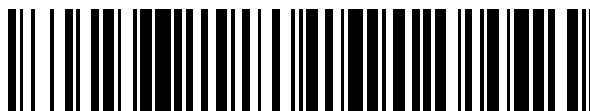


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 151**

51 Int. Cl.:

C08G 18/18 (2006.01)

C08G 18/22 (2006.01)

C08G 18/24 (2006.01)

C08G 18/71 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2010 E 10762922 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2013 EP 2493947**

54 Título: **Utilización de sales de ácidos grasos ramificados como catalizadores para la reacción de alcoholes en forma de estrella con isocianatos**

30 Prioridad:

28.10.2009 DE 102009046074

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

16.01.2014

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**LUNEAU, BENOIT;
ZANDER, LARS;
TENHAEF, ROLF;
WARKOTSCH, NADINE y
GIESEN, BRIGITTE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 438 151 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

Utilización de sales de ácidos grasos ramificados como catalizadores para la reacción de alcoholes en forma de estrella con isocianatos

La presente invención se refiere a la utilización de sales de ácidos grasos ramificados para la catálisis de la reacción de los alcoholes en forma de estrella con los isocianatos.

5 Para la reacción de los alcoholes en forma de estrella con los isocianatos se conocen distintos catalizadores en la tecnología actual. Los catalizadores preferidos corresponden aquí a las aminas terciarias como la diazabicyclooctano (DABCO) y los compuestos orgánicos de estaño, por ejemplo, las sales dialquílicas de estaño (IV) de los ácidos carboxílicos alifáticos como el dilaurato de estaño dibutílico y el dioctoato de estaño dibutílico. Ver la patente DE 10 2007 039648. En general existe un problema en la utilización de estos catalizadores que es que también se catalizan las reacciones secundarias no deseadas, como por ejemplo la trimerización de los isocianatos. Sobre todo cuando se emplean isocianatos que llevan grupos sililo, el problema reside en que se cataliza asimismo la reacción de los grupos sililo, lo que puede conducir a unas reacciones secundarias no deseadas de los productos de reacción.

15 Sorprendentemente se ha averiguado ahora que las sales de los ácidos grasos ramificados presentan unas propiedades de catálisis claramente mejores en lo que se refiere a la reacción de estos alcoholes en forma de estrella con isocianatos que tienen un grupo sililo, que los catalizadores empleados hasta el momento con este objetivo.

20 El empleo de dichas sales para la reacción de los alcoholes con isocianatos se conoce en la tecnología actual pero resultaba sorprendente que los compuestos ramificados exigentes desde el punto de vista estérico como los alcoholes en forma de estrella, pudieran reaccionar de forma tan efectiva por la acción de dichas sales.

Sorprendía especialmente que con una pequeña cantidad de catalizador y en un tiempo de reacción corto se pudiera conseguir una reacción casi completa de los grupos hidroxilo del alcohol en forma de estrella con los grupos isocianato.

25 También sorprendía que al emplear este catalizador no aparecieran apenas reacciones secundarias inesperadas, en particular incluso al emplear isocianatos portadores de grupos sililo.

30 Por lo tanto una primera ventaja es que en el empleo de un catalizador conforme a la invención se deben emplear cantidades inferiores de catalizador que al emplear un catalizador utilizado habitualmente.

35 Otra ventaja es que el producto de reacción que se obtiene debido a la escasa cantidad de catalizador empleada está libre de catalizadores, lo que es realmente una ventaja ya que la eliminación posterior del catalizador es cara y costosa. Otra ventaja es que el producto de reacción debido a la ausencia de iones amina y estaño, que en el empleo habitual de catalizadores frecuentes como DABCO o dilaurato de estaño dibutílico obligatoriamente aparecen en el producto final, se libra de que debido a las reacciones secundarias sean transferidos en productos secundarios inesperados y por este motivo la estabilidad al almacenamiento sea mucho mejor.

40 Otra ventaja es que el producto de reacción debido a la reacción casi cuantitativa de los grupos hidroxilo con grupos isocianato prácticamente no contiene grupos hidroxilo, de manera que el producto de reacción está exento de grupos reactivos, que asimismo podrían dar lugar a reacciones secundarias inesperadas.

Otra ventaja es que en el empleo del catalizador conforme a la invención también el producto de reacción obtenido directamente está bastante libre de productos secundarios.

45 Otro objetivo de la presente invención es, por lo tanto, la utilización de una sal de ácidos grasos ramificados para la catálisis de la reacción de los alcoholes en forma de estrella con los compuestos de isocianato que poseen un grupo sililo.

50 Otro objetivo de la presente invención es un procedimiento para fabricar polímeros en forma de estrella mediante la reacción de un alcohol en forma de estrella con compuestos de isocianato que llevan un grupo sililo, que se caracteriza por que para la catálisis de la reacción se utilice una sal de ácidos grasos ramificados.

55 Otro objetivo de la presente invención son asimismo los polímeros en forma de estrella que se obtienen por reacción de los alcoholes en forma de estrella con los compuestos de isocianato que tienen un grupo sililo, en presencia de sales de ácidos grasos ramificados así como una composición que contiene polímeros en forma de estrella conforme a la invención.

Los polímeros en forma de estrella conforme a la invención se caracterizan preferiblemente por que comprenden

- 5 menos de un 0,1% en peso, en particular menos de un 0,05% en peso, preferiblemente menos de un 0,03% en peso, sobre todo menos de un 0,02% en peso de catalizador. Se caracterizan además preferiblemente por que al menos un 95%, en particular al menos un 96 o un 97%, sobre todo al menos un 98% o un 99%, en particular todos los grupos hidroxilo de los alcoholes en forma de estrella reaccionan con los compuestos de isocianato. Se caracterizan preferiblemente por que en gran parte, preferiblemente todos están libres de compuestos de amina y estaño y/o son extraordinariamente estables. Se caracterizan además preferiblemente por que no contienen sustancias tóxicas.
- 10 Los ácidos grasos ramificados de la sal que se va a emplear conforme a la invención se seleccionan preferiblemente entre los ácidos grasos C_{3-24} , en particular C_{4-20} , en especial C_{6-16} . Preferiblemente hablaremos del ácido octánico, en particular del ácido 2-etilhexánico, o bien de un ácido decánico, en particular el ácido neodecánico.
- 15 Los contraiones de la sal que se va a emplear conforme a la invención se eligen preferiblemente de Zn (II) y Bi(III).
- 20 La sal que se va a emplear conforme a la invención se presenta en una configuración preferida, en forma de un complejo de varios núcleos.
- 25 Los catalizadores preferidos conforme a la invención son comercializados bajo los nombres Borch Kat 22 (CAS 68551-44-0; octoato de zinc 22% en peso, 78% en peso de ácidos grasos- C_{6-19}) y Borch Kat 24 (CAS 67874-71-9; 75% en peso de 2-etilhexanoato de bismuto; 25% en peso de ácidos grasos- C_{3-24}).
- 30 En una configuración preferida se emplean los polímeros en forma de estrella como alcoholes en forma de estrella, que presentan los grupos hidroxilo en la periferia.
- 35 Como alcoholes en forma de estrella se emplean preferiblemente conforme a la invención compuestos de la fórmula $Z(-X-A-Y-OH)_m$, donde Z equivale a una unidad de ramificación central que determina el número máximo de brazos de los polímeros en forma de estrella, A corresponde a un brazo polimérico hidrofílico, X e Y, independientemente uno de otro, corresponden a un enlace químico o bien un radical divalente, orgánico, de bajo peso molecular que tiene preferiblemente 1 hasta 50, en particular 2 hasta 20 átomos de carbono, m equivale a un número de 3 a 500.000 y preferiblemente coincide con el número de brazos de Z, y los m grupos X-A-Y-OH pueden tener distinto significado independientemente uno de otro.
- 40 En la unidad de ramificación central de los polímeros en forma de estrella conforme a la invención se trata preferiblemente de una unidad central organoquímica de bajo peso molecular o bien de nanopartículas oxidadas inorgánicas.
- 45 En el caso de que se trate de una unidad central organoquímica de bajo peso molecular, la m adquiere un valor de 3 hasta 100, en particular de 3 hasta 50, especialmente de 3 hasta 20, en particular de 3 hasta 10, sobre todo un valor de 3,4,5,6,7,8,9 o bien 10.
- 50 Para el caso de que la unidad central conste de nanopartículas oxidadas inorgánicas, m adquiere preferiblemente un valor de 3 hasta 500 000, especialmente de 5 hasta 250000, sobre todo de 10 hasta 100000.
- 55 Si se trata de una unidad central organoquímica de bajo peso molecular puede ser preferiblemente un poliol con al menos 3, preferiblemente 3 hasta 20, en particular 3 hasta 10, especialmente 3,4,5,6,7,8,9 o 10 grupos OH que preferiblemente formen el acoplamiento con los brazos hidrofílicos en la molécula ramificada. Puede tratarse de compuestos a base de éteres o ésteres. En el caso del poliol puede tratarse en particular de un monómero o bien oligómero así como de una molécula de azúcar reducida. El poliol se puede elegir entre glicerina, treita, eritrita, arabinosa, xilita, sorbita, manita, dulcitol, arabinosa, ribosa, xilosa, glucosa, manosa, galactosa, fructosa, ramnosa, fucosa, sacarosa, maltosa, trehalosa, celobiosa, melibiosa y gentiobiosa. En lugar de polioles se pueden emplear también cualquier tipo de unidades de ramificación con grupos reactivos, que puedan reaccionar con moléculas con grupos reactivos complementarios para dar moléculas ramificadas.
- 60 En el caso de nanopartículas oxidadas inorgánicas se trata preferiblemente de nanopartículas de sílice, óxido de zinc, óxido de aluminio, óxido de zirconio, carbonato de calcio, dióxido de titanio, monóxido de carbono, óxido de magnesio o bien óxido de hierro. Las nanopartículas se obtienen en el comercio o bien se fabrican in situ o ex situ, preferiblemente, mediante un procedimiento sol gel, la precipitación de una solución acuosa y no acuosa, la síntesis en fases gas (pirólisis a la llama, Chemical Vapour Deposition etc), el tratamiento mecánico (por ejemplo, molienda, ultrasonidos). Estas poseen preferiblemente un tamaño de 0,5 hasta 200 nm, en particular de 0,5 hasta 20 nm.
- En el caso de la utilización de nanopartículas oxidadas como unidad central los brazos poliméricos se unen preferiblemente a la superficie de las nanopartículas a través de los grupos sililo terminales hidrolizables. Sin embargo,

- también se puede realizar una unión o enlace con la superficie a través de otros grupos reactivos como, por ejemplo, los grupos carboxilo, los grupos catiónicos (por ejemplo, grupos de trialkilamonio), los grupos de fosfonato, etc... En particular para introducir los brazos poliméricos en las nanopartículas son adecuados los polioxialquilendios, cuyos grupos OH reaccionan con los silanos reactivos frente a los grupos OH, como por ejemplo, los isocianatosilanos.
- 5 Otros compuestos adecuados para introducir los brazos poliméricos en las nanopartículas son los poliéteres-polioles, por ejemplo, VORANOL®, SYNALOX® y DOWFAX® de Dow-Chemical Corporation, SORBETH® de Glyco-Chemicals Inc., GLUCAM® de Amerchol Corp., o bien Lupranol® o Pluronic® de BASF.
- 10 En los brazos hidrófilos del polímero en forma de estrella conforme a la invención, y en particular en el radical A, se trata preferiblemente conforme a la invención de unidades que comprenden las unidades poliméricas hidrófilas y/o constan de aquellas en las que las unidades poliméricas hidrófilas se eligen preferiblemente de óxidos de poli-C₂-C₄-alquileo, polioxazolidonas, alcoholes de polivinilo, homo- y copolímeros, que contienen al menos un 50% en peso de N-vinilpirrolidona monopolimerizada, homo- y copolímeros, que contienen al menos un 30% en peso de acrilamida y/o metacrilamida monopolimerizada, homo- y copolímeros, que contienen al menos un 30% en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico monopolimerizado. Se trata preferiblemente de brazos poliméricos que constan de copolímeros de óxido de polietileno o bien óxido de etileno/óxido de propileno. Se emplean preferiblemente los copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno y se recomienda un porcentaje de óxido de propileno de máximo un 60% en peso, preferiblemente de un 30% en peso como máximo y en particular entre un 10 y un 25% en peso.
- 15
- 20 Los brazos hidrófilos presentan preferiblemente un peso molecular entre 500 y 30.000 g/mol, en particular entre 1000 y 25.000 g/mol, sobre todo entre 2000 y 20.000 g/mol, especialmente entre 2000 y 5000 g/mol o bien entre 15.000 y 20.000 g/mol.
- 25 Ejemplos de radicales orgánicos bivalentes, de bajo peso molecular que pueden equivaler a la X y la Y son los radicales alifáticos, heteroalifáticos, aralifáticos, heteroaralifáticos, cicloalifáticos, cicloheteroalifáticos así como aromáticos y heteroaromáticos. Los radicales de bajo peso molecular pueden ser lineales o ramificados así como constar de átomos de nitrógeno y grupos carbonilo. Se prefieren en particular los radicales alifáticos y heteroalifáticos de cadena corta. Ejemplos de los radicales adecuados son los radicales etilo, propilo, butilo, aminoetilo, aminopropilo, aminobutilo, -N-(2-aminoetilo)(3-aminopropilo)-, -3-metacriloxipropilo-, -metacriloximetilo-, -3-acriloxipropilo-, -3-isocianatopropilo-, -isocianatometilo-, -butiraldehído-, 3-glicidoxipropilo-, anhídrido de ácido propilsuccínico, -clorometilo-, -3-cloropropilo e -hidroximetilo-.
- 30
- Como compuestos de isocianato se emplean conforme a la invención aquellos que tienen un grupo sililo, de manera que en lo que se refiere al grupo sililo se trata preferiblemente de la fórmula general $-CR^a_2-Si(OR^b)_r(R^c)_{3-r}$, donde R^a es un hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 hasta 6 átomos de carbono, OR^b equivale a un grupo hidrolizable. R^c equivale a un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene 1 hasta 6 átomos de carbono y r corresponde a un número de 1 a 3. R^b equivale preferiblemente a un grupo alquilo ramificado o lineal con 1 hasta 6 átomos de carbono.
- 35
- 40 En un método conforme a la invención se emplea la sal de los ácidos grasos ramificados preferiblemente en una cantidad de 0,001 hasta 5% en peso, en particular en una cantidad de 0,005 hasta 2% en peso, preferiblemente en una cantidad de 0,01 hasta 0,2% en peso, en especial en una cantidad de 0,01 hasta 0,05% en peso.
- 45 El tiempo de reacción es preferiblemente de 4 hasta 15 horas, en particular de 4 hasta 10 horas, preferiblemente de 4 a 6 horas, sobre todo de 4 hasta 5 horas, en particular de unas 4,5 horas.
- La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 40 hasta 120°C, en particular a una temperatura de 70 hasta 110°C, sobre todo a una temperatura de 80 hasta 100°C.
- 50 En los polímeros en forma de estrella que se obtienen por un método conforme a la invención se trata preferiblemente de compuestos de la fórmula $Z(-X-A-Y-O-C(O)-NH-R^1)_m$, donde Z, X, A e Y tienen los significados indicados antes y R¹ equivale al radical de los compuestos de isocianato empleados, donde los grupos $m(-X-A-Y-O-C(O)-NH-R^1)$ pueden tener distinto significado independientemente uno de otro, en particular cuando se emplean mezclas de distintos compuestos de isocianato.
- 55 R¹ puede equivaler a cualquier radical conforme a la invención, pero preferiblemente consta de un grupo funcional, en particular un grupo sililo, en particular los grupos sililo antes mencionados de fórmula general $-CR^a_2-Si(OR^b)_r(R^c)_{3-r}$.
- 60 Los polímeros en forma de estrella que se obtienen conforme a la invención presentan preferiblemente un peso molecular medio del orden de 1000 hasta 100.000, en particular de 2000 hasta 50.000 y muy especialmente de 5000 hasta 30.000 g/mol.

Otro objetivo de la presente invención es la utilización de polímeros en forma de estrella conforme a la invención en medios de lavado y detergentes, medios cosméticos, sustancias adhesivas y medios de tratamiento de superficies.

5 Otro objetivo de la presente invención son compuestos que contengan polímeros en forma de estrella conforme a la invención.

En una configuración preferida se trata en el caso de dichos compuestos de soluciones acuosas o etanólicas de polímeros en forma de estrella conforme a la invención.

10 En otra configuración preferida se trata en el caso de dichos compuestos de medios de lavado y detergentes, medios cosméticos, sustancias adhesivas o medios para el tratamiento de superficies.

Ejemplos

15 Ejemplo 1: Fabricación de polímeros en forma de estrella

Se ha presentado una mezcla de polioles de poliéter en forma de estrella de tres y ocho brazos (Voranol 4053, Dow Chemical) y se ha hecho reaccionar con compuestos de isocianato que contienen grupos sililo ((3-isocianatopropil) trietoxisilano, IPTES) en presencia de distintos catalizadores. Como catalizadores que se emplean conforme a la invención se han empleado el Borchikat 22 y el Borchikat 24. Como referencia se ha utilizado el catalizador DABCO de uso habitual. Los compuestos de isocianato se empleaban en una proporción equimolar respecto a los grupos hidroxilo de los polímeros en forma de estrella.

20 Con el objetivo de fabricar los polímeros se añadía lentamente al Voranol 4053 seco (490,6 g; 39,6 mmol) a 80°C agitando IPTES (70,1 moles). Tras finalizar la adición del IPTES se añadía el catalizador a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se agitaba seguidamente a 90°C.

El control de la reacción se llevaba a cabo mediante una valoración volumétrica con NCO. Idealmente la reacción debe transcurrir hasta que se lleva a cabo una reacción completa de los compuestos de isocianato. Si se emplea Borchikat 22 y Borchikat 24 como catalizador se podía conseguir prácticamente al cabo de 4,5 horas una reacción casi completa de los compuestos de isocianato, aunque se empleara una cantidad claramente inferior de catalizador que de DABCO. Si se empleaba DABCO como catalizador quedaba por el contrario incluso después de 9,5 horas de reacción un porcentaje considerable de compuesto de isocianato no reaccionado en la mezcla de reacción.

35 Además se podía observar que al emplear sales de ácidos grasos ramificados como catalizador (Borchikat 22 y Borchikat 24) el producto de reacción mostraba, tras tres semanas de almacenamiento a 40°C, únicamente un ligero aumento de la viscosidad, mientras que el producto de reacción que se había obtenido al emplear DABCO como catalizador, mostraba un incremento de viscosidad claramente superior, lo que probablemente se atribuye a las reacciones secundarias en el producto de reacción obtenido.

40

Poliol	Catalizador	Cantidad de catalizador	Tiempo de reacción	Valor final NCO	Viscosidad 4 días	Viscosidad 3 semanas 23°C	Viscosidad 3 semanas 40°C
Voranol 4053	DABCO	0,22% en peso	9,5 horas	0,22%	4800 mPas	6800 mPas	40000 mPas
Voranol 4053	Borchikat 22	0,02% en peso	4,5 horas	0,02%	6200 mPas	9800 mPas	14600 mPas
Voranol 4053	Borchikat 24	0,04% en peso	4,5 horas	0,00%	7600 mPas	21200 mPas	18400 mPas

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la fabricación de polímeros en forma de estrella por reacción de un alcohol en forma de estrella con compuestos de isocianato, que llevan un grupo sililo, que se caracteriza por que para la catálisis de la reacción se emplea una sal de ácidos grasos ramificados.
- 10 2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, que se caracteriza por que como catalizador se emplea una sal de un ácido graso C₃₋₂₄ ramificado y se eligen los contraiones de la sal del Zn(II) y Bi(III).
- 15 3. Procedimiento conforme a la reivindicación 1 ó 2, que se caracteriza por que el alcohol en forma de estrella es un polímero en forma de estrella que contiene grupos hidroxilo periféricos.
- 20 4. Procedimiento conforme a la reivindicación anterior, que se caracteriza por que como alcoholes en forma de estrella se emplean los compuestos de fórmula Z(-X-A-Y-OH)_m, donde Z equivale a una unidad de ramificación central que determina el número máximo de brazos de los polímeros en forma de estrella, A corresponde a un brazo polimérico hidrofílico, X e Y, independientemente uno de otro, corresponden a un enlace químico o bien un radical divalente, orgánico, de bajo peso molecular que tiene preferiblemente 1 hasta 50, en particular 2 hasta 20 átomos de carbono, m equivale a un número de 3 a 500.000 y preferiblemente coincide con el número de brazos de Z, y los m grupos X-A-Y-OH pueden tener distinto significado independientemente uno de otro.
- 25 5. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza por que en lo que se refiere al grupo sililo se trata de la fórmula general -CR^a₂-Si(OR^b)_r(R^c)_{3-r}, donde R^a es un hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 hasta 6 átomos de carbono, OR^b equivale a un grupo hidrolizable. R^c equivale a un grupo alquílico lineal o ramificado que contiene 1 hasta 6 átomos de carbono y r corresponde a un número de 1 a 3.
- 30 6. Polímeros en forma de estrella conforme que se obtienen por reacción de alcoholes en forma de estrella con compuestos de isocianato, que tienen un grupo sililo, en presencia de sales de ácidos grasos ramificados.
- 35 7. Polímeros en forma de estrella conforme a la reivindicación anterior, que se caracterizan por que la composición comprende menos de un 0,1% en peso, en particular menos de un 0,05% en peso, preferiblemente menos del 0,03% en peso, sobre todo menos del 0,02% en peso de catalizador.
- 40 8. Polímeros en forma de estrella conforme a una de las reivindicaciones anteriores, que se caracterizan por que al menos un 95%, en particular al menos un 96 o 97% y sobre todo al menos un 98 o 99%, en particular preferiblemente todo el conjunto de grupos hidroxilo de los alcoholes en forma de estrella ha reaccionado con los compuestos isocianato.
9. Composición que comprende polímeros en forma de estrella conforme a al menos una de las reivindicaciones 6 a 8.