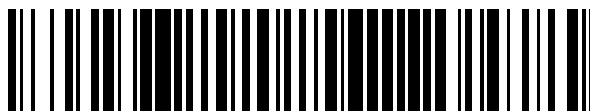


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 425 207**

51 Int. Cl.:

C08G 65/329 (2006.01)

C08G 65/331 (2006.01)

C08G 83/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2010** **E 10768741 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2013** **EP 2488568**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de alcoxilatos de ácido polihidroxibenzoico altamente ramificados**

30 Prioridad:

16.10.2009 EP 09173299

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

14.10.2013

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

SCHÖNFELDER, DANIEL;
BRUCHMANN, BERND;
CRISTADORO, ANNA;
LÖFFLER, ACHIM;
SCHOPHOL, MATTHIAS y
KUNST, ANDREAS

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 425 207 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

Procedimiento para la obtención de alcoxilatos de ácido polihidroxibenzoico altamente ramificados

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de alcoxilatos de ácido polihidroxibenzoico hiper-ramificados.

5 Dendrimeros, arbores, polimeros starbust o polimeros hiper-ramificados son denominaciones de polimeros que se distinguen por una estructura fuertemente ramificada y una funcionalidad elevada. Dendrimeros son macromoléculas unitarias desde el punto de vista molecular, con una estructura altamente simétrica. Los dendrimeros se pueden obtener partiendo de una molécula central, mediante enlace controlado, gradual, de monómeros polifuncionales con monómeros ya enlazados. En este caso, con cada paso de enlace se multiplica el número de grupos terminales
10 monómeros (y con ello de enlaces) en el factor 2 o superior a 2, y se obtienen polimeros estructurados por generaciones, monodispersos, con estructuras ramificadas, que son esféricas en el caso ideal, y cuyas ramas contienen en cada caso exactamente el mismo número de unidades de monómero. Sin embargo, la obtención de dendrimeros monodispersos se complica porque en cada paso de enlace se deben introducir y eliminar de nuevo grupos protectores, y antes del comienzo de cada nueva etapa de crecimiento son necesarias operaciones de purificación intensivas, por lo cual se obtienen habitualmente dendrimeros sólo a escala de laboratorio.

La estructura por generaciones descrita es necesaria para generar estructuras dendrimeras de constitución completamente regular.

En contrapartida, los polimeros hiper-ramificados no son homogéneos desde el punto de vista molecular ni estructural. Estos se obtienen mediante una síntesis no por generaciones. Por lo tanto, tampoco es necesario aislar y purificar productos intermedios. Se pueden obtener polimeros hiper-ramificados mediante mezclado simple de los componentes necesarios para la síntesis y su reacción en una denominada reacción de una etapa. Los polimeros hiper-ramificados pueden presentar sub-estructuras dendrimeras. No obstante, éstos presentan además cadenas de polimeros lineales y ramas de polímero desiguales. Para la síntesis de polimeros hiper-ramificados son apropiados en especial los denominados monómeros AB_x. Estos presentan dos grupos funcionales A y B diferentes en una
20 molécula, que pueden reaccionar intermolecularmente entre sí bajo formación de un enlace. En este caso, el grupo funcional A está contenido sólo una vez por molécula, y el grupo funcional B está contenido dos o más veces. Mediante la reacción de dichos monómeros AB_x entre sí se producen polimeros no ramificados con puntos de ramificación dispuestos regularmente. Los polimeros presentan casi exclusivamente grupos B en los extremos de cadenas.

Además se pueden obtener polimeros hiper-ramificados a través de la ruta de síntesis A_x + B_y. En ésta, A_x y B_y representan dos diferentes monómeros con los grupos funcionales A y B, y los índices x e y representan el número de grupos funcionales por monómero. En la síntesis de A_x + B_y, representada en este caso en el ejemplo de una síntesis A₂ + B₃, se hace reaccionar un monómero difuncional A₂ con un monómero trifuncional B₃. En este caso se produce en primer lugar un aducto 1 : 1 a partir de A y B con una media de un grupo funcional A y dos grupos
35 funcionales B, que pueden reaccionar entonces igualmente para dar un polímero hiper-ramificado. También los polimeros hiper-ramificados obtenidos de este modo presentan predominantemente grupos B como grupos terminales.

En el sentido de la invención, la característica "hiper-ramificado" en relación con los polimeros significa que el grado de ramificación DB (degree of branching) de las respectivas sustancias, que se define como

$$DB (\%) = \frac{T+Z}{T+Z+L} \times 100,$$

40 significando T el número medio de unidades de monómero enlazadas en posición terminal, Z el número medio de unidades de monómero que forman las ramificaciones y L el número medio de unidades de monómero enlazadas linealmente en las macromoléculas de las respectivas sustancias, asciende a un 10 hasta un 95 %, preferentemente a un 25 hasta un 90 %, y de modo especialmente preferente a un 30 hasta un 80 %.

45 Mediante el grado de ramificación definido de este modo se diferencian los polimeros no dendrimeros hiper-ramificados de los polimeros dendrimeros. Los polimeros son "dendrimeros" si su grado de ramificación DB asciende a un 99 hasta un 100 %. De este modo, un dendrímero presenta el máximo índice posible de puntos de ramificación que se puede alcanzar sólo mediante una estructura altamente simétrica. Para la definición de "degree of branching" véase también, H. Frey et al., Acta Polym. 1997, 48, 30.

Por lo tanto, en el ámbito de esta invención se entiende por polímeros hiper-ramificados macromoléculas esencialmente no reticuladas, que no son homogéneas desde el punto de vista estructural. Pueden estar estructuradas partiendo de una molécula central, análogamente a dendrímeros, pero con longitud de cadena de ramas no homogénea. No obstante, también pueden presentar estructura lineal con ramas funcionales en posición lateral, o presentar partes moleculares lineales y ramificadas. Para la definición de dendrímeros y polímeros hiper-ramificados véase también P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 y H. Frey et al., Chem. Eur. J. 2000, 6, nº 14, 2499. Se pueden encontrar otros datos sobre polímeros hiper-ramificados y su síntesis, a modo de ejemplo, en J. M. S. - Rev. Macromol. Chem. Phys., C37(3), 555-579 (1997) y la literatura aquí citada.

C. J. Hawker et al., Hyperbranched Poly(ethyleneglicol)s: A New Class of Ion-Conducting Polymers", Macromolecules 1996, 29, 3831-3838, describe la obtención de ésteres de poliéter hiper-ramificados a base de oligoetilenglicoles y 3,5-dihidroxibenzoato de metilo. En este caso, en una síntesis de varias etapas se obtienen en primer lugar macromonómeros AB₂ a base de 3,5-dihidroxibenzoato de metilo y oligoetilenglicol. Partiendo de di-, tri- o hexaetilenglicoles adquiribles en el comercio, mediante reacción con un equivalente de terc-butildifenilclorosilano en presencia de trietilamina, se obtiene un oligoetilenglicol protegido en el extremo de cadena. En el otro extremo de cadena se substituye el grupo hidroxilo por un átomo de bromo mediante bromación con tetrabromometano y trifenilfosfina. Finalmente, el oligoetilenglicol derivatizado de este modo se hace reaccionar con 3,5-dihidroxibenzoato de metilo en presencia de carbonato potásico y 18-corona-6. Finalmente, los grupos protectores de silano se disocian de nuevo con cloruro de hidrógeno en metanol. El macromonómero AB₂ obtenido de este modo se aísla, y a continuación se policondensa en presencia de cantidades catalíticas de diacetato de dibutilestano a 160°C en ausencia de un disolvente para dar éster de poliéter hiper-ramificado.

W. Lange y O. Kordsachia, síntesis y propiedades de poliésteres obtenibles a partir de vainillina y siringaldehído, madera como materia prima y material 39 (1981) 107 a 112, describen la obtención de poliésteres a base de ácido vainillínico (ácido 4-hidroxi-3-metoxibenzoico), o bien ácido siríngico (ácido 4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzoico) mediante condensación de ácido hidroxietilvainillínico, o bien ácido hidroxietilsiríngico, para dar poliéster lineal. Ácido hidroxietilvainillínico, o bien ácido hidroxietilsiríngico, se obtienen en una etapa de síntesis previa mediante reacción de sal sódica de ácido vainillínico, o bien ácido siríngico, con un mol de óxido de etileno. A partir de las sales sódicas se liberan los ácidos de hidroxietiléter mediante adición de ácido sulfúrico diluido. En un ejemplo se disuelve ácido vainillínico, o bien siríngico, en disolución de hidróxido sódico, y se introduce óxido de etileno en la disolución a 80°C. Los ácidos de hidroxietiléter se precipitan mediante adición de ácido sulfúrico diluido, el producto precipitado se separa por filtración, se lava con agua, se seca, y finalmente se purifica mediante recristalización reiterada. La formación de poliéster se lleva a cabo finalmente como condensación por fusión en vacío.

La obtención de poliésteres lineales mediante policondensación de ácido hidroxietilvainillínico mediante condensación por fusión a temperaturas de 200 a 300°C en vacío se describe también en la US 2 686 198.

La DD 273 841 se refiere a la alcoxilación de ácido gálico, o bien derivados de ácido gálico, con óxido de propileno, óxido de etileno, epiclorhidrina o tetrahidrofurano. Como derivado de ácido gálico se emplea preferentemente galato de n-propilo. En los ejemplos de ejecución se hace reaccionar en un autoclave ácido gálico con óxido de etileno, óxido de propileno, o bien tetrahidrofurano. En este caso, si se trata de óxido de propileno en presencia de hidróxido potásico y en el caso de tetrahidrofurano, se trabaja en presencia de trifluoruro bórico-eterato como catalizador. No se describe la formación de ésteres de poliéter a partir de los alcoxilatos de ácido gálico.

Es tarea de la invención poner a disposición un procedimiento, en lo posible sencillo de realizar, para la obtención de alcoxilatos de ácido polihidroxibenzoico hiper-ramificados.

El problema se soluciona mediante un procedimiento para la obtención de alcoxilatos de ácido polihidroxibenzoico hiper-ramificados que comprende los pasos

(a) reacción de al menos un polihidroxibenzoato con uno o varios óxidos de alquileo, en caso dado en presencia de un catalizador básico,

(b) reacción de los alcoxilatos de ácido polihidroxibenzoico formados en el paso a) bajo transesterificación para dar alcoxilatos de ácido polihidroxibenzoico hiper-ramificados.

El procedimiento según la invención se distingue por una simplicidad sorprendente. Los alcoxilatos de polihidroxibenzoato formados en el paso (a) reaccionan adicionalmente sin más, bajo transesterificación, para dar los alcoxilatos de polihidroxibenzoato hiper-ramificados. Por consiguiente, el procedimiento según la invención se puede llevar a cabo como procedimiento denominado de una etapa. No es necesario un aislamiento del producto intermedio formado en el paso (a).

En general, el polihidroxibenzoato se hace reaccionar con el óxido de alquileo o los óxidos de alquileo bajo presión, en caso dado en presencia del catalizador básico en un autoclave. Habitualmente, la presión durante el

paso de alcoxilación a) asciende a 1 hasta 15 bar, preferentemente 3 a 8 bar, y la temperatura asciende a 60 hasta 180°C, preferentemente 90 a 120°C. Bajo estas condiciones, los alcoxilatos de polihidroxibenzoato formados in situ reaccionan adicionalmente bajo transesterificación para dar los ésteres de poliéter hiper-ramificados, de modo que los pasos (a) y (b) se desarrollan parcialmente en paralelo.

- 5 La reacción se lleva a cabo generalmente en ausencia de un disolvente. No obstante, también se puede trabajar en presencia de un disolvente. Son disolventes apropiados tolueno, xileno y otros hidrocarburos aromáticos inertes, THF, dioxano, otros éteres cíclicos inertes, DMSO y NMP.

- 10 Para la formación de estructuras hiper-ramificadas, al menos una parte de polihidroxibenzoato empleado presenta al menos 2 grupos OH. Los polihidroxibenzoatos empleados presentan generalmente 2 a 3 grupos OH. Son ejemplos de polihidroxibenzoatos apropiados los ésteres de ácido 2,3-, 2,4-, 2,5- y 2,6-dihidroxibenzoico, ácido 3,4- y 3,5-dihidroxibenzoico, de ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico (ácido gálico), de ácido 1,3,4,5-tetrahidroxibenzoico y de ácido 1,2,3,4,5-pentahidroxibenzoico. Son preferentes los ésteres de ácido gálico. Se pueden emplear también mezclas de los citados polihidroxibenzoatos.

- 15 En general se hacen reaccionar los ésteres de alquilo de ácidos polihidroxibenzoicos, preferentemente los ésteres de alquilo con 1 a 6 átomos de carbono. En el caso de ésteres metílicos se puede llegar también a la alcoxilación del grupo carboximetilo, los ésteres de polialquilenglicoléter formados en este caso (que presentan el grupo $-C(O)O-[CH_2CHRO]_n-H(Me)$) se pueden transesterificar con menos facilidad. Por lo tanto son preferentes los ésteres de alquilo a partir de alquilo con 2 átomos de carbono. Son especialmente preferentes los ésteres de propilo y butilo de ácidos polihidroxibenzoicos.

- 20 El polihidroxibenzoato se hace reaccionar en el paso (a) con uno o varios óxidos de alquileo, en caso dado en presencia de un catalizador básico. Óxidos de alquileo preferentes son óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y óxido de estireno, son especialmente preferentes óxido de etileno y óxido de propileno. También se pueden hacer reaccionar mezclas de óxidos de alquileo. Catalizadores básicos apropiados son hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de cesio, alcoholatos alcalinos, a modo de ejemplo metilato potásico y terc-butilato potásico, así como catalizadores de amina, a modo de ejemplo dimetilciclohexilamina, dimetiletanolamina, imidazol, imidazoles sustituidos y derivados de guanidina. La etoxilación de ácido gálico no requiere, a modo de ejemplo, un catalizador básico.

- 25 En general se completa la formación de alcoxilatos de ácido polihidroxibenzoico hiper-ramificados en el paso (b) una vez concluida la adición de óxido de alquileo mediante reacción subsiguiente simple de la mezcla de reacción. Este tiempo de reacción subsiguiente puede ascender a algunas horas, a modo de ejemplo de 1 a 3 horas. La adición de óxido de alquileo se efectúa en general durante un intervalo de tiempo de 0,25 a 8 horas, preferentemente 0,5 a 5 horas. El tiempo de reacción total (pasos a) y b)) asciende en general a 1,5 hasta 15, preferentemente 2 a 6 horas. En general se hacen reaccionar 1 a 15, preferentemente 1 a 10 moles, de modo especialmente preferente 1 a 5 moles de óxido de alquileo por mol de grupos hidroxilo de ácido polihidroxibenzoico.

- 30 Tras la reacción se descomprime el autoclave, y la mezcla de productos se rectifica para la eliminación de monómero restante. La elaboración se efectúa a temperaturas de 80-160°C y presiones de 5-300 mbar. Opcionalmente, la eliminación de óxido de alquileo se puede favorecer también mediante un gas de rectificación inerte adicional, como vapor de agua o nitrógeno. Opcionalmente se pueden eliminar cationes interferentes, como por ejemplo iones alcalinos, mediante cambiadores de iones ácidos, mediante agitación con agentes de adsorción, como por ejemplo silicatos de magnesio, o mediante extracción.

Los alcoxilatos de ácido polihidroxibenzoico hiper-ramificados obtenidos presentan en general un peso molecular promedio en número en el intervalo de 500 a 7000 g/mol y una polidispersividad en el intervalo de 1 a 4.

La invención se explica más detalladamente mediante los siguientes ejemplos.

45 Ejemplos

Los productos se midieron en entrada directa de ionización por electrospray-espectrometría de masas (ESI-MS) y con acoplamiento de cromatografía de permeación en gel-ESI-MS con tetrahidrofurano como disolvente.

El índice de OH se determinó mediante titración según el método DIN 53 240.

Ejemplo 1

- 50 En un autoclave de 300 ml se disponen 24,87 g (0,135 moles) de galato de metilo y 0,3 g (0,0043 moles) de metanolato potásico. El autoclave se inertiza con nitrógeno. La mezcla se seca durante 2 horas en vacío (< 15 mbar)

a 130°C. A continuación se aplica nitrógeno a presión y se descomprime el autoclave a 3,5 bar. A una temperatura de 130°C se inicia la adición de óxido de etileno, observándose un claro aumento de presión. Después de cierto tiempo la temperatura aumenta bruscamente. Después de haber añadido con dosificación la cantidad total de óxido de etileno (72,12 g, correspondientes a 1,75 moles) se deja reaccionar adicionalmente durante una hora más. Se

5

obtiene un producto con un índice de OH de 236 mg de KOH/g.

El producto se analiza por medio de análisis MALDI-ToF bajo empleo de hidroxibencilidenmalonitrilos (HBM) como matriz. Se identifican oligómeros hiper-ramificados con $n = 1,2,3,\dots,11$ unidades reiterativas, presentando el monómero principal $n = 8$ unidades reiterativas. Cada unidad reiterativa comprende en media 7 a 8 unidades óxido de etileno.

10 Ejemplo 2

En un autoclave de 300 ml se disponen 24,88 g (0,135 moles) de galato de metilo y 0,98 g (0,011 moles) de dimetiletanolamina. El autoclave se inertiza con nitrógeno. Tras aplicación a presión de nitrógeno se descomprime el autoclave a 3,5 bar. A una temperatura de 100°C se comienza con la adición de un total de 137,7 g (3,13 moles) de óxido de etileno. La presión aumenta rápidamente, tras un tiempo breve la temperatura aumenta bruscamente. Una

15

Ejemplo 3

En un autoclave de 300 ml se disponen 62,9 g (0,296 moles) de galato de propilo y 0,68 g (0,006 moles) de terc-butilato potásico. El autoclave se inertiza con nitrógeno. La mezcla de reacción se seca a 130°C en vacío (< 15 mbar). Tras aplicación a presión de nitrógeno se descomprime el autoclave a 3,5 bar. A 130°C se inicia la adición de un total de 157,14 g (2,71 moles) de óxido de propileno. Tras un tiempo de reacción de 19 horas se obtiene un

20

Ejemplo 4

En un autoclave de 300 ml se disponen 62,9 g (0,296 moles) de galato de propilo y 0,66 g (0,006 moles) de terc-butilato potásico. El autoclave se inertiza con nitrógeno. La mezcla se seca a 110°C en vacío (< 15 mbar). Tras aplicación a presión de nitrógeno se descomprime el autoclave a 3,5 bar. A 110°C se inicia la dosificación de un total de 157,14 g (3,57 moles). Tras adición de aproximadamente la mitad de la cantidad de óxido de etileno se observa un aumento repentino de presión y temperatura. Tras adición de la cantidad total de óxido de etileno, el óxido de etileno reacciona rápidamente, y tras un tiempo de reacción de un total de 10 horas se obtiene un producto con un

25

30

índice de OH de 220 mg de KOH/g.

El producto se analiza por medio de análisis MALDI-ToF bajo empleo de hidroxibencilidenmalonitrilos (HBM) como matriz. Se identifican oligómeros hiper-ramificados con $n = 1$ a 11 unidades reiterativas. Cada unidad reiterativa comprende en media 7 a 8 unidades óxido de etileno. No se identifican productos secundarios.

La distribución de oligómeros aislados se determina por medio de GPC-MS. El máximo de distribución se sitúa en $n = 8$ (octámero).

35

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de alcoxilatos de ácido polihidroxibenzoico hiper-ramificados que comprende los pasos
- 5 (a) reacción de al menos un polihidroxibenzoato con uno o varios óxidos de alquileo, opcionalmente en presencia de un catalizador básico,
- (b) reacción de los alcoxilatos de ácido polihidroxibenzoico formados en el paso (a) bajo transesterificación para dar alcoxilatos de ácido polihidroxibenzoico hiper-ramificados.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polihidroxibenzoato presenta 2 a 3 grupos OH.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el polihidroxibenzoato es un éster de ácido gálico.
- 10 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el polihidroxibenzoato es un polihidroxibenzoato de alquilo con 1 a 6 átomos de carbono.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el polihidroxibenzoato es un polihidroxibenzoato de propilo o butilo.
- 15 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el óxido de alquileo es seleccionado a partir del grupo constituido por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y óxido de estireno.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el catalizador básico es un hidróxido alcalino, un alcoholato alcalino o una amina.
- 20 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque en el paso (a) se hace reaccionar por mol de grupos OH de polihidroxibenzoato 1 a 15 moles de óxido de alquileo.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se lleva a cabo en una etapa sin aislamiento del producto intermedio formado en el paso (a).
- 10.- Alcoxilatos de ácido polihidroxibenzoico hiper-ramificados, obtenibles conforme al procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9.