

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 096**

51 Int. Cl.:
C08G 63/672 (2006.01)
C08G 63/664 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07009499 .0**
96 Fecha de presentación: **11.05.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1990355**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.11.2008**

54 Título: **Uso de aductos de óxidos de propileno**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.11.2012

73 Titular/es:
COGNIS IP MANAGEMENT GMBH (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE

72 Inventor/es:
BIGORRA LLOSAS, JOAQUÍN;
LLAURADO, LUIS y
GUSI, FRANCESC

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 390 096 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).

DESCRIPCION

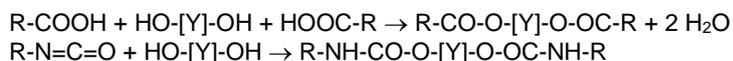
Uso de aductos de óxidos de propileno.

Campo de la invención

5 La presente invención está relacionada con el campo de los polímeros y se refiere al uso de dioles y polioles reactivos concretos a base de ácidos hidroxicarboxílicos o policarboxílicos como monómeros y disolventes reactivos.

Antecedentes de la invención

10 Un diol o glicol es un compuesto químico que contiene dos grupos hidroxilo. Los dioles vicinales tienen grupos hidroxilo enlazados a átomos adyacentes. Ejemplos de compuestos diólicos vicinales son etilenglicol y propilenglicol. Los dioles geminales tienen grupos hidroxilo que están enlazados al mismo átomo. Los dioles representan compuestos intermedios importantes, especialmente para la producción de polímeros tales como poliésteres y poliuretanos:



15 Un número grande de dioles se emplean como monómeros para preparar poliésteres o poliuretanos: ejemplos típicos incluyen glicoles, especialmente etilenglicol y propilenglicol. En ciertos casos son bastante útiles y deseables las moléculas que tienen una longitud de cadena más larga que los productos de hidrogenación de ácidos dicarboxílicos, por ejemplo, 1,6-hexanodiol o 1,12-dodecanodiol. Un tercer grupo de dioles comprende los productos de apertura de anillo de olefinas epoxiladas, por ejemplo el producto de apertura de anillo de 1,2-epoxidodecano con agua.

20 Sin embargo, un serio inconveniente es que los dioles de acuerdo con el estado de la técnica exhiben normalmente o bien una polaridad insatisfactoria o bien carecen de una estructura química que es de una cadena demasiado corta o que resulta desventajosa por otros motivos. Por ejemplo, los glicoles tales como etilenglicol o propilenglicol, así como los α,ω -dioles de cadena más larga, son bastante adecuados para la producción de polímeros simétricos, pero la polaridad de los dioles llega a ser más pobre a medida que la cadena carbonada es más larga. Por otro lado, 25 los productos de apertura de anillo de epóxidos exhiben una polaridad mucho mejor debido a grupos OH vicinales, pero los mismos no permiten la producción de polímeros simétricos. Aunque teóricamente es posible sintetizar dioles a medida que reúnen todos los requisitos con respecto a polaridad y estructura, el estado de la técnica únicamente sugiere soluciones bastante complejas y costosas que no son adecuadas para ser puestas en práctica.

30 Un segundo problema se refiere al hecho de que los polímeros se comercializan normalmente como soluciones o dispersiones, las cuales requieren disolventes orgánicos específicos. Disolventes adecuados incluyen compuestos aromáticos, alcoholes y cetonas, los cuales comparten todos ellos el mismo inconveniente de ser altamente volátiles. Sin embargo, los disolventes con un alto valor VOC llegan a estar cada vez más restringidos por motivos ambientales.

35 Por tanto, el objeto de la presente invención ha consistido en encontrar una solución para dos problemas muy diferentes en la industria de los polímeros. El primer problema que subyace en la invención ha consistido en desarrollar nuevos dioles con una polaridad mejorada y con una alta flexibilidad con respecto a su estructura química y que pueden obtenerse con un pequeño esfuerzo técnico. El segundo problema se refiere a la identificación de nuevos disolventes para soluciones o dispersiones de polímeros, que permita la producción de composiciones con un alto contenido en materia sólida a baja viscosidad reduciendo al mismo tiempo el valor VOC.

40 Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere al uso de aductos de 2 a 50, preferentemente 4 a 15 moles de óxido de propileno a ácidos hidroxicarboxílicos o ácidos policarboxílicos como componentes monoméricos o comonoméricos en la producción de poliésteres y poliuretanos con disolventes reactivos para polímeros.

45 De manera sorprendente se ha observado que los aductos de óxido de propileno de ácidos hidroxicarboxílicos y/o policarboxílicos solucionan el problema complejo de un modo ideal. La propoxilación de las moléculas conduce a la formación de dioles o polioles dependiendo del número de funciones de ácido carboxílico en la molécula. La función -COO- próxima al grupo OH terminal mejora la polaridad de la molécula, mientras que la estructura química preferida del diol o poliol puede ser seleccionada en un amplio intervalo eligiendo el ácido hidroxicarboxílico o ácido policarboxílico apropiado, en particular el ácido dicarboxílico. La esterificación puede ser efectuada de acuerdo con 50 técnicas conocidas y representa un proceso unitario convencional dentro de la industria química. Al mismo tiempo,

los nuevos dioles exhiben también propiedades disolventes muy buenas para poliésteres y poliuretanos. El uso de los nuevos productos como disolventes permite incrementar la cantidad de sólidos en la composición, al tiempo que se mantiene la viscosidad, o bien disminuir la viscosidad al tiempo que se mantiene el contenido en sólidos, dependiendo del tipo de producto que requiere el mercado. Debido a grupos hidroxilo libres en estos nuevos disolventes los mismos pueden reaccionar con isocianatos junto con los grupos hidroxilo de las resinas, reduciendo la cantidad de VOC.

Acidos hidroxicarboxílicos

El ácido hidroxicarboxílico útil que sirve como material convencional para la preparación de los dioles o polioles a utilizar de acuerdo con la invención, se puede seleccionar el grupo consistente en ácido glicólico, ácido láctico, ácido (iso)cítrico, ácido málico, ácido tartárico, ácido ricinoleico y ácido 12-hidroxiesteárico. Las especies preferidas son ácido láctico y ácido ricinoleico.

Acidos policarboxílicos

Los ácidos dicarboxílicos útiles que sirven también como materiales convencionales para los dioles o polioles a utilizar de acuerdo con la invención, se seleccionan del grupo consistente en ácidos dicarboxílicos C₂-C₁₄ alifáticos, saturados o insaturados, especialmente ácido maleico, ácido sebácico, ácido succínico y preferentemente ácido adípico.

Propoxilación

La preparación de los dioles y polioles se puede efectuar según técnicas conocidas. Normalmente, la propoxilación se efectúa en un reactor a presión agitado bajo presiones de 1 a 10 y preferentemente 2 a 7 bares y a una temperatura de 100 a 200° C y preferentemente de 150 a 190° C. La reacción necesita generalmente la presencia de un catalizador que con preferencia es un catalizador alcalino homogéneo, y a veces también heterogéneo, tal como, por ejemplo, metilato sódico o terc-butilato potásico. El catalizador se añade en cantidades de 0,01 a 1, preferentemente de 0,05 a 0,5% en peso calculado sobre el material de partida. En el caso de ácidos hidroxicarboxílicos, el óxido de propileno se puede añadir a la función hidroxilo y/o insertar en el enlace carbonilo. En el caso de ácidos poli- o en particular dicarboxílicos como es lógico solo tiene lugar la inserción. La relación molar entre los ácidos hidroxicarboxílicos o bien policarboxílicos por un lado y óxido de propileno por otro puede diferir dentro de un amplio intervalo. Con fines de la aplicación y con respecto a la manipulación de los productos finales, los cuales serán normalmente líquidos a temperatura ambiente, la relación molar le seguirá en un valor promedio de 2 a 50 y con preferencia de 4 a 15. Estos números han de ser entendidos como la relación molar de los componentes al comienzo de la reacción. Por ejemplo, en el caso de añadir 20 moles de óxido de propileno a 1 mol de ácido adípico, la distribución de óxido de propileno con respecto a los dos grupos ácido carboxílico seguirá reglas estadísticas, lo cual significa que, en promedio, se encontrarán 10 moles insertados en cada uno de los enlaces carbonilo.

Según una alternativa, también es posible obtener los dioles y polioles a utilizar de acuerdo con la presente invención por esterificación de los respectivos ácidos con oligopropilenglicoles tal como di- o tripropilenglicol. Esto representa una vía adecuada en el caso de que el grado proyectado de propoxilación o por decir mejor el número medio de unidades de óxido de propileno en la molécula sea pequeño o no exista una necesidad particular para separar, del producto, glicoles sin reaccionar.

Ejemplo 1

40 Acido ricinoleico + 5,5 PO

Un reactor a presión fue cargado con 548 g (1,8 moles) de ácido ricinoleico y 4 g de una solución acuosa de hidróxido potásico (50% en peso). Después de purgar el reactor y aplicar vacío para eliminar toda traza de oxígeno, se añadieron 580 g (10 moles) de óxido de propileno. La temperatura se ajustó a un valor de 150 a 170° C y la presión se mantuvo en 2 a 2,5 bares. Una vez finalizada la adición, el reactor se mantuvo durante otra hora a 170° C y posteriormente se enfrió y se despresurizó. El ácido ricinoleico propoxilado se obtuvo como un líquido de color amarillo a parduzco.

Ejemplo 2

Acido ricinoleico + 11 PO

50 Un reactor a presión fue cargado con 548 g (1,8 moles) de ácido ricinoleico y 6 g de una solución acuosa de hidróxido potásico (50% en peso). Después de purgar el reactor y aplicar vacío para eliminar toda traza de oxígeno, se añadieron 1.160 g (20 moles) de óxido de propileno. La temperatura se ajustó a un valor de 150 a 170° C y la

presión se mantuvo en 2 a 2,5 bares. Una vez finalizada la adición, el reactor se mantuvo durante otra hora a 170° C y posteriormente se enfrió y se despresurizó. El ácido ricinoleico propoxilado se obtuvo como un líquido de color parduzco.

Ejemplo 3

5 Acido adípico + 8 PO

Un reactor a presión fue cargado con 730 g (5 moles) de ácido adípico y 5 g de una solución acuosa de terc-butolato potásico (50% en peso). Después de purgar el reactor y aplicar vacío para eliminar toda traza de oxígeno, se añadieron 2.320 g (40 moles) de óxido de propileno. La temperatura se ajustó a un valor de 160 a 190° C y la presión se mantuvo en 2,5 a 3 bares. Una vez finalizada la adición, el reactor se mantuvo durante otra hora a 180° C y posteriormente se enfrió y se despresurizó. El ácido ricinoleico propoxilado se obtuvo como un líquido de color amarillo a parduzco.

REIVINDICACIONES

1. Uso de aductos de 2 a 50 moles de óxido de propileno a un mol de

(a) un ácido hidroxicarboxílico seleccionado del grupo consistente en ácido glicólico, ácido láctico, ácido (iso)cítrico, ácido málico, ácido tartárico, ácido ricinoleico y ácido 12-hidroxiesteárico o

5 (b) un ácido policarboxílico seleccionado del grupo consistente en ácido adípico, ácido maleico, ácido succínico y ácido sebácico,
como componentes monoméricos o comonoméricos en la producción de poliésteres.

2. Uso de aductos de 2 a 50 moles de óxido de propileno a un mol de

(a) un ácido hidroxicarboxílico seleccionado del grupo consistente en ácido glicólico, ácido láctico, ácido (iso)cítrico, ácido málico, ácido tartárico, ácido ricinoleico y ácido 12-hidroxiesteárico o

10 (b) un ácido policarboxílico seleccionado del grupo consistente en ácido adípico, ácido maleico, ácido succínico y ácido sebácico,
como disolventes reactivos para polímeros seleccionados del grupo consistente en poliésteres y poliuretanos.

3. Uso según las reivindicaciones 1 y/o 2, caracterizado porque dichos aductos a ácidos hidroxí- o policarboxílicos comprenden en promedio de 4 a 15 unidades óxido de propileno.