina}$  (0,64 mol, 443,0 g) a 80°C y en  
 tonces se añade 4,4'-metilen-bis(ciclohexilisocianato) (0,32  
 mol, 83,8 g). La mezcla sufre exotermia a 113°C y se deja  
 enfriar con agitación a 100°C durante un período de 30 minu-  
 20. tos. A temperatura ambiente este producto de bisoxazolidina  
 acoplada con isocianato forma un sólido ceroso (peso molecu-  
 lar calculado 1636, 409 g/eq. para la reacción con isociana-  
 to). El producto se mezcla con xileno y varios di- y poliiso-  
 25. cianatos para producir recubrimientos que se curan con la  
 humedad. - - - - -

EJEMPLO 6 - 3- $\sqrt{\text{hidroxi}}(\text{polipentilencarboniloxi})\text{etil}/\text{oxazolidi}$   
 $\text{na}$  y DDI

Una mezcla de 3- $\sqrt{\text{hidroxi}}(\text{polipentilencarboniloxi})$



5. etiloxazolidina (1,50 mol, 1030,5 g) se calienta a 80°C y se añade DDI (0,75 mol, 450 g). La mezcla sufre exotermia a 98°C y se deja enfriar con agitación a 80°C durante 30 minutos. A temperatura ambiente este producto de bisoxazolidina acoplada con isocianato forma un sólido ceroso (peso molecular calculado 1976, 494 g/eq. para la reacción con isocianatos). - - - - -

10. EJEMPLO 7 - Composición hidrocurable de la bisoxazolidina del Ejemplo 6 y N,N',N''-tris(6-isocianatohexametileno)biuret

15. El producto del Ejemplo 6 (0,01 eq., 4,94 g) se disuelve en xileno (7,5 g) y se añade N,N',N''-tris(6-isocianatohexametilen)biuret (0,01 eq., 2,50 g). Después de mezclar se cuele una película húmeda de 10 milésimas de pulgada (aprox., 0,25 mm) sobre una placa de vidrio y se deja curar a temperatura ambiente (la pegajosidad desaparece en 15 minutos; película transparente; hinchamiento ligero en 2-etoxiacetato). - - - - -

20. EJEMPLO 8 - 3-hidroxi(polipentilencarboniloxi)etiloxazolidina (PM 1590)

25. A un matraz, equipado para la agitación, la adición, el calentamiento, el reflujo y el control automático de temperatura, se le añade HEOX (0,4 mol, 46,8 g), épsilon-caprolactona (3,2 mol, 364,8 g) y Bu<sub>2</sub>SnO (1,0% respecto al poliéster, 4,14 g). La mezcla se calienta a 100°C y se mantiene a esta temperatura durante 260 minutos mientras reacciona la épsilon-caprolactona. El producto es fluido mientras está caliente pero al enfriarse forma un sólido ceroso



(0,091 meq./g de ácido; 0,936 meq./g de amina; peso molecular GPC  $M_p$  1590,  $M_n$  980,  $M_p/M_n = 1,62$ ; peso molecular calculado 1030; peso equivalente para la reacción con isocianato 343 g). - - - - -

5. EJEMPLO 9 - Composición hidrocurable de 3- $\sqrt{h}$ hidroxi(polipentilencarboniloxi)etil/oxazolidina (PM 1590) y DDI

Se disuelve 3- $\sqrt{h}$ hidroxi(polipentilencarboniloxi)etil/oxazolidina (PM 1590) (0,01 eq. 3,43 g) en xileno (6,4 g) y se añade DDI (0,01 eq. 3,00 g). Después de mezclar, se cuele una película de 10 milésimas de pulgada (aprox., 0,25 mm) sobre una placa de vidrio y se deja curar a temperatura ambiente (la pegajosidad desaparece en 60 minutos; película turbida; hinchamiento ligero por 2-etoxietilacetato; dureza de lápiz < 6B). - - - - -

15. EJEMPLO 10 - Composición hidrocurable de 3- $\sqrt{h}$ hidroxi(polipentilencarboniloxi)etil/oxazolidina (PM 1590) y N,N',N''-tris(6-isocianatohexameten)biuret

Se disuelve 3- $\sqrt{h}$ hidroxi(polipentilencarboniloxi)etil/oxazolidina (PM 1590) (0,01 eq., 3,43 g) en xileno (5,0 g) y se añade N,N',N''-tris(6-isocianatohexameten)biuret (0,01 eq. 2,50 g). Después de mezclar se cuele una película húmeda de 10 milésimas de pulgada (aprox., 0,25 mm) sobre una placa de vidrio y se deja curar a temperatura ambiente (la pegajosidad desaparece en 10 minutos; película transparente; hinchamiento muy ligero por 2-etoxietilacetato; dureza de lápiz F). - - - - -



EJEMPLO 11 - Composición hidrocurable de 3- $\sqrt{\text{hidroxi}}(\text{polipentilencarboniloxi})\text{etil}/\text{oxazolidina}$  (PM 1590) y 4,4'-metilen-bis(ciclohexilisocianato)

- Se disuelve 3- $\sqrt{\text{hidroxi}}(\text{polipentilencarboniloxi})$
5.  $\text{etil}/\text{oxazolidina}$  (PM 1590) (0,01 eq. 3,43 g) en xileno (4,7 g) y se añade 4,4'-metilen-bis(ciclohexilisocianato) (0,01 eq.; 1,31 g). Después de mezclar se cuele una película húmeda sobre una placa de vidrio y se deja curar a temperatura ambiente (la pegajosidad desaparece en 120 minutos; película
10. transparente; hinchamiento muy ligero por 2-etoxietilacetato; dureza de lápiz 3B). - - - - -

EJEMPLO 12 - Composición hidrocurable de 3- $\sqrt{\text{hidroxi}}(\text{polipentilencarboniloxi})\text{etil}/\text{oxazolidina}$  (PM 1590) y toluendiisocianato

15. Se disuelve 3- $\sqrt{\text{hidroxi}}(\text{polipentilencarboniloxi})$   $\text{etil}/\text{oxazolidina}$  (PM 1590) (0,01 eq.; 3,43 g) en xileno (4,4 g) y se añade toluendiisocianato (0,01 eq., 0,9 g). Después de mezclar, se cuele una película húmeda de 10 milésimas de pulgada (0,25 mm) sobre una placa de vidrio y se deja curar
20. a temperatura ambiente (la pegajosidad desaparece en 60 minutos; película transparente; ligero hinchamiento por 2-etoxietilacetato). - - - - -

EJEMPLO 13 - 3- $\sqrt{\text{hidroxi}}(\text{polipentilencarboniloxi})\text{etil}/\text{oxazolidina}$  (PM 1257)

25. A un matraz, equipado para la agitación, la adición, el calentamiento, el reflujo y el control automático de temperatura, se le añade HEOX (0,09 mol, 105,3 g), épsi-



- lon-caprolactona (1,8 mol, 205,2 g) y  $Bu_2SnO$  (0,75% respecto al poliéster, 8,49 g). El matraz se calienta a 100°C y se mantiene a esta temperatura mientras se añade más épsilon-caprolactona (7,2 mol, 820,8 g) en un período de 60 minutos.
5. La carga se mantiene a 100°C durante 6 horas para acabar la reacción. La 3- $\overline{h}$ idroxi(polipentilencarboniloxi)etil $\overline{7}$ oxazolidina producto es fluida mientras está caliente pero al enfriarse forma un sólido ceroso (peso molecular calculado 1257, peso equivalente para la reacción con isocianato 419 g/eq.). - - - - -
- 10.

EJEMPLO 14 - Bisoxazolidina de 3- $\overline{h}$ idroxi(polipentilencarboniloxi)etil $\overline{7}$ oxazolidina y 4,4'-metilen-bis(ciclohexilisocianato)

- La bisoxazolidina de 3- $\overline{h}$ idroxi(polipentilencarboniloxi)etil $\overline{7}$ oxazolidina (0,42 mol, 531,9 g) se calienta a 80°C. Se añade entonces 4,4'-metilen-bis(ciclohexilisocianato) (0,21 mol, 55,0 g). La mezcla sufre exotermia a 101°C y se mantiene durante 30 minutos para acabar la reacción. A temperatura ambiente, el producto es un sólido ceroso (peso molecular calculado 2776, 694 g/eq. para la reacción con isocianatos). - - - - -
- 15.
- 20.

EJEMPLO 15 - 3- $\overline{h}$ idroxi(polipentilencarboniloxi)etil $\overline{7}$ oxazolidina (PM 2570)

- A un matraz, equipado para la agitación, la adición, el calentamiento, el reflujo y el control automático de temperatura, se le añade HEOX (0,60 mol, 70,2 g), épsilon-caprolactona (1,2 mol, 136,8 g) y  $Bu_2SnO$  (0,75% del to-
- 25.



- tal de poliéster, 8,22 g). La carga del matraz se calienta a 100°C y se mantiene a esta temperatura mientras se añade más épsilon-caprolactona (7,8 mol, 889,2 g) en un período de 60 minutos. Después de acabada la adición, la carga se mantiene a 100°C durante 6 horas para acabar la reacción. El producto es fluido mientras está caliente pero, al enfriarse, forma un sólido ceroso (0,09 meq./g de ácido, 0,523 meq./g de amina, pesos moleculares GPC;  $M_p$  2570;  $M_n$  1690;  $M_p/M_n = 1,52$ ; peso molecular calculado 1827. Equivalencia para la reacción con isocianato 609 g/eq.). - - - - -
- 5.
- 10.

EJEMPLO 16 - Composición hidrocurable de 3- $\overline{h}$ idroxi(polipentilencarboniloxi)etil $\overline{o}$ xazolidina y DDI

- Se disuelve 3- $\overline{h}$ idroxi(polipentilencarboniloxi)etil $\overline{o}$ xazolidina (0,01 eq., 6,09 g) en xileno (9,0 g) y se añade DDI (0,01 eq., 3,00 g). Después de mezclar, se cuele una película húmeda de 10 milésimas de pulgada (aprox., 0,25 mm) sobre una placa de vidrio y se deja curar a temperatura ambiente (la pegajosidad desaparece en 90 minutos; película turbida; hinchamiento moderado en 2-etoxietilacetato, con algún levantamiento respecto al vidrio; dureza de lápiz < 6B). - - - - -
- 15.
- 20.

EJEMPLO 17 - Composición hidrocurable de 3- $\overline{h}$ idroxi(polipentilencarboniloxi)etil $\overline{o}$ xazolidina y N,N',N''-tris(6-isocianatohexametilen)biuret

- Se disuelve bisoxazolidina de 3- $\overline{h}$ idroxi(polipentilencarboniloxi)etil $\overline{o}$ xazolidina (0,01 eq., 6,09 g) en xileno (8,6 g) y se añade N,N',N''-tris(6-isocianatohexametilen)biuret
- 25.



- ret (0,01 eq., 2,50 g). Después de mezclar, se cuela una película húmeda de 10 milésimas de pulgada (aprox., 0,25 mm) sobre una placa de vidrio y se deja curar a temperatura ambiente (la pegajosidad desaparece en 15 minutos; película transparente; el hinchamiento en 2-etoxietilacetato es muy ligero; dureza de lápiz < 6B). - - - - -
- 5.

EJEMPLO 18 - Composición hidrocurable de 3- $\overline{\text{hidroxi}}$ (polipentilencarboniloxi)etil $\overline{\text{oxazolidina}}$  y toluendiisocianato

10. Se disuelve 3- $\overline{\text{hidroxi}}$ (polipentilencarboniloxi)etil $\overline{\text{oxazolidina}}$  (0,01 eq., 6,09 g) en xileno (7,0 g) y se añade toluendiisocianato (0,01 eq., 0,9 g). Después de mezclar se cuela una película húmeda de 10 milésimas de pulgada (aprox., 0,25 mm) sobre una placa de vidrio y se deja curar a temperatura ambiente (la pegajosidad desaparece en 60 minutos; película turbida; hinchamiento ligero en 2-etoxietilacetato). - - - - -
- 15.

EJEMPLO 19 - 3- $\overline{\text{hidroxi}}$ (polipentilencarboniloxi)etil $\overline{\text{oxazolidina}}$  y 4,4'-metilen-bis(ciclohexilisocianato)

20. Se calienta a 80°C 3- $\overline{\text{hidroxi}}$ (polipentilencarboniloxi)etil $\overline{\text{oxazolidina}}$  (0,28 mol, 515,4 g) y se añade 4,4'-metilen-bis(ciclohexilisocianato) (0,14 mol, 36,7 g). La mezcla sufre exotermia a 92°C y se mantiene a 95-100°C durante 30 minutos para acabar la reacción. A temperatura ambiente, este producto de bisoxazolidina acoplada con isocianato forma un sólido ceroso (peso molecular calculado 3916, 979 g/eq. para la reacción con isocianato). El producto se mezcla con
- 25.



xileno y varios di- y poliisocianatos para producir recubrimientos que curan con la humedad. - - - - -

EJEMPLO 20 - 3- $\overline{\text{hidroxi}}$ -(polipentilencarboniloxi)etil $\overline{7}$ -2-isopropiloxazolidina (PM-730)

5. A un matraz, equipado para la agitación, la adición, el calentamiento, el reflujo y el control automático de temperatura se le añade 2-isopropil-1-hidroxietiloxazolidina (IPOX, como disolución al 82,3% en xileno, 1,50 mol, 289,8 g) y  $\text{Bu}_2\text{SnO}$  (0,25% respecto a todo el poliéster,
10. 2,73 g). El matraz se calienta a 125°C y se añade  $\epsilon$ -caprolactona (7,5 mol, 855,0 g) durante un período de 60 minutos. Cuando la adición está acabada, la carga se mantiene a 125°C durante 2 horas para acabar la reacción. El producto,
15. 3- $\overline{\text{hidroxi}}$ -2-(polipentilencarboniloxi)etil $\overline{7}$ -2-isopropiloxazolidina (PM 730) es fluido mientras está caliente pero con el enfriamiento a temperatura ambiente forma un sólido ceroso (peso molecular calculado 730, sólidos 95,2%, peso equivalente como se suministra para la reacción con isocianato 255 g/eq.). - - - - -

20. EJEMPLO 21 - Composición hidrocurable de 3- $\overline{\text{hidroxi}}$ (polipentilencarboniloxi)etil $\overline{7}$ -2-isopropiloxazolidina y  $\text{N,N',N''}$ -tris(6-isocianatohexametilen)biuret

25. Se disuelve 3- $\overline{\text{hidroxi}}$ -2-(polipentilencarboniloxi)etil $\overline{7}$ -2-isopropiloxazolidina (0,01 eq., 2,55 g) en xileno (5,1 g) y se añade  $\text{N,N',N''}$ -tris(6-isocianatohexametilen)biuret (0,01 eq., 2,50 g). Después de mezclar, se cuele una película húmeda de 10 milésimas de pulgada (aprox., 0,25 mm)



sobre una placa de vidrio y se deja curar a temperatura ambiente (la pegajosidad desaparece en 60 minutos; película transparente; hinchamiento muy ligero por 2-etoxietilacetato; dureza de lápiz F). - - - - -

5. EJEMPLO 22 - Composición hidrocurable de 3- $\sqrt{\text{hidroxi}}$ (polipentilencarboniloxi)etil $\sqrt{\text{-2-isopropiloxazolidina}}$  (PM-730) y 4,4'-metilen-bis(ciclohexilisocianato)

- Se disuelve 3- $\sqrt{\text{hidroxi}}$ (polipentilencarboniloxi) etil $\sqrt{\text{-2-isopropiloxazolidina}}$  (PM-730) (0,01 eq., 2,55 g) en xileno (3,9 g) y se añade 4,4'-metilen-bis(ciclohexilisocianato) (0,01 eq., 1,31 g). Después de mezclar, se cuele una película húmeda de 10 milésimas de pulgada (aprox., 0,25 mm) sobre una placa de vidrio y se deja curar a temperatura ambiente (la pegajosidad desaparece en 120 minutos; película transparente; hinchamiento ligero con 2-etoxietilacetato; dureza de lápiz F). - - - - -
- 10.
- 15.

20. EJEMPLO 23 - Bisoxazolidina de 3- $\sqrt{\text{hidroxi}}$ (polipentilencarboniloxi)etil $\sqrt{\text{-2-isopropiloxazolidina}}$  (PM-730) y 4,4'-metilen-bis(ciclohexilisocianato)

- Se calienta a 100°C 3- $\sqrt{\text{hidroxi}}$ (polipentilencarboniloxi)etil $\sqrt{\text{-2-isopropiloxazolidina}}$  (PM-730) (0,716 mol, 547,5 g) y entonces se añade 4,4'-metilen-bis(ciclohexilisocianato) (0,358 mol, 93,8 g). La mezcla sufre exotermia a 127°C y se deja enfriar, con agitación, a 100°C, durante 30 minutos. A temperatura ambiente, este producto de bisoxazolidina acoplada con isocianato es un sólido ceroso (peso molecular calculado 1720, sólidos 96,0%; eq./peso tal como se
- 25.



suministra para la reacción con isocianatos 448 g/eq.). El producto se mezcla con xileno y varios di- y poliisocianatos para producir recubrimientos y adhesivos que curan con la humedad. - - - - -

5. EJEMPLO 24 - Bisoxazolidina de 3- $\sqrt{h}$ hidroxi(polipentilencarboniloxi)etil $\sqrt{7}$ -2-isopropiloxazolidina (PM 730) y N,N',N''-tris(6-isocianatohexametilen)biuret

- Se calienta a 80°C 3- $\sqrt{h}$ hidroxi(polipentilencarboniloxi)etil $\sqrt{7}$ -2-isopropiloxazolidina (PM-730) (0,75 mol, 573,8 g) y entonces se añade N,N',N''-tris(6-isocianatohexametilen)biuret (0,25 mol, 188,0 g). La mezcla sufre exotermia a 103°C y se mantiene a 100°C con agitación durante 30 minutos. A temperatura ambiente, este poliéster de bisoxazolidina acoplada con isocianato forma lentamente un sólido ceroso (peso molecular calculado 1834, sólidos 90,3%, peso equivalente tal como se suministra para la reacción con isocianato 508 g/eq.). El producto se mezcla con xileno y varios di- y poliisocianatos para producir recubrimientos que curan con la humedad. - - - - -
- 10.
- 15.

20. EJEMPLO 25 - 3- $\sqrt{h}$ hidroxi(polipentilencarboniloxi)etil $\sqrt{7}$ -2-isopropiloxazolidina (PM 1072)

- A un matraz, equipado para la agitación, la adición, el calentamiento, el reflujo y el control automático de temperatura, se le añade IPOX (0,40 mol, 78,1 g), épsilon-caprolactona (3,2 mol, 364,8 g) y Bu<sub>2</sub>SnO (1% respecto al poliéster, 4,14 g). La mezcla se calienta a 100°C y se mantiene a esta temperatura durante 8 horas. El producto es
- 25.



fluido mientras está caliente pero, al enfriarse, forma un sólido ceroso (peso molecular calculado 1072, sólidos 96,7%, peso equivalente como se suministra para la reacción con isocianatos 369 g/eq.). - - - - -

5. EJEMPLO 26 - Composición hidrocurable de 3- $\sqrt{\text{hidroxi}}(\text{polipentilencarboniloxi})\text{etil}$ -2-isopropiloxazolidina y DDI

Se disuelve 3- $\sqrt{\text{hidroxi}}-2-(\text{polipentilencarboniloxi})\text{etil}$ -2-isopropiloxazolidina (0,01 eq., 3,69 g) en xileno (6,7 g) y se añade DDI (0,01 eq., 3,00). Después de mezclar se cuele una película húmeda de 10 milésimas de pulgada (aprox., 0,25 mm) sobre una placa de vidrio y se deja curar a temperatura ambiente (la pegajosidad desaparece en 240 minutos; película transparente; hinchamiento moderado por 2-etoxietilacetato; dureza de lápiz < 6B). - - - - -

15. EJEMPLO 27 - Composición hidrocurable de 3- $\sqrt{\text{hidroxi}}(\text{polipentilencarboniloxi})\text{etil}$ -2-isopropiloxazolidina (PM 1072) y N,N',N''-tris(6-isocianatohexametileno)biuret

20. Se disuelve 3- $\sqrt{\text{hidroxi}}(\text{polipentilencarboniloxi})\text{etil}$ -2-isopropiloxazolidina (PM 1072) (0,01 eq., 3,69 g) en xileno (6,2 g) y se añade N,N',N''-tris(6-isocianatohexametileno)biuret (0,01 eq., 2,50 g). Después de mezclar, se cuele una película húmeda de 10 milésimas de pulgada (aprox., 0,25 mm) sobre una placa de vidrio y se deja curar a temperatura ambiente (la pegajosidad desaparece en 30 minutos; película transparente; hinchamiento muy ligero por 2-etoxietilacetato; dureza de lápiz F). - - - - -



EJEMPLO 28 - 3- $\sqrt{h}$ hidroxi(polipentilencarboniloxi)etil $\sqrt{7}$ -2-isopropiloxazolidina (PM 1072) y 4,4'-metilen-bis(ciclohexilisocianato)

5. Se disuelve 3- $\sqrt{h}$ hidroxi(polipentilencarboniloxi)etil $\sqrt{7}$ -2-isopropiloxazolidina (PM 1072) (0,01 eq., 3,69 g) en xileno (5,0 g) y se añade 4,4'-metilen-bis(ciclohexilisocianato) (0,01 eq., 1,31 g). Después de mezclar, se cuele una película húmeda de 10 milésimas de pulgada (aprox., 0,25 mm) sobre una placa de vidrio y se deja curar a temperatura ambiente (la pegajosidad desaparece en 120 minutos; película transparente; hinchamiento ligero con 2-etoxietilacetato; dureza de lápiz F). - - - - -
- 10.

15. EJEMPLO 29 - Composición hidrocurable de 3- $\sqrt{h}$ hidroxi(polipentilencarboniloxi)etil $\sqrt{7}$ -2-isopropiloxazolidina (PM 1072) y toluendiisocianato

20. Se disuelve 3- $\sqrt{h}$ hidroxi(polipentilencarboniloxi)etil $\sqrt{7}$ -2-isopropiloxazolidina (PM 1072) (0,01 eq., 3,69 g) en xileno (4,6 g) y se añade toluendiisocianato (0,01 eq., 0,9 g). Después de mezclar, se cuele una película húmeda de 10 milésimas de pulgada (aprox., 0,25 mm) sobre una placa de vidrio y se deja curar a temperatura ambiente (la pegajosidad desaparece en 30 minutos; película transparente; hinchamiento ligero con 2-etoxietilacetato). - - - - -

25. EJEMPLO 30 - Bisoxazolidina de 3- $\sqrt{h}$ hidroxi(polipentilencarboniloxi)etil $\sqrt{7}$ -2-isopropiloxazolidina (PM 1300)

A un matraz, equipado para la agitación, la adición, el calentamiento, el reflujo y el control automático de tem-



- peratura, se le añade IPOX (0,8 mol, 154,6 g) y  $\text{Bu}_2\text{SnO}$  (0,25% respecto al poliéster, 26,0 g). El matraz se calienta a 125°C y se añade épsilon-caprolactona (8,0 mol, 9,12 g) durante un período de 60 minutos. Cuando la adición está acabada, la carga se mantiene a 125°C durante 10 minutos más para asegurar una reacción completa. El producto es un sólido ceroso (peso molecular calculado 1300, sólidos 97,2%, peso equivalente como se suministra para la reacción con isocianato 445 g/eq.). El producto se mezcla con xileno y varios di- y poliisocianatos para producir recubrimientos que curan con la humedad. - - - - -

EJEMPLO 31 - Bisoxazolidina de 3-hidroxi(polipentilencarboniloxi)etil-2-isopropiloxazolidina (PM 730) y 4,4'-metilen-bis(ciclohexilisocianato)

15. Se calienta a 98°C 3-hidroxi-2-(polipentilencarboniloxi)etil-2-isopropiloxazolidina (PM 730) (0,374 mol, 499,2 g) y entonces se añade 4,4'-metilen-bis(ciclohexilisocianato) (0,187 mol, 49,0 g). La mezcla sufre exotermia a 117°C y se deja enfriar con agitación a 100°C en un período de 30 minutos. A temperatura ambiente este producto de bisoxazolidina acoplada con isocianato es un sólido ceroso (peso molecular calculado 2860, sólidos 97,5%, peso eq. como se suministra para la reacción con isocianatos 733 g/eq.). El producto se mezcla con xileno y varios di- y poliisocianatos para producir recubrimientos que curan con la humedad. - - - -

EJEMPLO 32 - 3-hidroxi(polipentilencarboniloxi)etil-2-isopropiloxazolidina (PM 1860)

A un matraz, equipado para la agitación, la adi-



ción, el calentamiento, el reflujo y el control automático de temperatura se le añade IPOX (0,578 mol, 112,8 g) y  $Bu_2SnO$  (0,2% respecto al poliéster, 2,75 g). El matraz se calienta a 125°C y se añade épsilon-caprolactona (8,67 mol, 988,4 g) durante un período de 90 minutos. Acabada la alimentación la carga se mantiene a 125°C durante 60 minutos para acabar la reacción. El producto es sólido (peso molecular calculado 1860, sólidos 98,1%, peso equivalente tal como se suministra para la reacción con isocianato 635 g/eq.). -

10. EJEMPLO 33 - Bisoxazolidina de 3- $\overline{h}$ idroxi(polipentilencarboniloxi)etil $\overline{7}$ -2-isopropiloxazolidina (PM 1860) y 4,4'-metilen-bis(ciclohexilisocianato)

Se calienta 3- $\overline{h}$ idroxi(polipentilencarboniloxi)etil $\overline{7}$ -2-isopropiloxazolidina (PM 1860) (0,28 mol, 534,0 g) a 100°C y entonces se añade 4,4'-metilen-bis(ciclohexilisocianato) (0,14 mol, 36,7 g). La mezcla sufre exotermia a 112°C y se deja enfriar con agitación a 100°C durante 30 minutos. A temperatura ambiente este producto de bisoxazolidina acoplada con isocianato es un sólido ceroso (peso molecular calculado 4000, sólidos 98,2%, peso equivalente 1018 g/eq.). El producto se mezcla con xileno y varios di- y poliisocianatos para producir recubrimientos que curan con la humedad.

20. EJEMPLO 34 - 3- $\overline{h}$ idroxi(polibutilencarboniloxi)etil $\overline{7}$ -2-isopropiloxazolidina (PM 3945)

25. A un matraz, equipado para la agitación, la adición, el calentamiento, el reflujo y el control automático de temperatura, se le añade IPOX (0,20 mol, 39,6 g) y  $Bu_2SnO$



- (0,25% respecto al poliéster, 0,92 g). El matraz se calienta a 125°C y se añade una disolución de épsilon-caprolactona (2,6 mol, 296,4 g) y valerolactona (0,4 mol, 40,0 g) durante un período de 60 minutos. Acabada la alimentación, la carga
5. se mantiene a 125°C durante 90 minutos para acabar la reacción. El matraz se enfría a 100°C y entonces se añade 4,4'-metilen-bis(ciclohexilisocianato) (0,10 mol, 26,2 g). La reacción sufre exotermia a 113°C y se deja enfriar con agitación a 100°C durante 30 minutos. A temperatura ambiente este
10. producto de bisoxazolidina acoplada con isocianato es un sólido ceroso (peso molecular calculado 3945, sólidos 98,3%, peso equivalente como se suministra para la reacción con isocianatos 1005 g/eq.). El producto se mezcla con xileno y varios di- y poliisocianatos para producir recubrimientos que
15. curan con la humedad. - - - - -

EJEMPLO 35 - Composición hidrocurable de 3- $\sqrt{\text{hidroxi}}(\text{polipentilencarboniloxi})\text{propil}/\text{tetrahidro-1,3-oxacina y N,N',N''-tris-(6-isocianatohexametilen)biuret}$

20. Etapa A - 3-(gamma-hidroxi)propil tetrahidro-1,3-oxacina

- A un reactor de vidrio, provisto de agitador, termómetro y condensador ajustado con trampa de agua, se le
- añade di-(3-hidroxi)propil)amina (3,0 mol, 399 g) y tolueno (500 g). Se pesa paraformaldehído (3,15 mol, pureza del 90%,
25. 105 g) y se añade aproximadamente 1/3 a la disolución de amina. La mezcla resultante se agita y se calienta a 90°C mientras se añade lentamente el paraformaldehído restante



- en unos 70 minutos. La reacción se calienta a reflujo y se separa el agua. Después de 4 horas, se saca un total de 63 ml de agua. Se saca tolueno a presión reducida. El residuo se destila a alto vacío para proporcionar 3-(gamma-hidroxi-propil)tetrahidro-1,3-oxacina. - - - - -
- 5.

Etapa B - Composición hidrocurable de 3- $\sqrt{\text{hidroxi}}$ (polipentilencarboniloxi)propil/ $\sqrt{\text{tetrahi}}$ dro-1,3-oxacina y N,N',N''-tris-(6-isocianatohexameten)biuret

10. A un matraz equipado para la agitación, la adición, el calentamiento, el reflujo y el control automático de temperatura se le añaden 3-(hidroxipropil)tetrahidro-1,3-oxacina (0,9 mol, 130,5 g), épsilon-caprolactona (1,8 mol, 205,2 g) y  $\text{Bu}_2\text{SnO}$  (0,75% respecto al poliéster, 8,6 g). El
15. matraz cargado se calienta a 100°C y se mantiene a esta temperatura mientras se añade épsilon-caprolactona (7,2 mol, 820,8 g) durante un período de 60 minutos. Acabada la alimentación, la carga se calienta a 100°C durante 6 horas para acabar la reacción. La 3- $\sqrt{\text{hidroxi}}$ (polipentilencarboniloxi)
20. propil/ $\sqrt{\text{tetrahi}}$ dro-1,3-oxacina producto es fluida mientras está caliente pero al enfriarse forma un sólido ceroso (peso molecular calculado 1285, peso equivalente para la reacción con isocianato 426 g/eq.). El producto (0,5 mol) se mezcla con xileno para producir un recubrimiento que cura con la hu-
25. medad. - - - - -

EJEMPLO 36 - Bisoxacina de 3- $\sqrt{\text{hidroxi}}$ (polipentilencarboniloxi)propil/ $\sqrt{\text{tetrahi}}$ dro-1,3-oxacina

Se funde 3- $\sqrt{\text{hidroxi}}$ (polipentilencarboniloxi)pro-



politetrahydro-1,3-oxacina (0,42 mol, 539,7 g) y se calienta a 80°C y se añade 4,4'-metilen-bis(ciclohexilisocianato) (0,21 mol, 55,0 g). La mezcla sufre exotermia a 101°C y se mantiene a 100°C durante 30 minutos para acabar la reacción.

5. A temperatura ambiente esta bis(tetrahydro-1,3-oxacina) acoplada con isocianato es un sólido ceroso (peso molecular calculado 2832, 708 g/eq. para la reacción con isocianato). El producto se mezcla con varios di- y poliisocianatos para producir recubrimientos que curan con la humedad. - - - - -
10. Por tratamiento de una 2-(R<sup>2</sup>)hidroxietiloxazolidina (1 mol) con épsilon-caprolactona ("A" mol) en presencia de un catalizador, se obtiene una 2-(R<sup>2</sup>)hidroxipolipentilencarboniloxietiloxazolidina correspondientemente substituida, producto que, cuando reacciona con uno o más equivalentes de un isocianato, proporciona la composición hidrocurable correspondientemente substituida. La siguiente tabla I ilustra el substituyente R<sup>2</sup>, el número de moles de épsilon-caprolactona ("A"), la cantidad y el tipo del catalizador, la temperatura, el tiempo de reacción y el isocianato empleado. También se indican el peso molecular y el peso equivalente de la composición hidrocurable, cuando se obtuvieron. - - - - -
15. - - - - -
20. - - - - -

A continuación sigue una explicación de los isocianatos representados por medio de números romanos y de otros varios símbolos empleados en las tablas. - - - - -

1. I' es diisocianato derivado de una diamina que tiene 36 átomos de carbono (DDI) - - - - -



2. II' es 4,4'-metilen-bis(ciclohexilisocianato)
3. III' es metilen-bis(4-fenilisocianato) - - - -
4. IV' es toluendiisocianato - - - - -
5. V' es 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato - - - - -
6. VI' es N,N'-bis(6-isocianatohexametilen)biuret
7. HEOX es N-hidroxietiloxazolidina - - - - -
8. IPOX es 2-isopropil-N-hidroxietiloxazolidina -
9. OX indica una oxazolidina - - - - -
10. IC indica un isocianato - - - - -

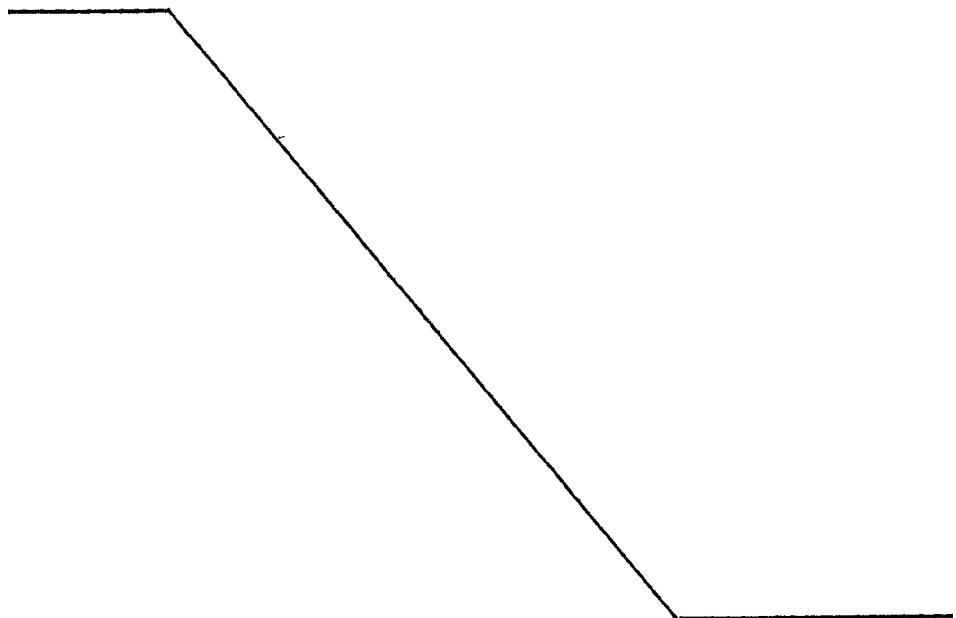


TABLA I

Ej. No.	R <sup>2</sup>	moles "A"	Catalizador (moles %)	Temp. °C	Tiempo de reacción (h)	Isocianato	Producto	
							PM	P. Eq.
37	H	5	Bu <sub>2</sub> SnO-4	100°	6	-	1240	-
38	H	8	"	"	4	-	1590	-
39	H	15	"	"	12	-	2750	-
40	H	5	"	"	6	-	-	-
41	H	8	"	"	8	-	-	-
42	-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5	"	"	6	-	-	-
43	"	8	"	"	8	-	-	-
44	"	15	Bu <sub>2</sub> SnO-5	125°-150°	1	I	4300	1488
45	"	"	"	"	"	II	4000	1404
46	"	"	"	"	"	III	-	-
47	"	"	"	"	"	IV	3910	1380
48	"	"	"	"	"	V	3960	1394
49	"	"	"	"	"	VI	6170	1465
50	"	"	Bu <sub>2</sub> SnO-0,25	125°	2,5	-	1860	635
51	"	"	"	"	"	II'	4000	1018
52	"	10	"	"	2	-	1300	445
53	"	"	"	"	"	II'	2860	733
54	"	5	"	"	3	-	730	255
55	"	"	"	"	"	II'	1720	448
56	"	5	"	"	"	VI'	2754	508
57	"	13	"	"	2,5	II'	3945	1005
58	"	5	NaOMe-0,25	"	8	VI'	1720	448

14010





Se prepararon películas con una selección de isocianatos como se indica en las siguientes Tablas II y III y se determinaron rudimentariamente las propiedades. La Tabla II resume los resultados cuando se emplean los compuestos funcionales de hidroxioxazolidina y la Tabla III resume los resultados cuando se emplean los compuestos de bisoxazolidina. Las composiciones hidrocurables de oxazolidina/épsilon-caprolactona//isocianato proporcionan resinas con altos contenidos de sólidos y de larga vida en envase que curan en presencia de humedad atmosférica para proporcionar recubrimientos atractivos, duros, sólidos y resistentes, tal como lo indica la viscosidad, el tiempo en que desaparece la pegajosidad y las propiedades de las películas de los polímeros. - - - - -

15. Se obtiene mejor estabilidad en disolución sin aumento del tiempo en que desaparece la pegajosidad con las resinas de bisoxazolidina (es decir acopladas con isocianatos). Se observan resultados similares con una selección de di- y triisocianatos. - - - - -

20. La escala de durezas de lápiz se extiende desde la 6B (la más blanda) a 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, F, H, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H y 9H (la más dura). La punta del lápiz se frota sobre papel de lija en una superficie plana. El lápiz se mantiene a 45° respecto a la superficie a ensayar y entonces se presiona a través de la superficie. La valoración es el lápiz más duro que no rompe la película. - - - - -

25.



La viscosidad Gardner-Holdt es una viscosidad de comparación de ascenso de burbujas. La muestra a ensayar se coloca en un tubo normal de viscosidad. La muestra se compara entonces con una serie de líquidos estandarizados con valores literales asignados. La viscosidad de la muestra es el valor literal del estandar con el mismo régimen de ascenso de burbuja. La escala de los estandares va de A-6 (viscosidad más baja) a Z-10 (viscosidad más alta). - - - - -

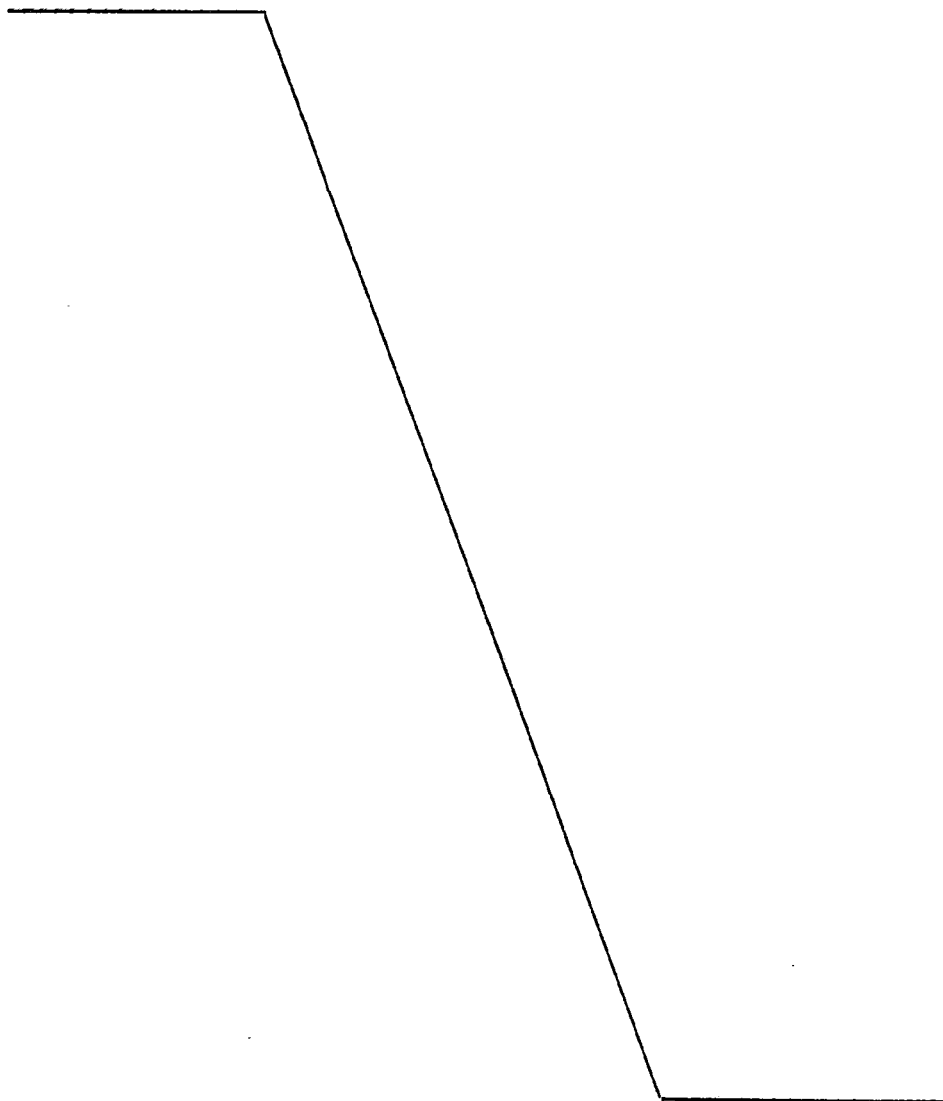


TABLA II

(Polímeros de oxazolidina/épsilon-caprolactona//isocianato)  
(eq. poliéster/1 eq. isocianato colado de xileno a 50% de sólidos)

Película Nº	Composición épsilon- caprolactona (moles)/OX (1 mol)	IC <sup>2</sup>	Viscosidad (GH después x h) <sup>1</sup>						Desaparición de pegajosidad min	Propiedades de la película	
			1	4	22	48	144	Aspecto		Hinchamiento <sup>2</sup>	Dureza
1A	5/HEOX	I'	A2	A2	A2	A1	B	60	transparente	ligero	<6B
2A	8/HEOX	"	A2	A1	A1	A1	C	60	turbido	ligero	"
3A	15/HEOX	"	C	D	E	F	N	90	"	moderado y levantamiento	"
4A	5/IPOX	"	A3	A3	A3	A3	A3	240	transparente	hinchado	"
5A	8/IPOX	"	A2	A2	A2	A2	A2	240	"	moderado	"
6A	5/HEOX	VI'	S	W	oo	-	-	10	"	muy ligero	H
7A	8/HEOX	"	T	X	oo	-	-	10	"	"	F
8A	15/HEOX	"	oo	-	-	-	-	15	"	"	<6B
9A	5/IPOX	"	D	D	E	E	G	60	"	"	F
10A	8/IPOX	"	M	P	R	S	W	30	"	"	F
11A	8/HEOX	I'	A4	A2	B	D	I	> 24 h	muy malo	moderado	-
12A	8/HEOX	VI'	A	oo	-	-	-	120	transparente	ligero	<6B
13A	5/HEOX	II'	A3	A3	A3	-	A3	60	"	muy ligero	F
14A	8/HEOX	"	A3	A3	A3	-	A2	120	"	"	3B





TABLA II (Continuación)

15A	5/IPOX	II'	A4	A4	A4	-	A4	120	transparente ligero	F
16A	8/IPOX	"	A4	A4	-	A3	120	"	F	
17A	5/HEOX	IV'	A4	A4	oo	-	30	"	-	
18A	5/HEOX	III'	T	oo	-	-	15	"	-	
19A	8/HEOX	IV'	A3	A3	A2	oo	30	"	-	
20A	8/HEOX	III'	G	oo	-	-	15	"	-	
21A	15/HEOX	IV'	A	A	B	B oo	60	túrbido	-	
22A	15/HEOX	III'	V	X	oo	-	15	transparente	-	
23A	5/IPOX	IV'	A4	A4	A4	A2	30	"	-	
24A	5/IPOX	III'	B	D	oo	-	15	"	-	
25A	8/IPOX	IV'	A4	A4	A4	A3	30	"	-	
26A	8/IPOX	III'	B	K	oo	-	15	"	-	

<sup>1</sup>Disolución hermetizada en tubos de viscosidad bajo N<sub>2</sub>

<sup>2</sup>Después de 30 minutos de exposición a 2-hidroxiethylacetato a temperatura ambiente

TABLA III

(Polímeros de oxazolidina/épsilon-caprolactona/isocianato//isocianato)  
 (1 eq. poliéster acoplado/1 eq. isocianato colado de xileno a 50% de sólidos)

Película N <sup>o</sup>	Poliéster			Viscosidad			Propiedades de la película				
	épsilon-caprolactona (mol)	OX	IC	Isocianato	(GH después x h) <sup>1</sup>		Desaparición de pegajosi- dad (min)	Aspecto	Inchamiento <sup>2</sup>		
A	5	HEOX	I'	I'	A1	-	A	A	D	45	transparente moderado
B	5	"	"	VI'	I	-	S	W	oo	15	"
C	15	IPOX	I'	II'	A	A	A	A	A	60	turbido ligero
D	"	"	II'	"	B	B	B	B	B	60	"
E	"	"	IV'	"	A	A	A	A	A	60	"
F	"	"	V'	"	B	B	B	B	B	60	"
G	"	"	VI'	"	I	I	I	I	I	60	"

<sup>1</sup>Disoluciones hermetizadas en tubos de viscosidad bajo N<sub>2</sub>

<sup>2</sup>Después de 30 minutos de exposición a 2-hidroxiacetato a temperatura ambiente





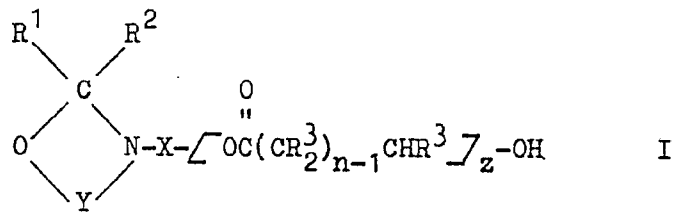
N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - -

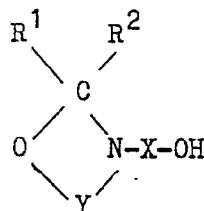
R E I V I N D I C A C I O N E S

5. 1.- Procedimiento de preparación de compuestos oxa, incluyendo oxazolidinas y oxacinas, particularmente para la preparación de una 3- $\overline{\text{hidroxi}}(\text{polialquilencarboniloxi})\text{alquilen}$ -oxazolidina u -oxacina, caracterizado porque comprende hacer reaccionar una hidroxialquilen-oxazolidina u -oxacina con una lactona. - - - - -

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la 3- $\overline{\text{hidroxi}}(\text{polialquilencarboniloxi})\text{alquilen}$ -oxazolidina u -oxacina tiene la siguiente fórmula general I: - - - - -

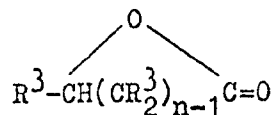


15. y porque comprende hacer reaccionar una hidroxialquilen-oxazolidina u -oxacina de la fórmula general: - - - - -





con una lactona de la fórmula general: - - - - -



en presencia de un catalizador de transesterificación a una temperatura de 0° a 200°C, - - - - -

5. siendo R<sup>1</sup> hidrógeno, arilo mononuclear, aralquilo o alquilo; - - - - -

siendo R<sup>2</sup> hidrógeno o alquilo o estando R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> unidos conjuntamente con el átomo de carbono al que están fijados para formar cicloalquilo; - - -

10. siendo R<sup>3</sup> hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, alcoxi o arilo mononuclear; - - - - -

pudiendo R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> estar substituidos con halo, alcoxi con C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxi, amino o nitro; - - - -

siendo Y alquileno con C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> no substituido o substituido; - - - - -

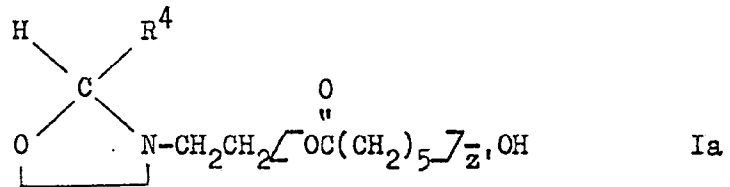
15. siendo X alquileno con C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> substituido o no substituido; - - - - -

siendo n un entero de por lo menos 4 y siendo z un

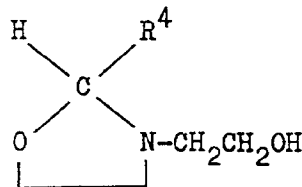


entero de 1-50. -----

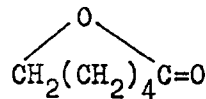
3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la oxazolidina tiene la siguiente fórmula general Ia: -----



5. y porque comprende hacer reaccionar una hidroxialquilen-oxazolidina de la fórmula general: -----



con una lactona de la fórmula: -----



10. en presencia de un catalizador de transesterificación a una temperatura de 0° a 200°C, siendo R<sup>4</sup> hidrógeno o alquilo con C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y siendo z' un entero de 5-20. -----



4.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPUESTOS  
OXA, INCLUYENDO OXAZOLIDINAS Y OXACINAS". - - - - -

5. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de cuarenta y siete hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 14 DIC. 1974

P.A. M. CURELL SUÑOL

*Pala. G. de Curell*

maf.