

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 586**

21 Número de solicitud: 201031985

51 Int. Cl.:

C07F 9/38 (2006.01)

C08G 65/08 (2006.01)

C08G 79/04 (2006.01)

C08G 71/04 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **29.12.2010**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **27.07.2012**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
27.07.2012

71 Solicitante/s:
**UNIVERSIDAD CASTILLA-LA MANCHA
PLAZA DE LA UNIVERSIDAD, 2
02071 ALBACETE, ES**

72 Inventor/es:
**RODRÍGUEZ ROMERO, JUAN FRANCISCO;
RAMOS MARCOS, MARÍA JESÚS;
GARCÍA MARTÍNEZ, JOAQUÍN CALIXTO;
MARTÍNEZ VELENCOSO, MARÍA y
DE LUCAS MARTÍNEZ, ANTONIO**

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

54 Título: **POLIOL FOSFATADO Y PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN**

57 Resumen:

La presente invención describe un poliol fosfatado con el grupo fosfato iniciador incorporado en la estructura molecular, su procedimiento de obtención y los productos sintetizados a partir de dicho poliol o aditivados con él. La síntesis del poliol poliéter fosfatado de la invención se realiza partiendo de iniciadores que poseen una estructura de fosfato con hidrógenos activos susceptibles de reaccionar mediante polimerización aniónica a partir de epóxidos. El fosfato iniciador puede ser una sal de glicerolfosfato, como el glicerolfosfato de calcio o glicerolfosfato de sodio. El uso de los polioles de la invención evita la presencia o utilización de compuestos halogenados en la fabricación de espumas de poliuretano, así como el empleo de polioles comerciales.

ES 2 385 586 A1

DESCRIPCIÓN

Poliol fosfatado y procedimiento de obtención.

CAMPO DE LA INVENCION

5 La invención refiere a la obtención de polioles poliéter ignífugos de alta degradabilidad y estabilidad térmica pero baja toxicidad en el proceso de combustión. Mejora las propiedades retardantes de llama de los polioles y por consiguiente de los poliuretanos. Tiene aplicación directa en la industria de los cableados eléctricos, fabricación de espumas sintéticas en los hogares para muebles tapizados y colchones, revestimientos resistentes al fuego y ropa o sector del automóvil.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Actualmente, el proceso de producción de polioles sintetizados a partir de un alcohol polifuncional y óxidos de alqueno mediante catálisis alcalina es un proceso bien conocido y establecido tanto a nivel científico como industrial. Las diferentes variedades de estos polioles por reacción con isocianatos permiten la obtención de un gran número de tipos de poliuretanos con muy diferentes aplicaciones. Los principales problemas de los productos que se comercializan actualmente son su alta inflamabilidad y alta toxicidad en el proceso de combustión, que hace que difícilmente cumplan con la normativa correspondiente de cada país. Por ello, se estudian los compuestos fosfatados como una alternativa al empleo de compuestos halogenados para lograr productos retardantes de llama para poliuretanos.

15 En la obtención de polioles de elevado peso molecular a partir de los cuales se pueda llevar a cabo la producción de poliuretanos, la incorporación de los materiales ignífugos se ha enfocado técnicamente desde dos puntos de vista: uno, incorporando estos compuestos a los poliuretanos como aditivos, y otro incorporando los compuestos como reactivos para formar parte de la molécula del poliuretano.

20 En la técnica se utilizan diversos aditivos como retardantes de llama. Se consigue incluso evitar los compuestos halogenados y sustituirlos por rellenos de fósforo y nitrógeno, antioxidantes con fosfatos o por productos comerciales como el bisfenol A polifosfato o resorcinol bis difenilfosfato. Sin embargo, estos compuestos, además de presentar un elevado coste, se incorporan en los poliuretanos por medios físicos que pueden provocar escasa compatibilidad, lixiviación y reducción de las propiedades mecánicas del poliuretano.

25 Hoy en día, la técnica se orienta hacia la incorporación de grupos funcionales con propiedades retardantes de llama en la propia estructura molecular de los poliuretanos. Para conseguirlo, el compuesto ignífugo debe incrementar su compatibilidad con dicho poliuretano, no degradar sus propiedades mecánicas y mejorar la coexistencia con la capa de recubrimiento que se forma en el proceso de combustión. Deben tratarse asimismo de productos viables económicamente a nivel industrial ya que poseen un elevado coste como materia prima.

30 También existen resinas de éster fosfatados, con un porcentaje de fósforo entre 10 y 16% y de cloro entre 1 y 20%. La síntesis se lleva a cabo vía reacción Arbusov, donde los ésteres fosfatados se obtienen a partir de la adición de compuestos policíclicos fosforohalogenados a alcoholes alifáticos primarios empleando cloroformo como disolvente. La producción de la espuma se lleva a cabo añadiendo entre 12 y 25% en peso de resina, complementando el resto con un poliol comercial. En este caso, la espuma de poliuretano se consigue creando primero un prepolímero entre un isocianato halogenado y un poliol comercial, y mezclándolo posteriormente con el poliol sintetizado con fósforo. De esta forma se añade la cantidad de poliol necesaria para obtener un porcentaje proporcional de fósforo en relación al porcentaje de halógeno del isocianato. El inconveniente general de estos procesos es que, además incluir compuestos halogenados, se depende del empleo de un poliol comercial en el proceso de obtención de la espuma de poliuretano. La mezcla de ambos provoca el deterioro de las propiedades mecánicas de la espuma de poliuretano debido a sus diferencias de funcionalidad e índice de hidroxilo.

35 B.Youssef y col. (*Fireproofing of Polyurethane by Organophosphonates*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2007, 90, 489-494), M. Spirckel y col. (*Thermal degradation and fire performance of new phosphonate polyurethane*. Polymer Degradation and Stability, 2002, 78, 211-218) y W. Khatib y col. (*Fireproofing of polyurethane elastomers by reactive organophosphonates*. Polymer International, 2003, 52, 146-152) se han orientado hacia la producción de poliuretanos con distintos porcentajes de fósforo a partir de la síntesis de nuevos dioles de fosfonato como extensores de cadena. Han obtenido poliuretanos elastómeros a partir de dioles sintetizados por adición radicalica de fosfonatos de vinilo dialquilo a 3-mercapto-1,2-propanodiol. F. Celabi y col. (*Synthesis and Characterization of Waterborne and Phosphorus-Containing Flame Retardant Polyurethane Coatings*. Journal of Coatings Technology, 2003, 75 (944), 65-

71) también incorporaron grupos fosfonatos a la estructura del poliuretano a partir de extensores de cadena, reduciendo los grupos nitro del óxido de fosfina bis(4-nitrofenil)fenilo a grupos amina del óxido de fosfina bis(4-aminofenil)fenilo. Todos ellos incorporan grupos fosfonatos, en vez de fosfatos, lo cual determina el proceso hacia la obtención de dioles de bajo peso molecular (extensores de cadena) que necesitan de la complementación con otro poliol comercial para la síntesis del poliuretano.

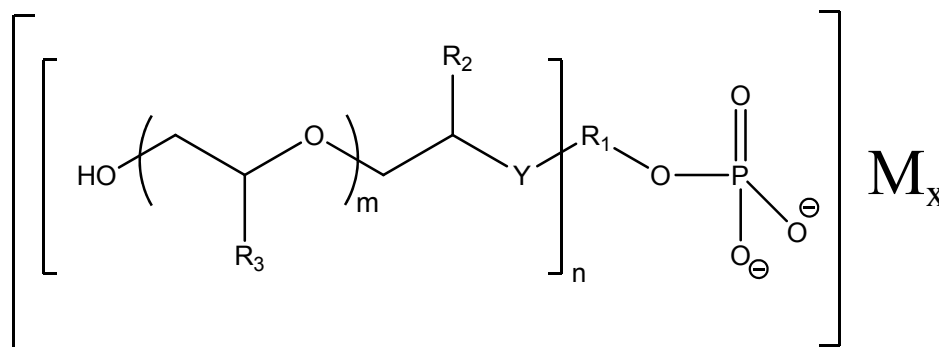
Otra técnica empleada por C. Schütz y col. (*Selective Polymerization of Propylene Oxide by a Tin Phosphate Coordination Polymer*. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2007, 45, 3032-3041) fue la de sintetizar un catalizador por condensación de tributil fosfato y butil tricloruro de estaño. El polímero de coordinación de fosfato de estaño obtenido presentaba una buena actividad en la polimerización selectiva de epóxidos. El producto que sintetizan es un catalizador que se puede emplear en la polimerización sustituyendo a los catalizadores alcalinos, pero no es un poliol como en la presente invención.

La publicación más cercana de la técnica es de Montero de Espinosa, y col., (*Phosphorus-Containing Renewable Polyester-Polyols via ADMET Polymerization: Synthesis, Functionalization, and Radical Crosslinking*. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2010, 48, 1649–1660) que sintetizaron un aceite vegetal, α,ω -dienos con grupos hidroxilos, a través de polimerización vía ADMET con catalizador Hoveyda-Grubbs de segunda generación. De esta manera obtuvieron poliésteres con fósforo con pesos moleculares de hasta 7000 g/mol, con buena estabilidad térmica y buenas propiedades retardantes de llama a pesar del contenido de ácidos grasos. No obstante, el proceso de síntesis es de gran complejidad y el producto de la obtención es un poliéster con fósforo y no un poliol poliéter con fosfato en su estructura como se obtiene en la presente invención. La estructura de ambos es totalmente distinta. En la invención la estructura monomérica es un éter, mientras que en esta publicación es un éster. El fósforo se introduce además como comonomero en la polimerización, no como iniciador.

El problema que se plantea entonces en la técnica es la obtención de polioles ignífugos de alto peso molecular que eviten la incorporación o el uso en su procedimiento de obtención de compuestos halogenados y que mantengan las propiedades de la espuma de poliuretano. La solución que propone la presente invención son polioles que incorporan en su estructura fosfatos de elevada estabilidad térmica y propiedades ignífugas como iniciadores de la reacción.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención es un poliol poliéter fosfatado de la fórmula general (1):



(1)

30 donde

- "M" es un protón, un catión metálico o un catión orgánico con valencia (v) igual a 1, 2 ó 3, preferiblemente Ca^{2+} o Na^+ ;
- "x" es igual a $2/v$;
- "R₁" es un grupo alifático o aromático;
- "Y" es O, N o S, preferiblemente Oxígeno.

35

- "n" está comprendido entre 1 y 12, preferiblemente entre 2 y 4, y más preferiblemente es igual a 3;
- "R₂" y "R₃" son independientemente hidrógeno, un grupo alifático o un grupo aromático; y
- "m" está comprendido entre 0 y 300, preferiblemente entre 1 y 100.

5 En el poliol de la invención, cualquiera de los grupos R₁, R₂ y R₃ puede ser un grupo alifático lineal, ramificado o cíclico que contenga o no heteroátomos. De forma que una realización de la invención es que dichos grupos alifáticos R₁, R₂ y/o R₃ estén seleccionados independientemente entre el grupo formado por alquilo C₁-C₁₀ sustituido o no sustituido, alqueno C₂-C₁₀ sustituido o no sustituido, alquino C₂-C₁₀ sustituido o no sustituido, cicloalquilo C₃-C₁₀ sustituido o no sustituido, cicloalqueno C₅-C₁₀ sustituido o no sustituido, cicloalquino C₈-C₁₀ sustituido o no sustituido, arilo C₆-C₁₀ sustituido o no sustituido, aralquilo C₇-C₁₀ sustituido o no sustituido, heterociclilo de 3-10 miembros de anillo sustituido o no sustituido y heteroarilalquilo sustituido o no sustituido de 2 a 10 átomos de carbono, y ambos heterociclos de 1 a 3 átomos diferentes al carbono.

10 En el poliol de la invención, cualquiera de los grupos R₁, R₂ y R₃ puede ser un grupo aromático. De forma que otra realización es que dichos grupos aromáticos R₁, R₂ y/o R₃ estén seleccionados independientemente entre el grupo formado por benceno, naftaleno, antraceno, fenantreno, fluoreno, fluoranteno, pireno, criseno, perileno, pirrol, furano, tiofeno, imidazol, oxazol, tiazol, pirazol, 3-pirrolina, pirrolidona, piridina, pirimidina, purina, triazina, benzopiridina, indol y cumarina.

15 La síntesis del poliol poliéter fosfatado de la invención se realiza partiendo de iniciadores que poseen una estructura de fosfato con hidrógenos activos susceptibles a reaccionar mediante polimerización aniónica a partir de epóxidos. El fosfato iniciador pueden ser sales de glicerolfosfato, como sal de glicerolfosfato de calcio o sal de glicerolfosfato de sodio.

20 La expresión "átomos de hidrógeno activos" tal y como aquí se emplea, se refiere a los átomos de hidrógeno hidroxílicos, amínicos o tiólicos presentes en las composiciones reactivas de los fosfatos.

La expresión "fosfato iniciador" tal y como aquí se emplea, se refiere al compuesto con un grupo fosfato en su estructura que actúa como componente de partida de la reacción de polimerización.

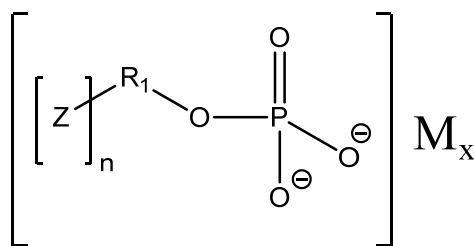
25 Se trata, para comenzar, de preparar una disolución iniciadora de un fosfato iniciador con hidrógenos activos, un catalizador preferiblemente alcalino y un disolvente para formar el alcoholato iniciador dentro del reactor. Se inertiza y deshidrata esta disolución del alcoholato iniciador y seguidamente se añade el epóxido. En un proceso óptimo de reacción, dicho epóxido se añade líquido a T^a ambiente, 20°C, y pasa a fase gaseosa una vez dentro del reactor. El punto de ebullición del epóxido es de 35°C mientras que el reactor está a 120°C. La reacción de polimerización tiene lugar en fase líquida, y el monómero en estado gas es transferido desde la fase gaseosa hasta la fase líquida durante el transcurso de la reacción para obtener el poliol.

30 La expresión "alcoholato iniciador" tal y como aquí se emplea, se refiere al compuesto del "fosfato iniciador" que al ser mezclado con el catalizador sufre la desprotonación de los grupos hidroxilos.

35 Las características del poliol poliéter obtenido como producto final dependerán principalmente del fosfato y del epóxido. Cuanto mayor es la relación Fosfato/Epóxido en el poliol, mejores son las propiedades retardantes de llama y estabilidad térmica.

Es decir, que otra realización de la invención es el procedimiento de obtención de un poliol poliéter fosfatado de fórmula (1), que comprende las siguientes etapas:

- a) hacer reaccionar un fosfato iniciador de fórmula (2)



(2)

donde

- 5
- "M" es un protón, un catión metálico o un catión orgánico con valencia (v) igual a 1, 2 ó 3,
 - "x" es igual a 2/v,
 - "R₁" es un grupo alifático o aromático,
 - "n" está comprendido entre 1 y 12, preferiblemente entre 2 y 4.
 - "Z" es un grupo hidroxilo, tiol ó amino primario o secundario.

10 en presencia de un catalizador en disolución para obtener un alcoholato iniciador. Este catalizador es preferiblemente un catalizador básico fuerte, más preferiblemente un catalizador alcalino o alcalinotérreo, más preferiblemente aún seleccionado del grupo comprendido por amiduros, carbonatos, hidróxidos y alcóxidos, y todavía más preferiblemente hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de cesio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario y terc-butóxido de potasio. El disolvente de dicha disolución es preferiblemente un compuesto polar y aprótico; además, estable a temperaturas por encima de 150 °C ya que el punto de ebullición del disolvente tiene que ser mayor que la temperatura de operación. Este disolvente es preferiblemente dimetilsulfóxido (DMSO) o dimetilformamida. También se puede utilizar agua como diluyente adicional para favorecer la disolución de los fosfatos que estén en forma de sal con el catalizador.

15 b) inertizar la disolución de dicho alcoholato iniciador resultante de la etapa a), preferiblemente con corriente de nitrógeno;

c) deshidratar la disolución resultante de la etapa b), preferiblemente con calor y vacío;

20 d) hacer reaccionar la disolución resultante de la etapa c) con al menos un epóxido en una reacción de polimerización para obtener el polioli fosfatado. Este epóxido es preferiblemente un compuesto que contiene al menos un anillo oxirano, y más preferiblemente está seleccionado del grupo comprendido por óxido de etileno, óxido de propileno, 2,3-epoxi-1-propanolglícol, trans-2,3-epoxibutano, cis-2,3-epoxibutano, óxido de isobutileno, óxidos de butilenos, óxido de ciclohexil-etileno, óxido de ciclohexil-etileno y óxido de estireno. En otra realización preferible, el epóxido se administra en fase líquida a temperatura ambiente. En otra realización de la invención la presión de reactor en la reacción de polimerización es de 1 a 4 bar, preferiblemente de 3 bar. En una realización más, la temperatura de operación del reactor es de 100 a 140°C, preferiblemente 120°C.

25 En una realización, el procedimiento de la invención comprende la etapa adicional de la eliminación de catalizador de dicho polioli fosfatado, preferiblemente por intercambio iónico, neutralización, extracción líquido-líquido y adsorción; lo más preferible, por intercambio iónico.

30 Otra realización del procedimiento de la invención comprende la etapa adicional de eliminar el disolvente del polioli fosfatado, preferiblemente por desadsorción. El polioli obtenido del paso anterior se pone en contacto con una corriente de nitrógeno que arrastra el disolvente. Preferiblemente esta etapa se realiza a una temperatura de entre 50°C y 100°C, y opcionalmente con vacío cuando sea necesario. Ésta es la temperatura necesaria para que disminuya la viscosidad del polioli y se pueda burbujear nitrógeno.

La reacción de polimerización aniónica de la invención permite el control del peso molecular del polioli, que pueden oscilar entre 1500 y 10000 g/mol, preferiblemente entre 2000 y 4000 g/mol.

5 El proceso de la invención mantiene las principales ventajas de los polioles sintetizados comercialmente a partir de glicerina y añade las propiedades retardantes de llama que la incorporación del grupo fosfato aporta a estos polímeros. Así, estos polioles poliéter producen espumas de poliuretano viables económicamente con propiedades ignífugas, alta degradabilidad y baja toxicidad en el proceso de combustión.

10 Los polioles producidos con fosfatos evitan el uso de compuestos halogenados tanto en su síntesis como en el proceso de producción de la espuma. Esto resuelve los problemas del empleo de compuestos organohalogenados como retardantes de llama en poliuretanos, que provocan la emisión de gases tóxicos a la atmósfera y son actualmente de uso restringido.

15 Otra de las ventajas que presentan es que el compuesto de partida es de bajo coste. Usando una pequeña cantidad de fosfato, al incorporar glicerolfosfatos de elevada estabilidad térmica se mejoran satisfactoriamente las propiedades ignífugas del polioli y no se degradan las propiedades mecánicas de los poliuretanos; virtud relevante respecto a los retardantes de llama de tipo aditivos incorporados en los poliuretanos por medios físicos, que pueden provocar escasa compatibilidad, lixiviación y en general empeoran las propiedades mecánicas del poliuretano además de presentar un elevado coste.

20 Otra ventaja más es que el proceso de producción de la espuma de poliuretano se puede llevar a cabo a partir únicamente del polioli sintetizado sin utilización simultánea de polioles comerciales. La mezcla provoca el deterioro de las propiedades mecánicas de la espuma debido a las diferencias de funcionalidad e índice de hidroxilo o de hidrógenos activos, de modo que los polioles de la invención son capaces de mantener las propiedades mecánicas óptimas del poliuretano.

Todas estas propiedades otorgan al producto de la invención una ventaja tecnológica definitiva con respecto a la técnica actual.

25 La realización más preferible de la invención son los polioles obtenidos a partir de sal cálcica de glicerolfosfato. La otra realización más preferible de la invención son los polioles obtenidos a partir de sal disódica pentahidratada de β -glicerolfosfato.

30 Otra realización muy preferible es un producto sintetizado a partir del polioli poliéter fosfatado de la invención. Dicho producto puede ser un poliuretano flexible, un poliuretano rígido, un poliuretano semirrígido, un polímero, una microcápsula, un plástico o una resina. Y otra realización muy preferible es un producto aditivado con el polioli poliéter fosfatado de la invención, más preferiblemente aún un anticongelante o un producto cosmético.

Con la intención de mostrar la presente invención de un modo ilustrativo aunque en ningún modo limitante, se aportan los siguientes ejemplos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

35 **Figura 1:** Representa el resultado de fósforo de resonancia magnética nuclear (RMN) del polioli sintetizado a partir de sal de glicerolfosfato de calcio.

Figura 2: Representa el resultado de fósforo de resonancia magnética nuclear (RMN) del polioli sintetizado a partir de sal de glicerolfosfato de sodio.

MODOS DE REALIZACIÓN PREFERENTE

Ejemplo 1: Polioles poliéter sintetizados a partir de sal de glicerolfosfato de calcio

40 Se diluyeron 10 g de sal de glicerolfosfato de calcio (Sigma-Aldrich) y 5,34 g de terc-butóxido de potasio de pureza 95-99 % (Alfa) en 22 ml de DMSO (Sigma-Aldrich), para formar una disolución homogénea iniciadora. Esta disolución iniciadora se introdujo en un reactor autoclave donde se inertizó con gas N₂ de pureza superior al 96%, y se calentó a 120°C mientras se hacía vacío (< 10 mbar) durante 2 horas para eliminar el agua. Seguidamente se desconectó el sistema de vacío, y se adicionaron de forma gradual 500 g de óxido de propileno (PRAXAIR) al reactor en agitación a

400 rpm y presión constante a 3 bar. Una vez finalizada la adición de óxido de propileno se dejó reaccionar todo el monómero restante hasta retornar a un valor de presión constante de 15 mbar, momento en que se conectó el sistema de vacío al reactor durante 2 horas más para eliminar el monómero final no reaccionado. Se retiró entonces el polioliol obtenido y se introdujo en un nuevo reactor, al que se adicionaron 50 g de resina Amberlita 252 (ROHM & HAAS) para llevar a cabo el proceso de intercambio iónico. Se mantuvo el contacto entre el polioliol y la resina a 100 °C y en agitación a 500 rpm durante 2 horas para conseguir una completa eliminación del catalizador. Finalizado el proceso de intercambio iónico, se separó la resina del polioliol y se volvió a introducir dicho polioliol en el reactor para llevar a cabo el proceso de desabsorción. Se fijó un caudal pequeño de N₂ (< 0.5 bar) capaz de burbujear el polioliol. Se conservó la temperatura de trabajo del proceso de intercambio iónico de 100°C y se mantuvo en agitación a 100 rpm durante 2 horas para conseguir una completa eliminación del disolvente. Los polioliols obtenidos fueron caracterizados por Resonancia Magnética Nuclear (RMN), donde se comprobó la existencia de una señal debida a la presencia del fósforo incorporado en la estructura del polioliol. En la Fig. 1, se muestra el espectro de ³¹P RMN del polioliol con una señal a -3.599 ppm del fósforo del fosfato iniciador incorporado en el polioliol.

El polioliol obtenido se puede utilizar para sintetizar espuma de poliuretano por procedimientos industriales estándares en la técnica.

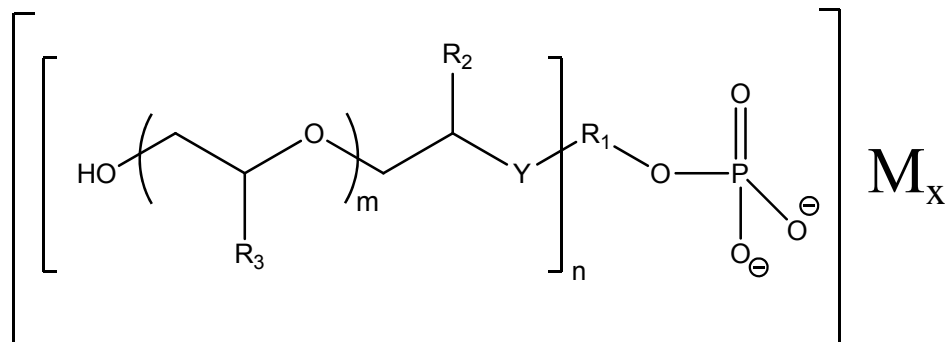
Ejemplo 2: Polioliols poliéter sintetizados a partir de sal de glicerolfosfato de sodio

Se diluyeron 80 g de sal de glicerolfosfato de sodio (Sigma-Aldrich) y 13,06 g del CsOH al 50% en agua (Chemetall GmbH) en 44 ml de DMSO (Sigma-Aldrich) y 38 ml de agua, para formar una disolución homogénea iniciadora. Esta disolución iniciadora se introdujo en un reactor autoclave, donde se inertizó con gas N₂ de pureza superior al 96% y se calentó a 120°C mientras se hacía vacío (<10 mbar) durante 2 horas para eliminar el agua. Seguidamente se desconectó el sistema de vacío, y se adicionaron de forma gradual 200 g de óxido de propileno (PRAXAIR) al reactor en agitación a 400 rpm y presión constante a 3 bar. Una vez finalizada la adición de óxido de propileno se dejó reaccionar todo el monómero restante hasta retornar a un valor de presión constante de 15 mbar, momento en que se conectó el sistema de vacío al reactor durante 2 horas más para eliminar el monómero final no reaccionado. Se retiró entonces el polioliol obtenido y se introdujo en un nuevo reactor, al que se adicionaron 50 g de resina Amberlita 252 (ROHM & HAAS) para llevar a cabo el proceso de intercambio iónico. Se mantuvo el contacto entre el polioliol y la resina a 100 °C y en agitación a 500 rpm durante 2 horas para conseguir una completa eliminación del catalizador. Finalizado el proceso de intercambio iónico, se separó la resina del polioliol y se volvió a introducir dicho polioliol en el reactor para llevar a cabo el proceso de desabsorción. Se fijó un caudal pequeño de N₂ (< 0.5 bar) capaz de burbujear el polioliol. Se conservó la temperatura de trabajo del proceso de intercambio iónico de 100 °C y se mantuvo en agitación a 100 rpm durante 2 horas para conseguir una completa eliminación del disolvente. Los polioliols obtenidos fueron caracterizados comprobando la presencia de fósforo incorporado como fosfatos en su estructura mediante la técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN). Los polioliols obtenidos fueron caracterizados por Resonancia Magnética Nuclear (RMN), donde se comprobó la existencia de una señal debida a la presencia del fósforo incorporado en la estructura del polioliol. En la Fig. 2, se muestra el espectro de ³¹P RMN del polioliol con una señal a -0,019 ppm del fósforo del fosfato iniciador incorporado en el polioliol.

El polioliol obtenido se puede utilizar para sintetizar espuma de poliuretano por procedimientos industriales estándares en la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Polioli polióter fosfatado de la fórmula general (1):



(1)

5 donde

- "M" es un protón, un catión metálico o un catión orgánico con valencia (v) igual a 1, 2 ó 3;
- "x" es igual a 2/v;
- "R₁" es un grupo alifático o aromático;
- "Y" es O, N o S;
- "n" está comprendido entre 1 y 12;
- "R₂" y "R₃" son independientemente hidrógeno, un grupo alifático o un grupo aromático; y
- "m" está comprendido entre 0 y 300.

10

15

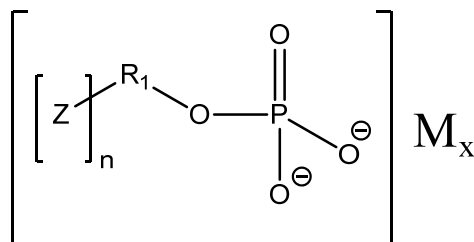
20

25

2. Un polioli polióter según la reivindicación 1, en que dicho catión metálico es Ca²⁺.
3. Un polioli polióter según la reivindicación 1, en que dicho catión metálico es Na⁺.
4. Un polioli polióter según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en que dichos grupos alifáticos R₁, R₂ y/o R₃ están seleccionados independientemente entre el grupo formado por alquilo C₁-C₁₀ sustituido o no sustituido, alqueno C₂-C₁₀ sustituido o no sustituido, alquino C₂-C₁₀ sustituido o no sustituido, cicloalquilo C₃-C₁₀ sustituido o no sustituido, cicloalqueno C₅-C₁₀ sustituido o no sustituido, cicloalquino C₈-C₁₀ sustituido o no sustituido, arilo C₆-C₁₀ sustituido o no sustituido, aralquilo C₇-C₁₀ sustituido o no sustituido, heterociclilo de 3-10 miembros de anillo sustituido o no sustituido y heteroarilalquilo sustituido o no sustituido de 2 a 10 átomos de carbono, y ambos heterociclos de 1 a 3 átomos diferentes al carbono.
5. Un polioli polióter según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en que dichos grupos aromáticos R₁, R₂ y/o R₃ están seleccionados independientemente entre el grupo formado por benceno, naftaleno, antraceno, fenantreno, fluoreno, fluoranteno, pireno, criseno, perileno, pirrol, furano, tiofeno, imidazol, oxazol, tiazol, pirazol, 3-pirrolina, pirrolidona, piridina, pirimidina, purina, triazina, benzopiridina, indol y cumarina.
6. Un polioli polióter según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en que dicha "Y" es Oxígeno.
7. Un polioli polióter según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en que "n" está comprendido entre 2 y 4.

8. Un poliol poliéter según la reivindicación 7, en que "n" es igual a 3.
9. Un poliol poliéter según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en que "m" está comprendido entre 1 y 100.
10. Procedimiento de obtención de un poliol poliéter fosfatado de fórmula (1), que comprende las siguientes etapas:
- a) hacer reaccionar un fosfato iniciador de fórmula (2)

5



(2)

donde

- "M" es un protón, un catión metálico o un catión orgánico con valencia (v) igual a 1, 2 ó 3,
- "x" es igual a 2/v,
- "R₁" es un grupo alifático o aromático,
- "n" está comprendido entre 1 y 12,
- "Z" es un grupo hidroxilo, tiol ó amino primario o secundario,

10

en presencia de un catalizador en disolución para obtener un alcoholato iniciador;

- b) inertizar la disolución de dicho alcoholato iniciador resultante de la etapa a);
- c) deshidratar la disolución resultante de la etapa b);
- d) hacer reaccionar la disolución resultante de la etapa c) con al menos un epóxido en una reacción de polimerización para obtener el poliol fosfatado.

15

11. Un procedimiento según la reivindicación 10, que comprende la etapa de la eliminación de catalizador de dicho poliol fosfatado.

20

12. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 10 u 11, que comprende la etapa de la eliminación de disolvente de dicho poliol fosfatado.

13. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en que dicho catalizador es un catalizador básico fuerte.

25

14. Un procedimiento según la reivindicación 13, en que dicho catalizador básico fuerte es un catalizador alcalino o alcalinotérreo.

15. Un procedimiento según la reivindicación 14, en que dicho catalizador alcalino o alcalinotérreo está seleccionado del grupo comprendido por amiduros, carbonatos, hidróxidos y alcóxidos.

ES 2 385 586 A1

16. Un procedimiento según la reivindicación 15, en que dicho catalizador hidróxido está seleccionado del grupo comprendido por hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de cesio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario y terc-butóxido de potasio.
- 5 17. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 16, en que el disolvente de dicha disolución es un disolvente polar aprótico.
18. Un procedimiento según la reivindicación 17, en que dicho disolvente polar aprótico es DMSO.
19. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 18, en que dicha inertización del paso b) se realiza con corriente de nitrógeno.
- 10 20. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 19, en que dicha deshidratación del paso c) se realiza con calor y vacío.
21. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 20, en que dicho epóxido es un compuesto que contiene al menos un anillo oxirano.
- 15 22. Un procedimiento según la reivindicación 21, en que dicho epóxido con al menos un anillo oxirano está seleccionado del grupo comprendido por óxido de etileno, óxido de propileno, 2,3-epoxi-1-propanolglícol, trans-2,3-epoxibutano, cis-2,3-epoxibutano, óxido de isobutileno, óxidos de butilenos, óxido de cilcopentil-etileno, óxido de ciclohexil-etileno y óxido de estireno.
23. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 22, en que dicho epóxido se administra en fase líquida a temperatura ambiente.
- 20 24. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 23, en que la presión de reactor en la reacción de polimerización de la etapa d) es de 1 a 4 bar.
25. Un procedimiento según la reivindicación 24, en que dicha presión de reacción es igual a 3 bar.
26. Un producto sintetizado a partir del polioli poliéter fosfatado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en que dicho producto es un poliuretano flexible, un poliuretano rígido, un poliuretano semirrígido, un polímero, una microcápsula, un plástico o una resina.
- 25 27. Un producto aditivado con un polioli poliéter fosfatado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
28. Un producto aditivado según la reivindicación 27, en que dicho producto es un anticongelante o un producto cosmético.

Figura 1

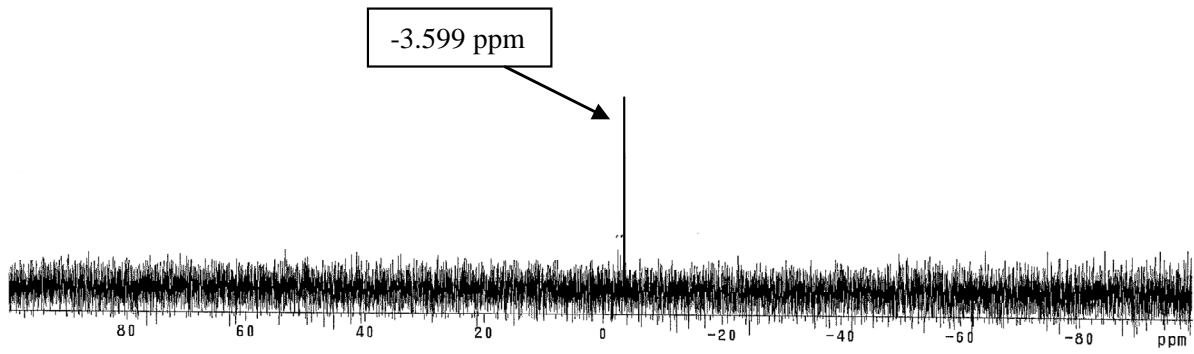
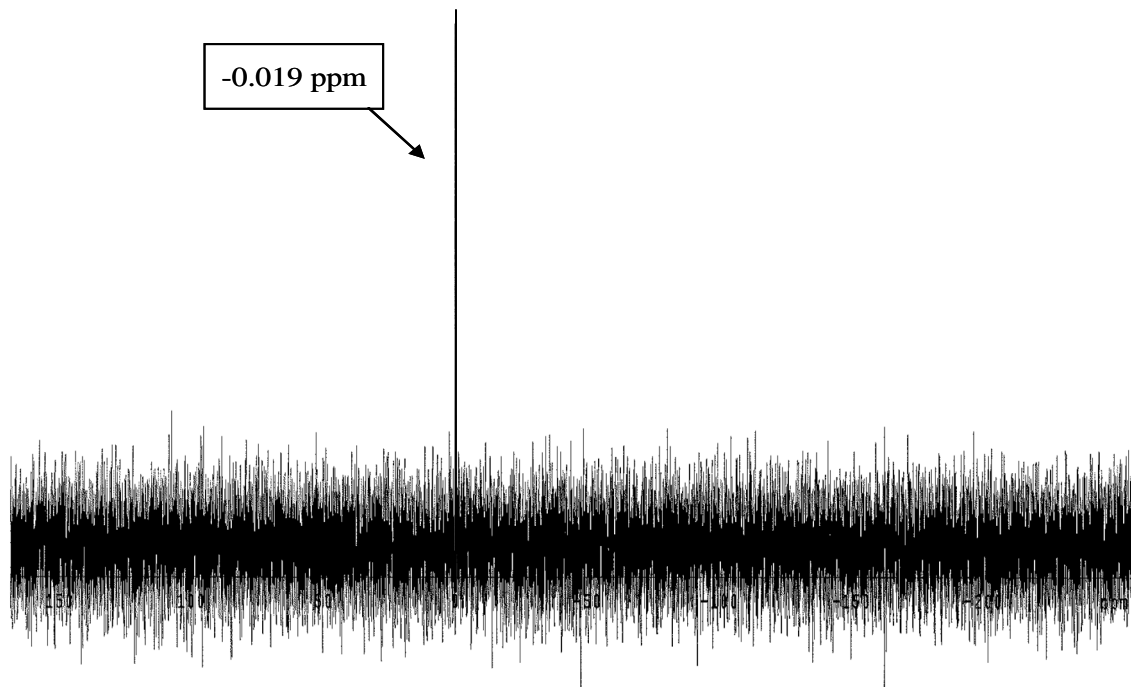


Figura 2





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201031985

②② Fecha de presentación de la solicitud: 29.12.2010

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	FR 1501732 A (ETABLISSEMENTS KUHLMANN) 18-11-1967, páginas 1-5, ejemplos	1,4,6-9,26
X	GB 1029465 A (SHELL INT. RES.) 22-02-1967,páginas 1-2, ejemplos, reivindicaciones	1,4,6-9,26
A	US 3639543 A (R. A. NEWTON ET AL.) 01-02-1972,todo el documento	1-28
A	GB 1059506 A (SHELL INT. RES.) 22-02-1967, Todo el documento	1-28

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
19.04.2012

Examinador
E. Davila Muro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07F9/38 (2006.01)

C08G65/08 (2006.01)

C08G79/04 (2006.01)

C08G71/04 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07F, C08G

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 19.04.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 2,3,5,10-25,27,28	SI
	Reivindicaciones 1,4,6-9,26	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 2,3,5,10-25,27,28	SI
	Reivindicaciones 1,4,6-9,26	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	FR 1501732 A (ETABLISSEMENTS KUHLMANN)	18.11.1967
D02	GB 1029465 A (SHELL INT. RES.)	22.02.1967

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La invención se refiere a un poliol poliéter fosfatado de fórmula general (1) que se caracteriza por tener incorporado el grupo fosfato en la estructura molecular. La invención también se refiere a la preparación del poliol poliéter fosfatado y a los productos sintetizados a partir de dicho poliol o aditivados con él.

El documento D01 divulga unos polioles poliéter fosfatados obtenidos a partir de la esterificación de compuestos orgánicos polihidroxiados (etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, glicerina, trimetiloilpropano, hexanotriol, sorbitol, manitol, etc.) con ácido ortofosfórico con un contenido menor de 72% de P₂O₅ en atmósfera de nitrógeno a 40-50°C y presión reducida, seguido de reacción con epóxidos (óxido de etileno, óxido de propileno) (ver páginas 2-4). Estos polioles poliéter así obtenidos se corresponden con la fórmula (1) de la invención cuando M es un protón. En D01 se indica que se utilizan en la fabricación de poliuretanos ignífugos (ver páginas 2 y 5).

El documento D02 divulga unos polioles poliéter que contienen fósforo que se preparan mediante esterificación de polihidroxi alcanos con 3-6 grupos hidroxilo (glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritriol, sorbitol) con ácido polifosfórico, y a continuación reacción con un óxido de alquileo de 2 a 4 carbonos (óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-buteno, epiclorhidrina). Los polioles obtenidos se emplean en la síntesis de poliuretanos (ver página 1, línea 47 a página 2, línea 106). También en este caso los polioles se corresponden con la fórmula (1) de la invención cuando M es un protón.

En consecuencia, el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1,4,6-9,26 no presenta novedad respecto a lo divulgado en los documentos D01 y D02 y no satisface el criterio establecido en el Art. 6.1 LP 11/1986.

No se han encontrado en el estado de la técnica documentos que recojan de manera expresa polioles poliéter fosfatados de fórmula general (1) en los que M sea un catión metálico (Ca²⁺, Na⁺), ni procedimientos de obtención de los mismos en los que el poliol fosfato iniciador de fórmula (2) esté en forma de sal metálica y en los que se emplee un catalizador básico para obtener el alcoholato iniciador. Tampoco se han encontrado en el estado de la técnica documentos en los que se mencione un producto (anticongelante o cosmético) en el que se emplee como aditivo un poliol poliéter fosfatado de fórmula I.

En consecuencia, la invención recogida en las reivindicaciones 2,3,5,10-25,27,28 de la solicitud se considera que es nueva e implica actividad inventiva y aplicación industrial (arts. 6.1 y 8.1.LP/1986).