

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 901**

51 Int. Cl.:
C08L 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09791522 .7**
96 Fecha de presentación: **14.08.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2315807**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.05.2011**

54 Título: **Composiciones de poliol**

30 Prioridad:
20.08.2008 US 90283 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.10.2012

73 Titular/es:
**Rhein Chemie Corporation
145 Parker Court
Chardon, OH 44024, US**

72 Inventor/es:
MCAFEE, Elwin, R.

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 388 901 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

Composiciones de poliol

Antecedentes de la invención

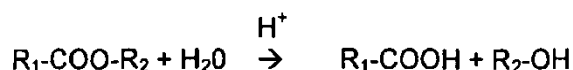
5 La presente invención se refiere generalmente a composiciones de poliéster estabilizadas contra la hidrólisis y que tienen un índice de acidez reducido, además de a composiciones que comprenden carbodiimidas aromáticas estéricamente impedidas útiles para la reducción del índice de acidez de los poliésteres, además de para la estabilización de los mismos contra la hidrólisis, a los procedimientos de preparación de tales composiciones y al procedimiento para estabilizar contra la hidrólisis y/o reducir el índice de acidez de composiciones de poliéster, y a las anteriores en las que los polioles son poliésteres de base biológica tales como polioles basados en aceite de soja o de ricino.

10 En general, como es sabido por un experto en la materia, las composiciones de poliuretano pueden formarse a partir de la reacción de poliisocianatos y polioles (la reacción de $-N=C=O/-OH$). Pueden usarse muchos tipos de compuestos de poliol en la formación de poliuretanos y pueden ser, generalmente, tanto poliésteres como poliésteres. Los polioles basados en poliésteres pueden usarse en la producción de espumas de poliuretano útiles para, entre otros, las industrias de la construcción, la edificación y del automóvil.

15 Convencionalmente, los poliésteres se derivan de fuentes de petróleo. Sin embargo, las consideraciones medioambientales han hecho que el uso de fuentes renovables naturales para polioles sea de gran importancia. Actualmente, los polioles de base biológica pueden derivarse de aceites vegetales y, posteriormente, usarse en la producción de poliuretanos. Dos fuentes de base biológica importantes son aceite de soja y aceite de ricino. Pueden lograrse ahorros ecológicos significativos mediante el uso de polioles de base biológica con respecto al uso de polioles basados en petróleo. Los polioles de base biológica han encontrado uso, entre otros, en la fabricación y producción de espumas de poliuretano, que incluyen espumas de poliuretano rígidas y flexibles.

20 Hasta ahora se han realizado diversos procedimientos para la producción de polioles de base biológica. A modo de ejemplo se hace referencia a las patentes de EE.UU. números 6.476.244, 6.759.542, 6.686.435, 6.258.869 y 5.482.980 y a la publicación de solicitud de patente de EE.UU. número 2007/0265459. Generalmente, para la producción de poliésteres se emplea polimerización por condensación, en la que se hacen reaccionar grupos carboxilo e hidroxilo. Como la mayoría de las materias primas renovables carecen de grupos hidroxilo, tal como el aceite de soja, la introducción de grupos hidroxilo necesita una etapa de polimerización previa para introducir primero el grupo hidroxilo. Por ejemplo, la introducción puede llevarse a cabo mediante tratamiento con peroxiácidos para formar epóxidos, seguido de reacción con nucleófilos, formándose así los grupos hidroxilo. Se hace referencia, por ejemplo, a la publicación de solicitud de patente de EE.UU. número 2007/0265459 referente a la producción de polioles basados en soja.

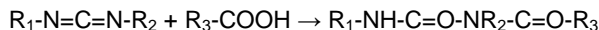
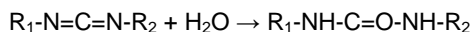
25 Un problema asociado a las composiciones de poliol de base biológica, tales como los polioles basados en soja, es el alto índice de acidez de tales composiciones en comparación con los polioles basados en petróleo más convencionales, siendo el índice de acidez generalmente la medida de la cantidad de grupos ácido carboxílico en el compuesto químico, tal como un ácido graso. Además, puede producirse la degradación o descomposición hidrolítica de productos que contienen poliéster, por ejemplo, aquellos producidos por reacciones de policondensación y/o que contienen productos de reacciones de policondensación, tal como poliésteres por agua y ácidos, y reducir la vida útil de tales materiales. Como es generalmente entendido, la degradación hidrolítica de un material que contiene poliéster es esencialmente la inversa de una reacción de condensación e implica la escisión de un grupo éster por agua y ácido para formar un ácido carboxílico y un alcohol como se representa por la siguiente reacción:



35 Un vez que ha empezado un procedimiento tal, continúa e incluso se acelera autocatalíticamente produciendo una descomposición sustancial en el poliéster. Como debe apreciarse, la hidrólisis del poliéster altera sustancialmente la capacidad de uso y la vida útil de la composición de poliol que contiene poliéster. Por tanto, es de gran importancia la reducción del índice de acidez y la estabilización contra la hidrólisis de los polioles que contienen poliéster.

40 Hasta este momento se han intentado diversas composiciones y procedimientos para reducir la escisión hidrolítica de materiales que contienen poliéster. A modo de referencia, el empleo de compuestos de (poli)carbodiimida como estabilizadores de la hidrólisis se trata en las patentes de EE.UU. número: 3.193.523; 5.434.305; 5.130.360; 6.498.225; 5.210.170; y 6.602.926 y la publicación de solicitud de EE.UU. número 2007/0066727.

45 La estabilización contra la hidrólisis por carbodiimidas resulta generalmente de sus reacciones con agua para formar urea y con grupos carboxilo libre para formar acilureas como se muestra por las siguientes reacciones, respectivamente:



5 Sin embargo, existen diversos problemas con el uso de carbodiimidias como aditivos de estabilización que reducen la eficacia de estabilización global. Por ejemplo, se sabe que se producen reacciones entre las propias carbodiimidias; similarmente, pueden producirse reacciones secundarias con isocianatos durante la producción de poliuretanos, y hay una tendencia de las carbodiimidias a migrar fuera de los productos de policondensación. Además, el procesamiento incorrecto puede tener un impacto sobre la higiene industrial.

10 Otros compuestos ampliamente conocidos como secuestrantes de humedad que pueden reaccionar con agua en sistemas de poliuretano para así eliminar la misma se han usado en sistemas de recubrimiento de poliuretano. Por ejemplo, la patente de EE.UU. número 5.264.148 desvela el uso de oxazolidinas como secuestrantes de agua en sistemas de recubrimiento de poliuretano de curado por humedad en los que estas oxazolidinas reaccionan con agua para formar aminoalcoholes secundarios y cetonas.

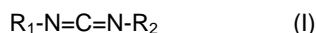
15 Los compuestos de imidazol catalíticos también se han usado para la catálisis de reacciones de poliuretano, que incluyen imidazoles tales como 1-metilimidazol. Tales catalizadores se han usado especialmente en la producción de espumas rígidas de poliuretano.

En vista de lo anterior, debe apreciarse que sigue existiendo la necesidad de una composición de poliéster de base biológica que tenga un índice de acidez reducido y estabilizadas contra la hidrólisis.

Breve resumen de la invención

20 Sorprendentemente, ahora se ha encontrado que las novedosas formulaciones y composiciones de la presente invención reducen el índice de acidez de una composición de poliéster de base biológica y proporcionan estabilización hidrolítica contra la hidrólisis, aumentando así la capacidad de uso y la vida útil de las composiciones de poliéster de base biológica según la invención. Además, se ha encontrado que tal formulación puede proporcionar efecto sinérgico.

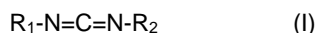
25 Se contempla ampliamente, según al menos una realización presentemente preferida de la invención, una composición de poliéster de base biológica que tiene un índice de acidez reducido y que se estabiliza eficazmente contra la hidrólisis que comprende: a) un poliéster de base biológica que tiene enlaces éster, b) una carbodiimida según la fórmula (I)



30 en la que R_1 y R_2 , independiente entre sí, son grupos alquilo, cicloalquilo o arilo opcionalmente sustituidos, y c) al menos una de una oxazolidina.

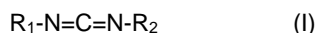
Además, se contempla la composición anterior en la que el poliéster de base biológica es un poliéster basado en soja y/o un poliéster basado en aceite de ricino. Además, según una realización de la invención, la carbodiimida puede ser una carbodiimida estéricamente impedida que incluye 2,2',6,6'-tetraisopropildifenilcarbodiimida. Además, se contempla la composición anterior en la que la oxazolidina es 3-etil-2-metil-2-(3-metilbutil)-1,3-oxazolidina.

35 En otra realización de la presente invención hay un procedimiento para la reducción del índice de acidez de un poliéster de base biológica que comprende las etapas de: proporcionar un poliéster de base biológica que tiene enlaces éster y mezclar el poliéster de base biológica con una carbodiimida según la fórmula (I)



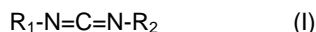
40 en la que R_1 y R_2 , independiente entre sí, son grupos alquilo, cicloalquilo o arilo opcionalmente sustituidos y al menos una de una oxazolidina.

En otra realización de la presente invención se contempla un poliuretano formado por la reacción de un poliéster que contiene poliéster de base biológica y un isocianato (la reacción $-N=C=O$ / $-OH$) en el que dicho poliéster de base biológica se ha tratado con una carbodiimida según la fórmula (I)



45 en la que R_1 y R_2 , independiente entre sí, son grupos alquilo, cicloalquilo o arilo opcionalmente sustituidos y al menos una de una oxazolidina, para así reducir el índice de acidez y/o proporcionar la estabilización contra la hidrólisis, por el cual el poliéster de base biológica tiene un índice de acidez reducido y se estabiliza contra la escisión hidrolítica de los enlaces éster.

50 En otra realización de la presente invención se contempla un artículo, tal como una espuma de poliuretano, formada a partir de un poliuretano formado mediante la reacción de un isocianato y un poliéster de base biológica, tratándose dicho poliéster por mezcla con una carbodiimida según la fórmula (I)



en la que R_1 y R_2 , independiente entre sí, son grupos alquilo, cicloalquilo o arilo opcionalmente sustituidos y al menos una de una oxazolidina, para así reducir el índice de acidez y/o proporcionar la estabilización contra la hidrólisis.

- 5 Para un mejor entendimiento de la presente invención, junto con otras y más características y ventajas de la misma, se hace referencia a la siguiente descripción. El alcance de la invención se señalará en las reivindicaciones adjuntas.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

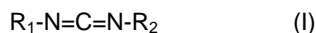
En una realización de la invención, una carbodiimida según la fórmula (I)



en la que R_1 y R_2 , independiente entre sí, son grupos alquilo, cicloalquilo o arilo opcionalmente sustituidos y al menos una de una oxazolidina, se añaden a una composición de polioléster de base biológica. El polioléster de base biológica es uno que tiene un contenido de ácido que se refleja por su índice de acidez que es mayor que el índice de acidez general encontrado en los poliolésteres basados en petróleo. En una realización preferida, el polioléster se deriva de un aceite vegetal tal como de aceite de soja. Como se usa en este documento, se entiende que el índice de acidez significa el número de miligramos de hidróxido potásico requeridos para neutralizar los ácidos grasos libres contenidos en un (1) gramo de sustancia.

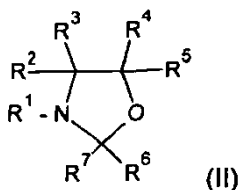
- 15

La carbodiimida de una realización preferida es una carbodiimida estéricamente impedida según la fórmula (I)



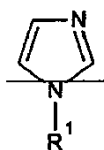
- 20 en la que R_1 y R_2 , independiente entre sí, son grupos alquilo, cicloalquilo o arilo opcionalmente sustituidos. En una realización preferida, R_1 y R_2 son grupo arilo sustituidos. En una realización preferida, R_1 y R_2 son cada uno grupos diisopropilfenilo, formando así 2,2',6,6'-tetraisopropildifenilcarbodiimida.

Las oxazolidinas de la realización preferida se corresponden con la fórmula (II)



- 25 en la que R_1 es hidrógeno o alquilo de cadena lineal o ramificado opcionalmente sustituido, y R_2 a R_7 son, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo de cadena lineal o ramificado opcionalmente sustituido.

En una realización preferida, la oxazolidina es 3-etil-2-metil-2-(3-metilbutil)-1,3-oxazolidina.



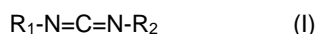
- 30 Con el fin de reducir el nivel de ácido del poliol que contiene poliéster de base biológica, la adición de la carbodiimida según la fórmula (I) y la al menos una de una oxazolidina de la misma al poliol de base biológica se realiza con calentamiento entre 50°C y 80°C durante entre 2 y 6 horas. Se ha encontrado que la adición de la carbodiimida según la fórmula (I) y al menos una de una oxazolidina de la misma puede realizarse al final de la reacción del poliol, mientras que el producto de poliol está todavía sometido al calor, aumentando así la facilidad y eficiencia de la adición. Sin embargo, debe también entenderse por un experto en la materia que la adición podría realizarse
- 35 alternativamente después de completarse la reacción del poliol por un procedimiento separado en el que el poliol se calienta por separado de la reacción del poliol.

- La carbodiimida según la fórmula (I) y al menos una de una oxazolidina de la misma puede añadirse por separado al poliol de base biológica o pueden estar juntos como parte de una pre-mezcla. Debe observarse que las carbodiimidas según la fórmula (I) son frecuentemente sólidos similares a gel a temperatura ambiente, mientras que la oxazolidina y el imidazol son generalmente líquidos; por tanto, la premezcla de la carbodiimida y al menos una de una oxazolidina de la misma se realiza con calentamiento para permitir la transición de todos los compuestos a una fase líquida. Tras el enfriamiento de la premezcla puede producirse una separación de fases.
- 40

La carbodiimida preferida según la fórmula (I) está presente en la mezcla de carbodiimida y oxazolidina del 1 al 99 por ciento en peso, preferentemente entre el 5 y el 80% en peso, más preferentemente entre el 10 y el 50% en peso.

La cantidad de la carbodiimida según la fórmula (I) y la oxazolidina de la misma que puede añadirse al poliol está entre el 0,1 y el 10% en peso, preferentemente entre el 0,5 y el 5% en peso.

- 5 La presente invención proporciona además un procedimiento para reducir el índice de acidez de un poliol de base biológica que tiene enlaces poliéster que comprende: proporcionar un poliéster de base biológica y mezclar el poliol de base biológica con una carbodiimida estéricamente impedida según la fórmula



en la que R₁ y R₂, independiente entre sí, son grupos alquilo, cicloalquilo o arilo opcionalmente sustituidos

- 10 y al menos una de una oxazolidina.

El procedimiento comprende preferentemente calentar el poliol durante la etapa de mezclado a entre 50 y 80 grados Celsius durante entre 2-6 horas.

La presente invención proporciona además un inhibidor de ácido de poliol de base biológica que comprende una composición según la reivindicación 1.

- 15 Aunque la presente invención se ha descrito con referencia a detalles específicos de las realizaciones particulares anteriores y ejemplos particulares de más adelante, no se pretende que tales detalles se consideren limitaciones del alcance de la invención, excepto en tanto que y hasta el punto de que estén incluidas en las reivindicaciones adjuntas, y debe entenderse que diversos otros cambios y modificaciones pueden ser afectados en ésta por un experto en la materia sin apartarse del alcance o espíritu de la invención.

- 20 Como se usa en esta memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una", "el" y "la" incluyen referentes plurales, a menos que el contenido dicte claramente de otro modo.

Ejemplos:

- 25 Se prepararon dos mezclas que comprendían 2,2',6,6'-tetraisopropildifenilcarbodiimida y 3-etil-2-metil-2-(3-metilbutil)-1,3-oxazolidina, estando la carbodiimida en la cantidad del 25% en peso y el 50% en peso, Tabla 1 y Tabla 2, respectivamente. Entonces, las mezclas se añadieron cada una a un poliéster basado en soja a diversas cantidades y se midió el índice de acidez y el índice de color.

Como se muestra en la Tablas 1 y 2, se redujo el índice de acidez de los poliésteres basados en soja y aumentó el índice de color.

Tabla 1:

2,2',6,6'-tetraisopropildifenilcarbodiimida y 3-etil-2-metil-2-(3-metilbutil)-1,3-oxazolidina (25% en peso de carbodiimida)		
% añadido	Índice de acidez	Índice de color
0	9,4	2
0,3	8,8	7
0,5	7,9	7
0,8	7,4	8
1,0	6,8	8
1,6	5,9	8

30

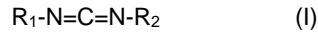
ES 2 388 901 T3

Tabla 2:

2,2',6,6'-tetrakisopropildifenilcarbodiimida y 3-etil-2-metil-2-(3-metilbutil)-1,3-oxazolidina (50% en peso de carbodiimida)		
% añadido	Índice de acidez	Índice de color
0	9,4	2
0,3	8,6	6
0,5	8,0	7
0,8	7,4	7
1,0	6,6	8
1,6	5,7	8

REIVINDICACIONES

1. Una composición de poliol de base biológica que tiene enlaces éster formada mezclando un poliéster de base biológica con una carbodiimida estéricamente impedida según la fórmula



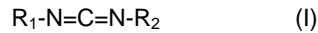
5 en la que R_1 y R_2 , independiente entre sí, son grupos alquilo, cicloalquilo o arilo opcionalmente sustituidos y al menos una de una oxazolidina.

2. La composición de poliol de base biológica según la reivindicación 1, en la que el poliéster de base biológica está formada a partir de aceite de soja o aceite de ricino.

10 3. La composición de poliol de base biológica según la reivindicación 1, en la que la carbodiimida es 2,2',6,6'-tetrakisopropildifenilcarbodiimida.

4. La composición de poliol de base biológica según la reivindicación 1, en la que la oxazolidina es 3-etil-2-metil-2-(3-metilbutil)-1,3-oxazolidina.

15 5. Un procedimiento para reducir el índice de acidez de un poliol de base biológica que tiene enlaces poliéster que comprende: proporcionar un poliéster de base biológica y mezclar el poliol de base biológica con una carbodiimida estéricamente impedida según la fórmula



en la que R_1 y R_2 , independiente entre sí, son grupos alquilo, cicloalquilo o arilo opcionalmente sustituidos y al menos una de una oxazolidina.

20 6. El procedimiento según la reivindicación 5 que comprende además calentar el poliol durante la etapa de mezclado a entre 50 y 80 grados Celsius durante 2-6 horas.

7. Un inhibidor de ácido de poliol de base biológica que comprende una composición según la reivindicación 1.