



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 204**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/50 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07764637 .0**

96 Fecha de presentación : **13.06.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2049581**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.04.2009**

54

Título: **Macromonómeros de poliéter-amina con dos grupos hidroxilo vecinos y su uso para la preparación de poliuretanos.**

30

Prioridad: **03.08.2006 DE 10 2006 036 220**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.06.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.06.2011

73

Titular/es: **Clariant Finance (BVI) Limited**
Citco Building, Wickhams Cay
P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG

72

Inventor/es: **Pöllmann, Klaus y**
Münter, Jürgen

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 361 204 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

Macromonómeros de poliéter-amina con dos grupos hidroxilo vecinos y su uso para la preparación de poliuretanos

5 La presente invención se refiere a Ω -(alcoxi)- α -N,N-dihidroalquilamino-polialquilenglicoles y a su uso para la preparación de poliuretanos dispersables en agua.

10 Sistemas de poliuretanos, debido a su elevada estabilidad y sencilla aplicación, se han apoderado de un amplio campo de aplicación en el sector de la industria de las pinturas, barnices, revestimientos y textil. Por motivos de la protección del medio ambiente y del trabajo, se han desarrollado en el pasado reciente, ante todo, sistemas de poliuretano exentos de disolventes y dispersados en agua.

15 La preparación de dispersiones acuosas de poliuretano es conocida desde hace muchos años y se describe en detalle en un gran número de publicaciones (p. ej. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, tomo E20, parte I, págs.1659-1681; D. Dieterich, Prog. Org. Coat. 1981, 9, 281-330; J. W. Rosthauser, K. Nachtkamp, Journal of Coated Fabrics 1986, 16, 39-79; R. Arnoldus, Surf. Coat. 1990, 3 (Waterbome Coat.), 179-198).

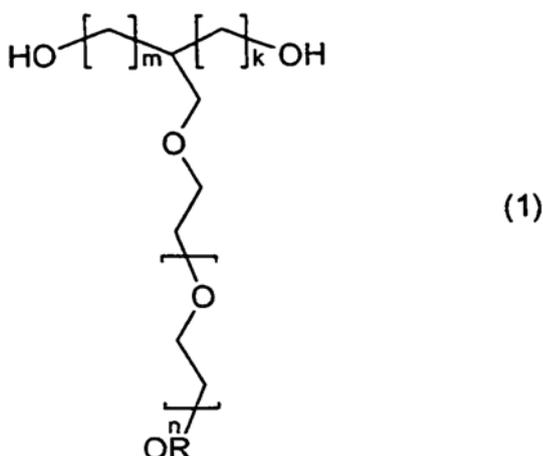
20 Dispersiones acuosas de poliuretano se componen de polímeros de poliuretano o polímeros de poliuretano-poliurea que contienen tanto grupos uretano como grupos urea y que son accesibles mediante reacciones de poliadición de polioles, poliisocianatos y poliaminas. A partir de los polioles y de los poliisocianatos se preparan primeramente prepolímeros de poliuretano que después se dispersan en la fase acuosa y se prolongan en la cadena con poliaminas bajo la constitución de los polímeros de poliuretano-poliurea. Los polímeros de poliuretano deben contener, además, una cantidad suficiente de grupos hidrófilos que garanticen la estabilización en la fase acuosa. En el caso de estos grupos hidrófilos se trata de grupos aniónicos, catiónicos o no iónicos o una combinación de los

25 grupos recién mencionados. Con el fin de poder renunciar al uso de emulsionantes externos, la preparación de dispersiones acuosas de poliuretano estables sólo es posible con ayuda de comonómeros adecuados, que posibilitan mediante su hidrofilia, una dispersión acuosa estable de prepolímeros de poliuretano. (S. Dedrichs, European Coating Journal pag. 565,5, 2002, Noll, documento DE-A-25 51 094). Con el fin de alcanzar una incorporación completa de los comonómeros hidrófilos en el prepolímero de poliuretano hidrófobo, se emplean para

30 ello dioles con radicales hidrófilos tales como, p. ej., ácido dimetilolpropanoico (DMPA). La estabilización de la dispersión tiene lugar en este caso después de la neutralización de los grupos laterales del ácido carboxílico mediante rechazo electrostático de los grupos carboxilato incorporados en el prepolímero (H. Kager, Dissertation, Uni Hamburg 2002, Jung-Eun Yang, Journal of Applied Polymer Science 86, 9, pág. 2375).

35 Junto a la estabilización electrostática por parte de grupos carboxilato, dispersiones acuosas de poliuretano se preparan también mediante grupos no iónicos, hidrófilos, que actúan de forma estéricamente estabilizante. Para alcanzar esta estabilización estérica de dispersiones de poliuretano se requieren, por lo tanto, desde hace tiempo cadenas laterales largas, hidrófilas, que no reaccionan con isocianatos las cuales, al igual que DMPA, pueden ser incorporadas a través de dos grupos hidroxilo en el prepolímero de poliuretano (documento DE-A-25 51 094). En

40 este caso, se han manifestado particularmente adecuados poliéteres (polialquilenglicoles) con dos grupos hidroxilo libres, casi vecinos, en el mismo extremo de la molécula y una cadena lateral de polialquileo larga, provista de un extremo alcoxi, conforme a la siguiente fórmula 1. (S. Dedrichs, European Coating Journal pág. 565,5, 2002, documento DE 30 49 746 A1).



En este caso, significan $m = k = 1$; $n > = 20$ y $R =$ alquilo o alquil-N-C=O

La preparación de sistemas de este tipo es, sin embargo, muy compleja y costosa y discurre a través de 4 etapas partiendo de alcoholes trifuncionales tales como glicerol o trimetilolpropano (documentos DE-A-30 49 746, EP-A-0 043 966):

Etapa 1: Preparación de un hidroximetil-1,3-dioxolano a partir del alcohol trifuncional

Etapa 2: Reacción del hidroximetil-1,3-dioxolano alcalino con un óxido de alquileo

Etapa 3: Reacción del Ω -hidroxi- α -(1,3-dioxolano)-polialquilenglicol con un haluro de alquilo o un monoisocianato de alquilo

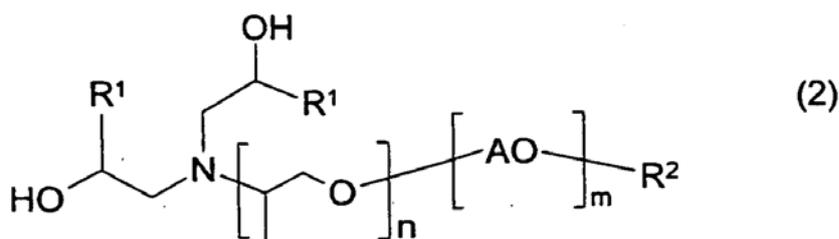
Etapa 4: Separación catalizada con ácidos del anillo de 1,3-dioxolano para dar el diol.

Lo desventajoso de este procedimiento es que resultan grandes cantidades de haluros de alquilo en la eterificación en la Etapa 3 en forma de producto secundario que perturban la reacción ulterior para dar prepolímeros de poliuretano y que son difíciles de separar. Además de ello, en el caso de una reacción incompleta resultan en la Etapa 3, junto a los dioles objetivo, polialquilenglicoles trihidroxi-funcionales en calidad de productos secundarios que, en la incorporación por polimerización en la dispersión de prepolímeros de poliuretano, pueden provocar una humectación y, con ello, insolubilidades (documento EP-A-00 43 966). En el caso de la preparación de diisocianatos con cadenas laterales de polialquilenglicoles mediante reacción de triisocianatos con un polialquilenglicol monohidroxi-funcional, descrita en el documento DE-A-25 14 513, resulta, en función de la estequiometría elegida, el problema de la formación de triisocianatos de acción reticulante o bien de la presencia de componentes monohidroxi- o monoisocianato-funcionales. También aquí los componentes triisocianato-funcionales determinan una reticulación potencial, pero los componentes monohidroxi- o monoisocianato-funcionales provocan una ruptura de la cadena de los polímeros de PU lineales.

Por lo tanto, era misión de la presente invención encontrar un Ω -(alcoxi)- α -N,N-dihidroxi alquil-polialquilenglicol a preparar de forma sencilla y económica, que no presentara los inconvenientes arriba mencionados en la preparación y aplicación.

El Ω -(alcoxi)- α -N,N-dihidroxi alquil-polialquilenglicol debería poder ser incorporado de manera adecuada en dispersiones de prepolímeros de poliuretano y garantizar la estabilidad de las dispersiones acuosas de los prepolímeros.

Por consiguiente, son objeto de la invención compuestos de la fórmula 2



en donde significan

R^1 H, metilo o etilo,

R^2 alquilo C_1 a C_4 ,

A un grupo alquileo C_2 a C_4 ,

m un número de 1 a 400

n 1, 2, 3, 4 ó 5.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de prepolímeros de poliuretano, al hacer reaccionar compuestos de la fórmula 2 con un poliisocianato y, eventualmente, con otros polioles o poliaminas.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de polímeros de poliuretano, en el que

- 5 a) se hace reaccionar un compuesto de la fórmula 2 con un poliisocianato y, eventualmente, con otros polioles o poliaminas para formar un prepolímero de poliuretano y
- b) el prepolímero de poliuretano, así obtenido, se hace reaccionar en un medio acuoso con una poliamina para formar un polímero de poliuretano.

10 Otro objeto de la invención son prepolímeros de poliuretano, que se pueden obtener mediante la reacción de un compuesto de la fórmula 2 con un isocianato de la fórmula $X(\text{NCO})_p$, en donde p es un número de 2 a 4 y X es un radical hidrocarbonado alifático, cicloalifático, aromático o aralifático.

15 Otro objeto de la invención son polímeros de poliuretano, que se pueden obtener mediante la reacción de un compuesto de la fórmula 2 con un isocianato de la fórmula $X(\text{NCO})_p$, en donde p es un número de 2 a 4 y X es un radical hidrocarbonado alifático, cicloalifático, aromático o aralifático, y la subsiguiente reacción del prepolímero de poliuretano, así obtenido, en medio acuoso con una poliamina de la fórmula $Y(\text{NH}_2)_q$, en donde Y es un radical hidrocarbonado alifático, cicloalifático, aromático o aralifático, y q es un número de 2 a 4.

20 Otro objeto de la invención es el uso de los compuestos de la fórmula 2 para la preparación de prepolímeros de poliuretano, en el que el compuesto de la fórmula 2 se hace reaccionar con un isocianato de la fórmula $X(\text{NCO})_p$, en donde p es un número de 2 a 4 y X es un radical hidrocarbonado alifático, cicloalifático, aromático o aralifático.

25 Otro objeto de la invención es el uso de los compuestos de la fórmula 2 para la preparación de polímeros de poliuretano, al hacer reaccionar el compuesto de la fórmula 2 con un isocianato de la fórmula $X(\text{NCO})_p$, en donde p es un número de 2 a 4 y X es un radical hidrocarbonado alifático, cicloalifático, aromático o aralifático, y el prepolímero de poliuretano, así obtenido, se hace reaccionar, en medio acuoso, con una poliamina de la fórmula $Y(\text{NH}_2)_q$, en donde Y es un radical hidrocarbonado alifático, cicloalifático, aromático o aralifático y q es un número de 2 a 4.

30 En el grupo oxalquileno representado por $(\text{A-O})_m$, el número total de unidades oxalquileno se encuentra preferiblemente entre 3 y 250, en particular entre 5 y 200. En el caso de la cadena de oxalquileno puede tratarse de una cadena de homopolímeros o de copolímeros de bloques que presenta bloques alternantes de diferentes unidades de oxalquileno. En este caso, también se puede tratar de una cadena con una secuencia estática de las unidades de oxalquileno o de una cadena con tramos de cadena estáticos y a modo de bloques. Las unidades oxalquileno son preferiblemente sólo unidades oxetileno o una mezcla a base de unidades oxetileno y oxpropileno, en donde preferiblemente al menos el 50% en moles de los radicales (A-O) son radicales oxetileno.

40 En otra forma de realización preferida, $-(\text{A-O})_m-\text{R}^2$ representa una cadena oxalquileno de la fórmula



en donde

45 a es un número de 0 a 300, preferiblemente de 1 a 50,

b es un número de 3 a 300, preferiblemente de 5 a 200,

y R^2 tiene el significado arriba indicado.

50 Preferiblemente, R^1 representa hidrógeno.

Preferiblemente, R^2 representa metilo.

55 En otra forma de realización preferida, R^1 representa hidrógeno y R^2 representa metilo.

En otra forma de realización preferida, n es igual a 2, 3 ó 4.

Los compuestos de la fórmula 2 se designan en lo que sigue también como Ω -(alcoxi)-polieteramindioles.

60 En lo que sigue, se explica con más detalle y con ejemplos el procedimiento para la preparación de los Ω -alcoxi-polieteramindioles, así como la preparación de dispersiones de poliuretano.

Los Ω -alcoxi-polieteramindioles pueden prepararse a partir de α -amino- Ω -alcoxipolialquilenglicoles disponibles en el comercio (documento DE-A-16 43 426) o se utilizan α -amino- Ω -alcoxipolialquilenglicoles, preparados especialmente para este fin, que se preparan a partir de α -hidroxi- Ω -alcoxipolialquilenglicoles según el procedimiento descrito en el documento DE-A-16 43 426, al intercambiar, en una reacción de aminólisis, el grupo α -hidroxi por un grupo amino primario. Este grupo amino primario se hace reaccionar a continuación, sin la adición de un catalizador de alcoxilación, con exactamente 2 moles de óxido de alquileo para dar el grupo dihidroxialquilamino.

El grado de la solubilidad en agua, definido por el punto de enturbiamiento según la norma DIN EN 1890, de los Ω -alcoxi-polieteramindioles, así como el grado de su efecto hidrofílicante y dispersante puede ajustarse mediante la relación y el número de unidades oxalquileo (AO)_m, preferiblemente de óxido de etileno a óxido de propileno.

Los isocianatos de la fórmula $X(NCO)_p$ son preferiblemente aquellos en los que X representa un radical hidrocarbonado alifático con 4 a 12 átomos de carbono, un radical hidrocarbonado cicloalifático o aromático con 6 a 15 átomos de carbono o un radical hidrocarbonado aralifático con 7 a 15 átomos de carbono.

Ejemplos de diisocianatos de este tipo son diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de dodecametileno, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,2-bis-(4-isocianatociclohexil)-propano, diisocianato de trimetilhexano, 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,4'-diisocianato-difenilmetano, diisocianato de p.-xilileno, diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), los isómeros del bis-(4-isocianatociclohexil) metano (HMDI) tales como los isómeros trans/trans, cis/cis y cis/trans, así como mezclas consistentes en estos compuestos.

En calidad de mezclas de estos isocianatos son de particular importancia las mezclas de los respectivos isómeros estructurales de diisocianato-tolueno y diisocianato-difenilmetano, en particular es adecuada la mezcla a base de 80% en moles de 2,4-diisocianatotolueno y 20% en moles de 2,6-diisocianatotolueno. Además, son particularmente ventajosas las mezclas de isocianatos aromáticos tales como 2,4-diisocianatotolueno y/o 2,6-diisocianatotolueno con isocianatos alifáticos o cicloalifáticos tales como diisocianato de hexametileno o IPDI, ascendiendo la relación de mezcla preferida de los isocianatos alifáticos a aromáticos a 4:1 hasta 1:4.

Para la constitución de los poliuretanos pueden emplearse, en calidad de compuestos, aparte de los antes mencionados, también isocianatos que, junto a los grupos isocianato libres, portan otros grupos isocianato rematados, p. ej. grupos uret-diona.

Las poliaminas que pasan a emplearse para la reacción de los prepolímeros de poliuretano para dar los polímeros de poliuretano son aquellas en las que Y representa un radical hidrocarbonado alifático con 4 a 12 átomos de carbono, un radical hidrocarbonado cicloalifático o aromático con 6 a 15 átomos de carbono o un radical hidrocarbonado aralifático con 7 a 15 átomos de carbono. Aminas preferidas son aminas polifuncionales con un intervalo de pesos moleculares de 32 a 500 g/mol, preferiblemente de 60 a 300 g/mol, que contienen al menos dos grupos amino, seleccionados del grupo de los grupos amino primarios y secundarios. Ejemplos de ellas son diaminas tales como diaminoetano, diaminopropano, diaminobutano, diaminohexano, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (isoforondiamina, IPDA), 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 1,4-diaminociclohexano, aminoetilenoamina, hidrazina, hidrato de hidrazina o triaminas tales como dietilentriamina o 1,8-diamino-4-aminometiloctano.

Las aminas también pueden emplearse en forma bloqueada, p. ej. en forma de las correspondientes cetiminas (véase, p. ej. el documento CA-A-1 129 128), quetazinas (véase, p. ej., el documento US-4 269 748) o sales amínicas (véase el documento US-4 292 226). También las oxazolidinas, tales como se utilizan, por ejemplo, en el documento US-4 192 937, representan poliaminas rematadas que pueden emplearse para la preparación de los poliuretanos de acuerdo con la invención para la prolongación de la cadena de los prepolímeros. Preferiblemente, se utilizan mezclas de diaminas y triaminas, de manera particularmente preferida mezclas de isoforondiamina (IPDA) y dietilentriamina (DETA).

Las poliaminas descritas son adecuadas asimismo para uso en la reacción del compuesto de la fórmula 2 con un poliisocianato.

Eventualmente, en la reacción de los compuestos de la fórmula 2 con polidiisocianatos para dar el prepolímero de poliuretano y en la preparación de los polímeros de poliuretano se emplean dioles.

En el caso de los dioles se trata, en particular, de poliéster-polioles que son conocidos, p. ej., de la Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 19, págs. 62 a 65. Preferiblemente, se emplean poliéster-polioles que se obtienen mediante reacción de alcoholes divalentes con ácidos carboxílicos divalentes. En lugar de

5 los ácidos policarboxílicos libres también pueden utilizarse los correspondientes anhídridos policarboxílicos o correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores o de sus mezclas para la preparación de los poliéster-polióles. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos y, eventualmente, pueden estar sustituidos, p. ej., con átomos de halógeno y/o pueden estar insaturados. Como ejemplos de ellos se pueden mencionar:

10 ácido subérico, ácido azelaico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros. Se prefieren ácidos dicarboxílicos de la fórmula general $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$, en donde y es un número de 1 a 20, preferiblemente un número entero de 2 a 20, p. ej. ácido succínico, ácido adipico, ácido sebácico y ácido dodecanodicarboxílico.

15 En calidad de alcoholes polivalentes entran en consideración, p. ej., etilenglicol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, butan-1,3-diol, buten-1,4-diol, butin-1,4-diol, pentan-1,5-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos tales como 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metil-propan-1,3-diol, metilpentandioles, además dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles.

20 Se prefieren alcoholes de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, en donde x es un número de 1 a 20, preferiblemente un número entero de 2 a 20. Ejemplos de ellos son etilenglicol, butan-1,4-diol, hexan-1,6-diol, octan-1,8-diol y dodecan-1,12-diol. Se prefiere, además, neopentilglicol. Además, también entran en consideración policarbonato-dioles tal como se obtienen p. ej., por reacción de fosgeno con un exceso de los alcoholes de bajo peso molecular mencionados como componentes constitutivos para los poliéster-polióles.

25 Son también adecuados poliéster-dioles a base de lactona, en donde en el caso de homopolímeros o polímeros mixtos de lactonas se trata, preferiblemente, de productos de reacción por adición de lactonas, que presentan grupos hidroxilo en posición terminal, a moléculas iniciadoras difuncionales adecuadas. En calidad de lactonas entran preferiblemente en consideración aquellas que se derivan de compuestos de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$, en donde z es un número de 1 a 20 y un átomo de H de una unidad de metileno puede estar sustituido también con un radical alquilo C_1 a C_4 . Ejemplos son ϵ -caprolactona, β -propiolactona, γ -butirolactona y/o metil- ϵ -caprolactona, así como sus mezclas. Compuestos iniciadores adecuados son, p. ej., los alcoholes divalentes de bajo peso molecular mencionados precedentemente como componente constitutivo para los poliéster-polióles. Los correspondientes polímeros de la ϵ -caprolactona son particularmente preferidos. También poliéster-dioles o poliéter-dioles de bajo peso molecular pueden emplearse como iniciadores para la preparación de los polímeros de lactona. En lugar de los polímeros de lactonas también pueden emplearse los correspondientes policondensados químicamente equivalentes, de los ácidos hidroxicarboxílicos que corresponden a las lactonas.

40 Entran en consideración junto a ello, en calidad de monómeros, poliéter-dioles. Estos se pueden obtener, en particular, mediante polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epíclorhidrina consigo mismo, p. ej. en presencia de BF_3 , o mediante reacción por adición de estos compuestos, eventualmente en mezcla o sucesivamente, a componentes iniciadores con átomos de hidrógeno reactivos tales como alcoholes o aminas, p. ej. agua, etilenglicol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, 1,2-bis(4-hidroxidifenil)-propano o anilina. Es particularmente preferido politetrahidrofurano de un peso molecular de 240 a 5000 y, ante todo, de 500 a 4500.

45 Asimismo adecuadas son polihidroxioléfinas, preferiblemente aquellas con 2 grupos hidroxilo en posición terminal, p. ej. α , ω -dihidroxipolibutadieno, éster α , ω -dihidroxipolimetacrílico o éster α , ω -dihidroxipoliacrílico en calidad de monómeros. Compuestos de este tipo son conocidos, por ejemplo, del documento EP-A 0 622 378. Otros polióles adecuados son poliacetales, polisiloxanos y resinas alquílicas.

50 Los siguientes Ejemplos explican con más detalle la invención.

Ejemplo 1

1ª Etapa:

55 Primeramente se dispusieron en un reactor de presión 120 g de dietilenglicolmonometiléter (1 mol), que se había purificado cuidadosamente mediante destilación. Después de la adición de 1 g de NaOH, se secó a 90°C bajo vacío. A continuación, se aportó dosificadamente, a una temperatura de 130°C y una presión de aprox. 6 bar, primeramente una mezcla a base de 290 g (5 mol) de óxido de propileno y 1672 g (38 mol) de óxido de etileno y, después de completada su reacción, reconocible por la caída de presión, se dosificó una cantidad de 232 g (4 mol) de óxido de propileno. Después de finalizada la reacción del óxido de propileno, reconocible por la caída de presión, la reacción se detuvo mediante la adición de ácido acético y el producto se analizó mediante titulación del índice de OH y RMN.

El índice de OH ascendió a 24 mg de KOH/g, correspondiente a una masa molar de 2330 g/mol. El reparto de las porciones de la cadena de oxietileno y oxipropileno, así como de los grupos extremos metoxi(CH₃O-), primarios (-CH₂OH) y secundarios

5 (-CHCH₃OH-) se puede deducir del espectro de RMN:

Grupos funcionales	CH ₃ -O-	OCH ₂ CH ₂ O	OCH ₂ CHCH ₃ O	-CHCH ₃ OH	-CH ₂ OH
Relación molar, medida mediante señales ¹ H	1	38	9	0,98	0,07

Etapa 2:

10 730 g del copolímero de bloques de α-hidroxi-Ω-metoxi-polioxialquilen-polioxipropileno de la Etapa 1 con una masa molar de 2330 g/mol y una relación molar de las unidades de oxipropileno a las de oxietileno de 19 a 81 se hicieron reaccionar con amoníaco e hidrógeno en presencia de un catalizador con contenido en Ni para dar la correspondiente amina. La amina primaria resultante tenía un contenido en nitrógeno total de 0,60% en peso.

15 Etapa 3:

La amina de la Etapa 2 se hizo reaccionar, después de separar el catalizador, con 2 equivalentes molares de óxido de etileno (34 g) a 190°C y una presión de 4 bar para dar el correspondiente α-dihidroxi-etilamino-Ω-metoxi-polialquilenglicol. El contenido en nitrógeno total después de la reacción ascendió a 0,57% en peso, correspondiente a una masa molar de 2456 g/mol. La proporción de amina terciaria se encontraba en 98,2% en peso. El producto se caracterizó mediante ¹H-RMN.

20

Grupos funcionales	CH ₃ -O-	OCH ₂ CH ₂ O	OCH ₂ CHCH ₃ O	-CHCH ₃ OH	-CH ₂ OH
Relación molar, medida mediante señales ¹ H	1 mol	39 mol	8,5 mol	1,05 mol	2,1

Ejemplo 2

25

1ª Etapa:

Primeramente se dispusieron en un reactor de presión 180 g de dietilenglicolmonometiléter (1,5 mol) que se había purificado cuidadosamente mediante destilación. Después de la adición de 1 g de NaOH, se secó a 90°C bajo vacío. A continuación, se aportaron dosificadamente, a una temperatura de 140°C y una presión de aprox. 6 bar, primero 660 g (15 mol) de óxido de etileno y, después de completada su reacción, reconocible por la caída de presión, se dosificó una cantidad de 262 g (4,5 mol) de óxido de propileno. Después de finalizada la reacción del óxido de propileno, reconocible por la caída de presión, la reacción se detuvo mediante la adición de ácido acético y el producto se analizó mediante titulación del índice de OH y RMN.

35

El índice de OH ascendió a 75 mg de KOH/g, correspondiente a una masa molar de 748 g/mol. El reparto de las porciones de la cadena de oxietileno y oxipropileno, así como de los grupos extremos metoxi (CH₃O-), primarios (-CH₂OH) y secundarios

40 (-CHCH₃OH) se puede deducir del espectro de RMN:

Grupos funcionales	CH ₃ -O-	OCH ₂ CH ₂ O	OCH ₂ CHCH ₃ O	-CHCH ₃ OH	-CH ₂ OH
Relación molar, medida mediante señales ¹ H	1	12	3	0,96	0,05

2ª Etapa:

45 685 g del copolímero de bloques de α-hidroxi-Ω-metoxi-polioxietilen-polioxipropileno de la Etapa 1, con una masa molar de 748 g/mol, se hicieron reaccionar con amoníaco e hidrógeno en presencia de un catalizador con contenido en Ni para dar la correspondiente amina. La amina primaria resultante tenía un contenido en nitrógeno total de 1,78% en peso.

50 3ª Etapa:

La amina de la Etapa 2 se hizo reaccionar, después de separar el catalizador, con 2 equivalentes molares de óxido de etileno (81 g) a 190°C y una presión de 4 bar para dar el correspondiente α-dihidroxi-etilamino-Ω-metoxi-

polialquilenglicol. El contenido en nitrógeno total después de la reacción ascendió a 1,6% en peso, correspondiente a una masa molar de 875 g/mol. La proporción de amina terciaria se encontraba en 99% en peso. El producto se caracterizó mediante $^1\text{H-RMN}$.

Grupos funcionales	$\text{CH}_3\text{-O-}$	$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$	$\text{OCH}_2\text{CHCH}_3\text{O}$	$\text{-CHCH}_3\text{OH}$	$\text{-CH}_2\text{OH}$
Relación molar, medida mediante señales ^1H	1	12	1	1	2,05

5

Ejemplo 3 Preparación de una dispersión acuosa de poliuretano en el procedimiento con acetona

224 g de un dietilenglicol-poliéster diol del ácido adípico (índice OH 52,6) 1,34 g de DMPA, 52,5 g del α -dihidroxiethylamino- Ω -metoxi-polialquilenglicol del Ejemplo 2, 16,8 g de diisocianato de hexametileno y 44,2 g de isoforonadiisocianato se hicieron reaccionar a 90°C en el espacio de dos horas para formar un prepolímero de poliuretano. El contenido residual en NCO teórico ascendió a 3,10% en peso. El valor medido teórico, determinado mediante titulación, se encontraba, en virtud de la amina obtenida, en 2,36% en peso. El contenido residual en NCO medido en el ensayo ascendió a 2,18% en peso. Al prepolímero se añadieron 150 g de acetona, se neutralizaron con 1 g de trietilamina, se enfriaron hasta la temperatura ambiente y se dispersaron con 650 g de agua. La prolongación de la cadena del prepolímero dispersado acuoso tuvo lugar con 6,7 g de etilendiamina, disueltos en 50 g de agua. En el caso de una subsiguiente destilación en vacío, se separó la acetona. Resultó una dispersión de poliuretano blanca lechosa, fluida y estable al almacenamiento, con un contenido en sólidos de 30% en peso, un pH de 8,0 y un diámetro medio de partícula de 200 nm (medido con el analizador de tamaño de partículas 90 Plus, Brookhaven Instruments).

20

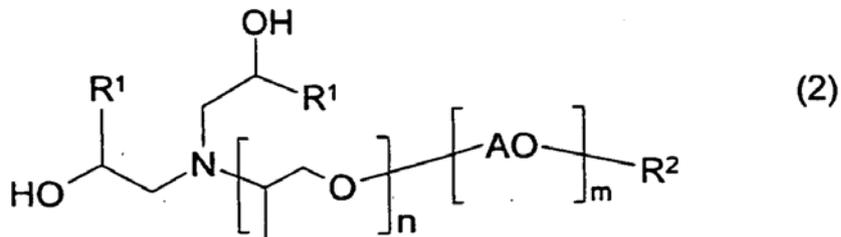
Ejemplo 4: Preparación de una dispersión acuosa de poliuretano en el procedimiento de prepolímero-ionómero

153 g de un polipropilenglicol (índice OH 110), 70 g del α -dihidroxiethylamino- Ω -metoxi-polialquilenglicol del Ejemplo 2 y 77,4 g de isoforonadiisocianato se hicieron reaccionar con 0,1 g de dilaurato de dibutylestano a 75°C en el espacio de 2,5 horas para formar un prepolímero de poliuretano. El contenido residual en NCO teórico ascendió a 3,36% en peso. El valor medido teórico, determinado mediante titulación, se encontraba, en virtud de la amina obtenida, en 2,24% en peso. El contenido residual en NCO medido en el ensayo ascendió a 2,20% en peso. El prepolímero se enfrió hasta 45°C y se dispersó en 650 g de agua. La prolongación de la cadena del prepolímero dispersado acuoso tuvo lugar con 7,1 g de etilendiamina, disueltos en 50 g de agua. Resultó una dispersión de poliuretano naranja transparente, líquida y estable al almacenamiento, con un contenido en sólidos de 30% en peso, un pH de 8,5 y un diámetro medio de partícula de 40 nm.

30

REIVINDICACIONES

1.- Compuestos de la fórmula 2



5 en donde significan

R¹ H, metilo o etilo,

R² alquilo C₁ a C₄,

10

A un grupo alquileo C₂ a C₄,

m un número de 1 a 400

15

n 1, 2, 3, 4 ó 5.

2.- Compuestos según la reivindicación 1, en donde al menos el 50% en moles de los radicales (A-O) son radicales oxetileno -CH₂-CH₂-O-.

20 3.- Compuestos según la reivindicación 2, en donde los otros radicales (A-O) hasta el 100% en moles son radicales oxpropileno -CH(CH₃)-CH₂-O-.

4.- Compuestos según la reivindicación 1, en donde el grupo (A-O)_m representa un grupo oxetileno puro con 3 a 300 unidades oxetileno.

25

5.- Compuestos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en donde R¹ representa H.

6.- Compuestos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, en donde R² representa CH₃.

30 7.- Compuestos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, en donde -(A-O)_m-R² representa una cadena oxalquileo de la fórmula



35 en donde representan

a un número de 0 a 300,

b un número de 3 a 300,

40

y R² tiene el significado indicado en la reivindicación 1.

8.- Procedimiento para la preparación de compuestos de la fórmula 2, en el que primeramente se prepara un α-hidroxi-Ω-alcoxipolialquilenglicol con un grupo extremo hidroxi secundario mediante alcoxilación de R²-OH y subsiguiente propoxilación, a continuación el grupo α-hidroxi secundario se intercambia mediante una aminólisis por un grupo amino primario, y este grupo amino primario se hace reaccionar a continuación, sin la adición de un catalizador de alcoxilación, con 2 moles de óxido de alquileo, en particular 2 moles de óxido de etileno, para dar el grupo dihidroxialquilamino, en particular para dar el grupo dihidroxietilamino.

50 9.- Procedimiento para la preparación de prepolímeros de poliuretano, en el que compuestos de la fórmula 2 se hacen reaccionar con un poliisocianato y, eventualmente, con otros polioles o poliaminas.

10.- Procedimiento para la preparación de polímeros de poliuretano, en el que

a) se hace reaccionar un compuesto de la fórmula 2 con un poliisocianato y, eventualmente, con otros polioles o poliaminas para formar un prepolímero de poliuretano y

5 b) el prepolímero de poliuretano, así obtenido, se hace reaccionar en un medio acuoso con una poliamina para formar un polímero de poliuretano.

10 11.- Prepolímeros de poliuretano, obtenibles mediante la reacción de un compuesto de la fórmula 2 con un isocianato de la fórmula $X(NCO)_p$, en donde p es un número de 2 a 4 y X es un radical hidrocarbonado alifático, cicloalifático, aromático o aralifático.

15 12.- Polímeros de poliuretano, obtenibles mediante la reacción de un compuesto de la fórmula 2 con un isocianato de la fórmula $X(NCO)_p$, en donde p es un número de 2 a 4 y X es un radical hidrocarbonado alifático, cicloalifático, aromático o aralifático, y la subsiguiente reacción del prepolímero de poliuretano, así obtenido, en medio acuoso con una poliamina de la fórmula $Y(NH_2)_q$, en donde Y es un radical hidrocarbonado alifático, cicloalifático, aromático o aralifático y q es un número de 2 a 4.

20 13.- Uso de los compuestos de la fórmula 2 para la preparación de prepolímeros de poliuretano, en el que el compuesto de la fórmula 2 se hace reaccionar con un isocianato de la fórmula $X(NCO)_p$, en donde p es un número de 2 a 4 y X es un radical hidrocarbonado alifático, cicloalifático, aromático o aralifático.

25 14.- Uso de los compuestos de la fórmula 2 para la preparación de polímeros de poliuretano, en el que el compuesto de la fórmula 2 se hace reaccionar con un isocianato de la fórmula $X(NCO)_p$, en donde p es un número de 2 a 4 y X es un radical hidrocarbonado alifático, cicloalifático, aromático o aralifático, y el prepolímero de poliuretano, así obtenido, se hace reaccionar, en medio acuoso con una poliamina de la fórmula $Y(NH_2)_q$, en donde Y es un radical hidrocarbonado alifático, cicloalifático, aromático o aralifático y q es un número de 2 a 4.