

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 439 320**

51 Int. Cl.:

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 63/18 (2006.01)

C08G 63/66 (2006.01)

C08G 63/87 (2006.01)

C08G 63/91 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.05.2010 E 10772045 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2013 EP 2427510**

54 Título: **Procedimiento para preparar poliolésteres con grupos terminales OH secundarios**

30 Prioridad:

06.05.2009 EP 09006162

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

22.01.2014

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**NEFZGER, HARTMUT;
BAUER, ERIKA;
HOFMANN, JÖRG;
LORENZ, KLAUS y
KLESCZEWSKI, BERT**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 439 320 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

Procedimiento para preparar poliolésteres con grupos terminales OH secundarios

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar poliolésteres con grupos terminales hidroxilo secundarios, que comprende la etapa de reacción de un poliéster que comprende grupos terminales carboxilo con un epóxido. Esta se refiere además a poliolésteres con grupos terminales hidroxilo secundarios que pueden obtenerse según este procedimiento y a un polímero de poliuretano que puede obtenerse a partir de la reacción de un poliisocianato con tales poliolésteres.

10 Para la preparación de polímeros de poliuretano los poliolésteres técnicamente relevantes presentan grupos terminales hidroxilo primarios como consecuencia de los α,ω -dioles usados para su síntesis. El uso de dioles con grupos terminales hidroxilo completa o parcialmente secundarios tales como por ejemplo 1,2-propilenglicol o dipropilenglicol conduce a poliolésteres que con respecto a los grupos terminales están configurados aproximadamente tal como los dioles que lo constituyen. En caso de 1,2-propilenglicol serían secundarios aproximadamente el 50 % de los grupos terminales hidroxilo.

15 Los dioles, que presentan sólo grupos terminales hidroxilo secundarios tal como por ejemplo 2,3-butanodiol, no desempeñan ningún papel debido a las cantidades que están a disposición en el mercado y al precio a escala industrial. De manera agravante se añade, en caso de dioles que presentan grupos terminales hidroxilo todos secundarios en la síntesis de poliéster, que la velocidad de reacción con ácidos dicarboxílicos es menor.

20 Es especialmente desventajoso además que las propiedades de los poliuretanos preparados a partir de los poliésteres de este tipo sean claramente peor como consecuencia de los numerosos grupos laterales alquilo cortos que las de aquellos poliuretanos que se obtienen a partir de α,ω -dioles. Como consecuencia de esto, los poliolésteres convencionales, que se preparan con los dioles mencionados con grupos terminales hidroxilo al menos parcialmente secundarios, son tanto caros en los costes de fabricación, en parte caros por los costes de material, como poco adecuados para preparar poliuretanos de alta calidad. Por este motivo, los poliolésteres con grupos terminales hidroxilo secundarios a diferencia de los poliolésteres hasta ahora no tienen técnicamente ningún significado relevante.

25 Sería deseable disponer de poliolésteres que contuvieran en su estructura interna unidades de α,ω -dioles y en su extremo de cadena una unidad con grupos hidroxilo secundarios. Una estructura de este tipo tendría como consecuencia una reactividad reducida con respecto a los poliisocianatos y permitiría usar por ejemplo en el campo de las espumas flexibles de poliuretano, además de los catalizadores de amina, que principalmente impulsan la reacción con agua, también catalizadores de uretanización adicionales como las sales de estaño. Especialmente se abre debido a ello la posibilidad ampliamente usada en el campo de las espumas de poliéster-poliuretano de coordinar estas dos reacciones mejor entre sí y debido a ello obtener por ejemplo ventajas de procesamiento en caso de la preparación de espumas flexibles de poliéster-poliuretano.

30 La funcionalización de grupos carboxilo en caso de la síntesis de poliolésteres se da a conocer en el documento DE 36 13 875 A1. Para la preparación de poliolésteres con un índice de acidez inferior a 1, un índice de hidroxilo de aproximadamente 20 a aproximadamente 400 y una funcionalidad de ventajosamente 2 a 3 se condensan ácidos policarboxílicos y/o sus anhídridos y alcoholes polihidroxílicos. Esto se realiza ventajosamente en ausencia de catalizadores de esterificación habituales a temperaturas de 150 °C a 250 °C y eventualmente a presión reducida. Se policondensa hasta un índice de acidez de 20 a 5 y los policondensados obtenidos se alcoxilan después por grupo carboxilo con de 1 a 5 moles de óxido de alquileo, por ejemplo óxido de 1,2-propileno y/o preferentemente óxido de etileno, en presencia de una amina terciaria. La amina terciaria se selecciona del grupo N-metilimidazol, diazabicyclo-[2,2,2]octano, diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno y pentametil-dietil-triamina. El catalizador se usa de manera conveniente en una cantidad del 0,001 al 1,0 % en peso, con respecto al peso de policondensado. Ventajosamente se alcoxila a temperaturas de 100 °C a 170 °C y a una presión de 100 a 1.000 kPa.

45 En el procedimiento según el documento DE 36 13 875 A1 se policondensa la mezcla de esterificación hasta un índice de acidez de 20 a 5. Se indica como esencial que la condensación en masa fundida no se interrumpa demasiado temprano. Si se alcoxila por ejemplo en caso de un índice de acidez de 25 o superior, entonces el contenido en agua de la mezcla de esterificación es más alto de la cuenta. Esto tendría como consecuencia, sin embargo, reacciones secundarias no deseadas. Cuando la síntesis de poliésteres con un índice de acidez de 20 a 5 se interrumpe, esto significa que existe ya un porcentaje comparativamente alto de grupos hidroxilo terminales que proceden de los componentes de alcohol y por tanto por regla general primarios. Los grupos carboxilo que quedan se hacen reaccionar entonces con epóxidos para acortar el tiempo de síntesis, obteniéndose grupos hidroxilo terminales que proceden de los epóxidos.

55 El documento EP 0 010 804 A1 da a conocer un revestimiento en polvo a base de poliésteres terminados con grupos carboxilo, un compuesto epoxi y un compuesto de colina de fórmula $[Y-CH_2-CH_2-N(-CH_3)_3]^+_n X^{n-}$, en la que X es OR o $-O-C(O)-R$ y R es hidrógeno o un grupo C_{1-40} y X^{n-} es un anión. Preferentemente Y es OH o un grupo $-O-C(O)-R$. Estos revestimientos en polvo son poco propensos al amarilleo y no son tóxicos. El compuesto epoxi presenta según este documento, sin embargo, por término medio dos o más grupos epoxi por molécula. El compuesto epoxi sirve en

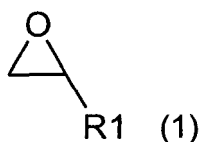
este caso para reticular moléculas de poliéster entre sí y no para construir moléculas de poliéster terminadas con OH.

5 El documento DE 28 49 549 A1 da a conocer un procedimiento para preparar polioletereésteres haciendo reaccionar un polioléter con un anhídrido de ácido policarboxílico para dar un semiéster de ácido. A continuación se hace reaccionar el semiéster de ácido con un óxido de alquileno para dar un producto con un índice de acidez inferior a 5 mg de KOH/g. La reacción del óxido de alquileno con el semiéster de ácido se realiza en presencia de 50 a 100 ppm, con respecto al polioléter de partida, de una trialkilamina con de 2 a 4 átomos de carbono en la cadena alquílica. El poliol obtenido se basa, sin embargo, todavía en poliéteres y no en poliésteres.

10 El documento US 4.144.395 da a conocer un procedimiento para preparar polieterésteres, en el que mediante la reacción de un polioléter con anhídrido se forma un semiéster que se hace reaccionar con epóxidos para dar polieterésteres, en el que se usan alkilaminas como catalizadores. El semiéster obtenido de manera intermedia en los ejemplos 1 y 2 del documento US 4.144.395 a partir de ácido maleico (0,75 mol) y polioléter trifuncional (0,75 mol) se diferencia estructuralmente del poliéster que comprende grupos terminales carboxilo usado según la presente invención.

15 Por consiguiente existe además la necesidad de procedimientos de preparación alternativos para poliolésteres con grupos terminales hidroxilo secundarios.

Es objeto de la invención un procedimiento para preparar poliolésteres con grupos terminales hidroxilo secundarios que comprende la etapa de reacción de un poliéster que comprende grupos terminales carboxilo con un epóxido de fórmula general (1):



20 en la que R1 representa un resto alquilo o un resto arilo y se realiza la reacción en presencia de un catalizador que por molécula comprende al menos un átomo de nitrógeno. El procedimiento según la invención se caracteriza porque el poliéster que comprende grupos terminales carboxilo presenta un índice de acidez de ≥ 25 mg de KOH/g a ≤ 400 mg de KOH/g y un índice de hidroxilo de ≤ 5 mg de KOH/g y porque el poliéster que comprende grupos terminales carboxilo se prepara usándose por mol de grupos hidroxilo de un alcohol de $\geq 1,03$ mol a $\leq 1,90$ mol de grupos carboxilo o equivalentes de grupos carboxilo de un componente ácido.

25 Los poliolésteres preparados según la invención tienen la ventaja de que debido a la velocidad de reacción reducida de sus grupos terminales hidroxilo secundarios en el procesamiento posterior para dar polímeros de poliuretano y especialmente espumas de poliuretano puede usarse un margen de fluctuación más amplio de sistemas de catalizadores. Especialmente pueden usarse parcialmente catalizadores de estaño como sustitutos de catalizadores de amina. Un porcentaje más bajo de catalizadores de amina repercute favorablemente en las propiedades tales como olor y resistencia al envejecimiento de los poliuretanos.

30 El índice de acidez de los poliésteres que comprenden grupos terminales carboxilo puede determinarse mediante la norma DIN 53402 y puede ascender también a de ≥ 30 mg de KOH/g a ≤ 300 mg de KOH/g o de ≥ 50 mg de KOH/g a ≤ 250 mg de KOH/g. El índice de hidroxilo de los poliésteres que comprenden grupos terminales carboxilo puede determinarse mediante la norma DIN 53240 y puede ascender también a ≤ 3 mg de KOH/g o ≤ 1 mg de KOH/g.

35 Para la reacción con el epóxido de fórmula general (1) son adecuados básicamente todos los poliésteres que comprenden grupos terminales carboxilo, siempre que cumplan las condiciones de los índices de acidez y de hidroxilo según la invención. Estos poliésteres se denominan también de manera sinónima poliester-carboxilatos. Los poliester-carboxilatos pueden prepararse mediante policondensación de polioles de bajo peso molecular y ácidos policarboxílicos de bajo peso molecular, incluyendo sus anhídridos y sus ésteres alquílicos. Además pueden usarse o usarse conjuntamente ácidos hidroxicarboxílicos incluyendo sus anhídridos internos (lactonas).

40 Los poliester-carboxilatos que pueden usarse según la invención tienen predominantemente grupos terminales carboxilo. De ese modo, los grupos terminales pueden estar por ejemplo en una proporción de ≥ 90 % en mol, de ≥ 95 % en mol o de ≥ 98 % en mol de grupos carboxilo. Por el contrario presentan grupos terminales hidroxilo sólo en cantidad muy secundaria, tal como resulta de la especificación según la invención de los índices de hidroxilo. Independientemente a lo expuesto anteriormente, el número de grupos terminales carboxilo puede superar por ejemplo el número de grupos terminales hidroxilo en ≥ 5 veces o incluso ≥ 10 veces. Ciertos poliester-carboxilatos adecuados pueden presentar pesos moleculares en el intervalo de ≥ 400 Da a ≤ 10000 Da, preferentemente de ≥ 450 a ≤ 6000 Da. Igualmente, independientemente de lo expuesto anteriormente, el número de grupos terminales carboxilo en el carboxilato de poliéster puede ascender a 2, 3, 4, 5 ó 6. La funcionalidad promedio de los poliester-carboxilatos puede ser por ejemplo de ≥ 2 a ≤ 3 .

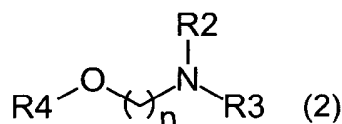
- Los polioles de bajo peso molecular que pueden usarse para la preparación de los poliéstercarboxilatos son especialmente aquéllos con funcionalidades hidroxilo de ≥ 2 a ≤ 8 . Tienen por ejemplo de ≥ 2 a ≤ 36 , preferentemente de ≥ 2 a ≤ 12 átomos de C. Generalmente es ventajoso que los polioles sean α,ω -polioles, especialmente α,β -dioles o al menos un 90 % en mol de α,ω -dioles. De manera muy especialmente preferente son polioles del grupo que comprende etilenglicol y dietilenglicol y sus homólogos superiores, además 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol y sus homólogos superiores, además 2-metilpropanodiol-1,3, neopentilglicol, 3-metilpentanodiol-1,5, además glicerina, pentaeritritol, 1,1,1-trimetilolpropano y/o hidratos de carbono con de 5 a 12 átomos de C, tal como isosorbida.
- 5
- Igualmente pueden usarse además 1,2-propanodiol, dipropilenglicol y sus homólogos superiores.
- 10
- Lógicamente pueden usarse también mezclas de polioles, contribuyendo los polioles mencionados a al menos un 90 % en moles de todos los grupos hidroxilo.
- Los ácidos policarboxílicos de bajo peso molecular o sus equivalentes ácidos tales como por ejemplo anhídridos que pueden usarse para preparar los poliéstercarboxilatos tienen especialmente de 2 a 36, preferentemente de 2 a 12 átomos de C. Los ácidos policarboxílicos de bajo peso molecular pueden ser alifáticos o aromáticos. Pueden seleccionarse del grupo que comprende ácido succínico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido 1,10-decanodicarboxílico, ácido 1,12-dodecanodicarboxílico, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido piromelítico y/o ácido trimelítico.
- 15
- Lógicamente pueden usarse también mezclas de ácidos policarboxílicos de bajo peso molecular, contribuyendo los ácidos policarboxílicos mencionados a al menos un 90 % en moles de todos los grupos carboxilo.
- 20
- Si se usan o se usan conjuntamente ácidos hidroxicarboxílicos incluyendo sus anhídridos internos (lactonas), entonces proceden éstos preferentemente del grupo de caprolactona o ácido 6-hidroxicaproico.
- La policondensación se realiza preferentemente sin catalizador, sin embargo puede catalizarse también mediante los catalizadores conocidos por el experto. La policondensación puede realizarse según procedimientos habituales, por ejemplo a temperatura elevada, a vacío, como esterificación azeotrópica y según el procedimiento de soplado con nitrógeno. Para conseguir los índices de acidez y los índices de hidroxilo previstos según la invención no se interrumpe la policondensación en una etapa determinada, sino que se realiza eliminando el agua formada hasta obtener una reacción lo más completa posible de los grupos OH del alcohol con la formación de grupos terminales carboxilo.
- 25
- 30
- El epóxido de fórmula general (1) es un epóxido terminal con un sustituyente R1, que puede ser un resto alquilo o un resto arilo. El término "alquilo" comprende generalmente en el contexto de toda la invención sustituyentes del grupo n-alquilo tal como metilo, etilo o propilo, alquilo ramificado y/o cicloalquilo. El término "arilo" comprende generalmente en el contexto de toda la invención sustituyentes del grupo sustituyentes de carboarilo o heteroarilo mononucleares tales como fenilo y/o sustituyentes de carboarilo o heteroarilo polinucleares. La proporción molar de epóxido con respecto al grupo terminal carboxilo en el procedimiento según la invención puede encontrarse por ejemplo en un intervalo de $\geq 0,9:1$ a $\leq 10:1$, preferentemente de $\geq 0,95:1$ a $\leq 5:1$ y más preferentemente de $\geq 0,98:1$ a $\leq 3:1$.
- 35
- La reacción de los poliéstercarboxilatos con el epóxido se realiza en presencia de un catalizador que comprende al menos un átomo de nitrógeno en la molécula. La cantidad de estos catalizadores que contienen nitrógeno, con respecto a la cantidad total de la mezcla de reacción, puede ascender por ejemplo a de ≥ 10 ppm a ≤ 10000 ppm, preferentemente de ≥ 50 ppm a ≤ 5000 ppm y más preferentemente de ≥ 100 ppm a ≤ 2000 ppm.
- 40
- Mediante la reacción de los grupos carboxilo del poliéster con el epóxido se producen alcoholes primarios o secundarios con la apertura de anillo según en cada caso el sitio de ataque en el anillo de epóxido. Preferentemente reaccionan ≥ 80 %, ≥ 90 % o ≥ 95 % de los grupos carboxilo con el epóxido y se obtiene preferentemente un porcentaje de grupos hidroxilo secundarios de ≥ 50 % en mol a ≤ 100 % en mol o de ≥ 60 % en mol a ≤ 85 % en mol.
- 45
- En una forma de realización del procedimiento según la invención el poliéster que comprende grupos terminales carboxilo se prepara usándose por mol de grupos hidroxilo de un alcohol de $\geq 1,03$ mol a $\leq 1,90$ mol de grupos carboxilo o equivalentes de grupos carboxilo de un componente ácido. Mediante el exceso de los grupos carboxilo o sus equivalentes tales como anhídridos puede conseguirse que una parte ampliamente predominante de los grupos terminales o incluso todos los grupos terminales del poliéster sean grupos carboxilo. En la reacción posterior con el epóxido éstos pueden reaccionar entonces posteriormente para dar los correspondientes alcoholes. El exceso de grupos carboxilo puede ascender también a de $\geq 1,04$ mol a $\leq 1,85$ mol o de $\geq 1,05$ mol a $\leq 1,5$ mol por mol de grupos hidroxilo.
- 50
- En otra forma de realización del procedimiento según la invención se prepara el poliéster que comprende grupos terminales carboxilo inmediatamente antes de la reacción con el epóxido de fórmula general (1). Esto significa que
- 55

inmediatamente a continuación de la preparación del poliéster se realiza la reacción con el epóxido usando un catalizador con al menos un átomo de nitrógeno por molécula. Ventajosamente se realiza la reacción añadiendo el epóxido a la mezcla de reacción de la síntesis de poliéster. Esto se realiza ventajosamente en la misma instalación de producción. De esta manera se ahorra tiempo de producción.

- 5 En otra forma de realización del procedimiento según la invención puede obtenerse el poliéster que comprende grupos terminales carboxilo a partir de la reacción de etilenglicol y dietilenglicol así como sus homólogos superiores, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 2-metilpropanodiol-1,3, neopentilglicol, 3-metilpentanodiol-1,5, glicerina, pentaeritritol y/o 1,1,1-trimetilolpropano
 10 con ácido succínico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido 1,10-decanodicarboxílico, ácido 1,12-dodecanodicarboxílico, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido piromelítico, ácido trimelítico y/o caprolactona.

- 15 En otra forma de realización del procedimiento según la invención, el catalizador se selecciona del grupo que comprende:

(A) aminas de fórmula general (2):

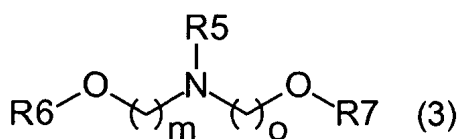


en la que rige que:

- 20 R2 y R3 son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo o arilo; o
 R2 y R3 forman junto con el átomo de N que los porta un heterociclo alifático, insaturado o aromático;
 n es un número entero de 1 a 10, o sea 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ó 10;
 R4 es hidrógeno, alquilo o arilo; o
 R4 representa $\text{-(CH}_2\text{)}_x\text{-N(R41)(R42)}$, en el que rige que:

- 25 R41 y R42 son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo o arilo; o
 R41 y R42 forman junto con el átomo de N que los porta un heterociclo alifático, insaturado o aromático;
 x es un número entero de 1 a 10, o sea 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ó 10;

(B) aminas de fórmula general (3):



en la que rige que:

- 30 R5 es hidrógeno, alquilo o arilo;
 R6 y R7 son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo o arilo;
 m y o son independientemente entre sí un número entero de 1 a 10, o sea 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ó 10;
 y/o:

- 35 (C) diazabicyclo[2.2.2]octano, diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, dialquilbencilamina, dimetilpiperazina, 2,2'-dimorfolinildietil éter y/o piridina.

Los catalizadores mencionados pueden influir en la reacción de los grupos carboxilo con el epóxido de una manera que se obtiene un porcentaje superior de grupos terminales OH secundarios deseados en el poliéster.

- Las aminas de fórmula general (2) pueden describirse en el sentido más amplio como aminoalcoholes o sus éteres. Si R4 es hidrógeno, entonces los catalizadores pueden incorporarse en una matriz de poliuretano cuando se hace reaccionar el poliéster con un poliisocianato. Esto es ventajoso para impedir la salida del catalizador, que en caso de aminas puede ir acompañado de problemas de olor desventajosos, de la superficie de poliuretano, el denominado problema de "fogging" (condensación o empañamiento) o VOC (compuestos orgánicos volátiles).
- 40

Las aminas de fórmula general (3) pueden describirse en el sentido más amplio como amino(bis)alcoholes o sus éteres. Si R6 o R7 son hidrógeno, entonces estos catalizadores pueden incorporarse igualmente en una matriz de poliuretano.

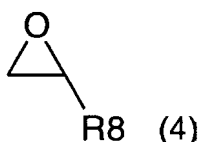
5 En otra forma de realización del procedimiento según la invención, en el epóxido de fórmula general (1) R1 es metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, terc-butilo, ciclohexilo o fenilo. A este respecto se prefiere que R1 sea metilo. Entonces el epóxido usado es óxido de propileno.

En otra forma de realización del procedimiento según la invención, en la amina de fórmula general (2) R2 y R3 son metilo, R4 es hidrógeno y $n = 2$ o bien R2 y R3 son metilo, R4 es $-(CH_2)_2-N(CH_3)_2$ y $n = 2$. Por tanto, en total resulta o bien N,N-dimetiletanolamina o bis(2-(dimetilamino)etil)éter.

10 En otra forma de realización del procedimiento según la invención, en la amina de fórmula general (3) R5 es metilo, R6 y R7 son hidrógeno, $m = 2$ y $o = 2$. Por tanto, en total resulta N-metildietanolamina.

En otra forma de realización del procedimiento según la invención, la reacción con el epóxido de fórmula general (1) tiene lugar a una temperatura de ≥ 70 °C a ≤ 150 °C. La temperatura de reacción puede ascender preferentemente a ≥ 80 °C a ≤ 130 °C.

15 Además es objeto de la presente invención un poliéster con grupos terminales hidroxilo secundarios, que puede obtenerse a partir de la reacción de un poliéster que comprende grupos terminales carboxilo con un epóxido de fórmula general (4) en presencia de un catalizador que por molécula comprende al menos un átomo de nitrógeno:



20 en la que R8 representa un resto alquilo o un resto arilo y presentando el poliéster que comprende grupos terminales carboxilo un índice de acidez de ≥ 25 mg de KOH/g a ≤ 400 mg de KOH/g y un índice de hidroxilo de ≤ 5 mg de KOH/g. La reacción de los poliéstercarboxilatos con el epóxido se realiza en presencia de un catalizador que comprende al menos un átomo de nitrógeno en la molécula. La cantidad de este catalizador que contiene nitrógeno, con respecto a la cantidad total de la mezcla de reacción, puede ascender a por ejemplo de ≥ 10 ppm a ≤ 10000 ppm, preferentemente de ≥ 50 ppm a ≤ 5000 ppm y más preferentemente de ≥ 100 ppm a ≤ 2000 ppm.

25 Especialmente puede obtenerse este poliéster mediante un procedimiento según la invención. Los poliésteres pueden analizarse con los procedimientos habituales, por ejemplo mediante hidrólisis total y separación de los productos de hidrólisis por medio de HPLC. Tal como ya se mencionó, los poliésteres según la invención tienen la ventaja de que debido a la velocidad de reacción más baja de sus grupos terminales hidroxilo secundarios en el procesamiento posterior para dar polímeros de poliuretano y especialmente espumas de poliuretano puede usarse una gama más amplia de sistemas de catalizadores.

El índice de acidez de los poliésteres que comprenden grupos terminales carboxilo puede determinarse mediante la norma DIN 53402 y puede ascender también a ≥ 30 mg de KOH/g a ≤ 300 mg de KOH/g o de ≥ 50 mg de KOH/g a ≤ 250 mg de KOH/g. El índice de hidroxilo de los poliésteres que comprenden grupos terminales carboxilo puede determinarse mediante la norma DIN 53240 y puede ascender también a ≤ 3 mg de KOH/g o ≤ 1 mg de KOH/g.

35 Ventajosamente, el componente alcohol a partir del cual se sintetiza el poliéster que comprende grupos terminales carboxilo es un α,ω -poliol, especialmente un α,ω -diol o en al menos un 90 % en moles un α,ω -diol.

En una forma de realización del poliéster según la invención, el poliéster que comprende grupos terminales carboxilo puede obtenerse a partir de la reacción de

40 etilenglicol y dietilenglicol así como sus homólogos superiores, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 2-metilpropanodiol-1,3, neopentilglicol, 3-metilpentanodiol-1,5, glicerina, pentaeritritol y/o 1,1,1-trimetilopropano con

45 ácido succínico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido 1,10-decanodicarboxílico, ácido 1,12-dodecanodicarboxílico, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido piromelítico, ácido trimelítico y/o caprolactona.

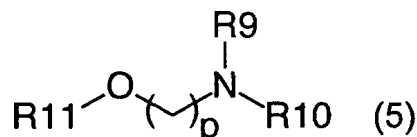
50 En otra forma de realización del poliéster según la invención, el porcentaje molar de grupos hidroxilo secundarios asciende a ≥ 50 % en mol a ≤ 100 % en mol. Por esto ha de entenderse el porcentaje molar en el poliéster en total, o sea no con respecto a una molécula individual. Puede determinarse por ejemplo por medio de espectroscopia de RMN- 1H . El porcentaje puede ascender también a ≥ 60 % en mol a ≤ 99 % en mol. Cuanto mayor sea el porcentaje en grupos hidroxilo secundarios en el poliéster, más lenta es la velocidad de reacción en caso de la preparación de

poliuretano y más posibilidades resultan en la variación de los catalizadores.

En otra forma de realización de la composición de poliéster según la invención, en la fórmula general (4) R8 es metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, terc-butilo, ciclohexilo o fenilo. Preferentemente R8 es metilo. Entonces se ha preparado el poliéster por medio de óxido de propileno.

- 5 Otro objeto de la presente invención es una composición de poliéster que comprende un poliéster según la invención así como además:

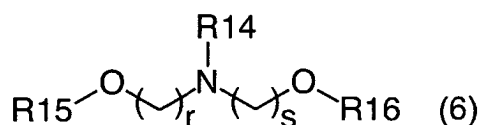
(A) aminas de fórmula general (5):



en la que rige que:

- 10 R9 y R10 son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo o arilo; o
 R9 y R10 forman junto con el átomo de N que los porta un heterociclo alifático, insaturado o aromático;
 p es un número entero de 1 a 10, o sea 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ó 10;
 R11 es hidrógeno, alquilo o arilo; o
 R11 representa $-(\text{CH}_2)_y\text{-N(R12)(R13)}$, en el que rige que:
- 15 R12 y R13 son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo o arilo; o
 R12 y R13 forman junto con el átomo de N que los porta un heterociclo alifático, insaturado o aromático;
 y es un número entero de 1 a 10, o sea 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ó 10;

(B) aminas de fórmula general (6):



- 20 en la que rige que:
- R14 es hidrógeno, alquilo o arilo;
 R15 y R16 son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo o arilo;
 r y s son independientemente entre sí un número entero de 1 a 10, o sea 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 ó 10;
 y/o:
- 25 (C) diazabicyclo[2.2.2]octano, diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, dialquilbencilamina, dimetilpiperazina, 2,2'-dimorfolinildietil éter y/o piridina.

Tales compuestos pueden usarse en determinadas variantes también como los denominados catalizadores propulsores, es decir, catalizan preferentemente la reacción de los grupos isocianatos con agua con formación de dióxido de carbono, en cantidad más baja también su reacción con grupos hidroxilo con formación de grupos uretano. Por tanto puede usarse esta composición de manera directa posteriormente en la preparación de poliuretanos. Se prefieren N,N-dimetiletanolamina, bis(2-(dimetilamino)etil) éter o N-metildietanolamina. La cantidad de estos compuestos (A), (B) y/o (C) puede ascender relativamente con respecto al poliol según la invención a por ejemplo de ≥ 10 ppm a ≤ 10000 ppm, preferentemente de ≥ 50 ppm a ≤ 5000 ppm y más preferentemente de ≥ 100 ppm a ≤ 2000 ppm.

- 35 Otro objeto de la presente invención es un polímero de poliuretano que puede obtenerse a partir de la reacción de un poliisocianato con un poliéster según la invención o una composición de poliéster según la invención.

La presente invención se explica además mediante los siguientes ejemplos. A este respecto, los materiales y abreviaturas usados tienen los siguientes significados y fuentes de suministro:

	dietilenglicol (DEG):	Ineos
	ácido adípico:	BASF
	2,2,2-diazabicyclooctano (DABCO):	Aldrich
5	imidazol:	Aldrich
	N-metilimidazol:	Acros Organics
	dimetilbencilamina (DMBA):	Aldrich
	N,N-dimetiletanolamina (DMEA):	Aldrich
	N-metildietanolamina (MDEA):	Aldrich
10	bis(2-(dimetilamino)etil)éter (DMAEE):	Alfa Aesar
	2,2'-dimorfolinildietiléter (DMDEE):	Aldrich
	1,1,1-trimetilolpropano (TMP):	Aldrich

Los análisis se realizaron tal como sigue:

15	viscosidad: reómetro MCR 51 de la empresa Anton Paar
	proporción de los grupos OH primarios y secundarios: por medio de RMN- ¹ H (Bruker DPX 400, cloroformo deuterado)
	índice de hidroxilo: mediante la norma DIN 53240
	índice de acidez: mediante la norma DIN 53402

A) Preparación de los poliestercoaxilatos

Ejemplo A-1:

20 En un matraz de 4 bocas de 4 litros, dotado de manta calefactora, agitador mecánico, termómetro interno, columna de cuerpos llenadores de 40 cm, cabeza de columna, refrigerante intensivo descendente, así como bomba de vacío de membrana, se dispusieron 3646 g (34,4 mol) de dietilenglicol y 5606 g (38,4 mol) de ácido adípico bajo atmósfera de nitrógeno y se calentó con agitación en el transcurso de 1 hora hasta 200 °C, eliminándose agua por destilación a una temperatura de cabeza de destilación de 100 °C. Se redujo a continuación en el transcurso de 90 minutos la presión interna lentamente hasta 1,5 kPa y se completó la reacción durante 24 horas adicionales. Se enfrió y se

25 determinaron las siguientes propiedades del producto:

índice de hidroxilo:	0,5 mg de KOH/g
índice de acidez:	58,3 mg de KOH/g
viscosidad:	690 mPas (75 °C), 320 mPas (100 °C)

30 **Ejemplo A-2:**

De manera análoga al procedimiento en el ejemplo A-1 se hicieron reaccionar 3184 g (30,04 mol) de dietilenglicol, 349 g (2,06 mol) de 1,1,1-trimetilolpropano y 5667 g (38,82 mol) de ácido adípico para dar un poliestercoaxilato.

Análisis del producto:

35	índice de hidroxilo:	0,3 mg de KOH/g
	índice de acidez:	70,3 mg de KOH/g
	viscosidad:	1620 mPas (75 °C)

B) Preparación de los poliésteres

Protocolo operativo general para los ejemplos del grupo B:

40 En un reactor de presión de vidrio de 500 ml se dispuso la cantidad indicada en las tablas 1 a 4 del correspondiente poliestercoaxilato así como 0,20 g (1000 ppm con respecto a la mezcla de reacción total) del correspondiente catalizador con gas protector (nitrógeno) y entonces se calentó hasta 125 °C. A continuación se dosificó la cantidad indicada en las tablas 1-4 de óxido de propileno durante el tiempo indicado, manteniéndose la presión del reactor a 420 kPa (absoluta). Tras el tiempo de reacción posterior indicado agitando a 125 °C se

45 eliminaron por destilación los porcentajes muy volátiles a 90 °C (0,1 kPa) y se enfrió la mezcla de reacción a continuación hasta temperatura ambiente.

Los resultados se reproducen en las siguientes tablas 1 a 4.

Tabla 1

Ejemplo	B-1	B-2	B-3	B-4
Poliestercarboxilato	A-1	A-1	A-1	A-1
Poliestercarboxilato [g]	178,1	178,1	178,1	178,1
Catalizador	DMEA	N-metil-imidazol	DMEA	DMEA
Cantidad de catalizador [ppm]	1000	1000	1000	1000
Óxido de propileno [g]	21,9	21,9	21,9	21,9
Tiempo de dosificación [min]	62	84	65	76
Reacción posterior [min]	60	60	40	20
Índice de hidroxilo [mg de KOH/g]	55,6	59,5	54,2	55,4
Índice de acidez [mg de KOH/g]	0,03	0,01	0,45	0,35
Viscosidad [mPas, 25 °C]	7640	7260	7695	7790
Grupos OH 1º/2º [mol/mol]	32/68	80/20	31/69	30/70

Tabla 2

Ejemplo	B-5	B-6	B-7	B-8
Poliestercarboxilato	A-1	A-1	A-1	A-2
Poliestercarboxilato [g]	183,1	178,1	178,1	174,05
Catalizador	DMEA	MDEA	MDEA	DMEA
Cantidad de catalizador [ppm]	1000	1000	1000	1000
Óxido de propileno [g]	16,9	21,9	21,9	25,95
Tiempo de dosificación [min]	32	82	102	87
Reacción posterior [min]	300	60	40	60
Índice de hidroxilo [mg de KOH/g]	55,7	54,6	54,0	65,2
Índice de acidez [mg de KOH/g]	0,01	0,54	1,33	0,04
Viscosidad [mPas, 25 °C]	1620	7790	7890	18155
Grupos OH 1º/2º [mol/mol]	38/62	32/68	35/65	38/62

5

Tabla 3

Ejemplo	B-9	B-10	B-11	B-12
Poliestercarboxilato	A-2	A-1	A-1	A-1
Poliestercarboxilato [g]	174,05	178,1	178,1	178,1
Catalizador	MDEA	DMAEE	DABCO	Imidazol
Cantidad de catalizador [ppm]	1000	1000	1000	1000
Óxido de propileno [g]	25,95	21,9	21,9	21,9
Tiempo de dosificación [min]	195	80	70	53
Reacción posterior [min]	60	60	105	60
Índice de hidroxilo [mg de KOH/g]	65,8	54,9	53,5	58,4
Índice de acidez [mg de KOH/g]	0,04	0,11	0,56	0,01
Viscosidad [mPas, 25 °C]	15790	8200	8340	7775
Grupos OH 1º/2º [mol/mol]	32/68	50/50	31/69	79/21

Tabla 4

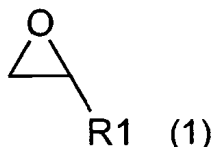
Ejemplo	B-13	B-14	B-15	B-16	B-17
Poliestercarboxilato	A-1	A-1	A-1	A-2	A-1
Poliestercarboxilato [g]	178,1	178,1	178,1	174,05	178,1
Catalizador	DMDEE	DMBA	Dimetilpiperazina	DABCO	Piridina
Cantidad de catalizador [ppm]	1000	1000	1000	1000	1000
Óxido de propileno [g]	21,9	21,9	21,9	25,95	21,9
Tiempo de dosificación [min]	115	110	125	190	52
Reacción posterior [min]	60	60	60	60	60
Índice de hidroxilo [mg de KOH/g]	50,4	54,7	52,8	64,5	58,3
Índice de acidez [mg de KOH/g]	2,32	0,02	1,07	0,06	3,06
Viscosidad [mPas, 25 °C]	8380	7620	8010	18140	8005
Grupos OH 1°/2° [mol/mol]	30/70	34/66	30/70	33/67	35/65

5 En el caso de los poliestercarboxilatos usados A-1 y A-2 se encuentran grupos terminales carboxilo de manera prácticamente completa y ningún grupo terminal hidroxilo. Esto puede comprobarse mediante los índices de hidroxilo tras la reacción con respecto al poliéster, que se encuentran por debajo de 1 mg de KOH/g. La reacción de los poliestercarboxilatos con el epóxido transcurre también de manera prácticamente cuantitativa en todos los grupos carboxilo del poliestercarboxilato. Se distingue la conversión de los índices de acidez bajos y de los índices de hidroxilo que corresponden bien a los índices de acidez originales de los poliestercarboxilatos A-1 y A-2. Por tanto, por grupo carboxilo se formó un grupo OH. Determinados catalizadores permiten obtener grupos terminales OH secundarios deseados por ejemplo en al menos el 50 % en moles.

10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar poliésteres con grupos terminales hidroxilo secundarios, que comprende la etapa de reacción de un poliéster que comprende grupos terminales carboxilo con un epóxido de fórmula general (1):



5 en la que R1 representa un resto alquilo o un resto arilo y la reacción se realiza en presencia de un catalizador que por molécula comprende al menos un átomo de nitrógeno, **caracterizado porque** el poliéster que comprende grupos terminales carboxilo presenta un índice de acidez de ≥ 25 mg de KOH/g a ≤ 400 mg de KOH/g y un índice de hidroxilo de ≤ 5 mg de KOH/g y en el que se prepara el poliéster que comprende grupos terminales carboxilo usándose por mol de grupos hidroxilo de un alcohol de $\geq 1,03$ mol a $\leq 1,90$ mol de grupos carboxilo o equivalentes de grupos carboxilo de un componente ácido.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el poliéster que comprende grupos terminales carboxilo se prepara inmediatamente antes de la reacción con el epóxido de fórmula general (1).

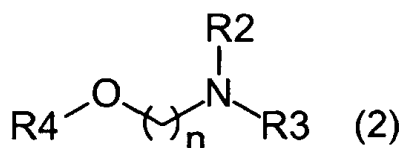
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el poliéster que comprende grupos terminales carboxilo puede obtenerse a partir de la reacción de

15 etilenglicol y dietilenglicol así como sus homólogos superiores, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 2-metilpropanodiol-1,3, neopentilglicol, 3-metilpentanodiol-1,5, glicerina, pentaeritritol y/o 1,1,1-trimetilolpropano con

20 ácido succínico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido 1,10-decanodicarboxílico, ácido 1,12-dodecanodicarboxílico, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido piromelítico, ácido trimelítico y/o caprolactona.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador se selecciona del grupo que comprende:

(A) aminas de fórmula general (2):



25 en la que rige que:

R2 y R3 son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo o arilo; o

R2 y R3 forman junto con el átomo de N que los porta un heterociclo alifático, insaturado o aromático;

n es un número entero de 1 a 10;

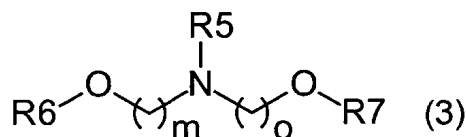
R4 es hidrógeno, alquilo o arilo; o

30 R4 representa $\text{-(CH}_2\text{)}_x\text{-N(R41)(R42)}$, en el que rige que:

R41 y R42 son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo o arilo; o R41 y R42 forman junto con el átomo de N que los porta un heterociclo alifático, insaturado o aromático;

x es un número entero de 1 a 10;

(B) aminas de fórmula general (3):



35

en la que rige que:

R5 es hidrógeno, alquilo o arilo;
 R6 y R7 son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo o arilo;
 m y o son independientemente entre sí un número entero de 1 a 10;
 y/o:

5 (C) diazabicyclo[2.2.2]octano, diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, dialquilbencilamina, dimetilpiperazina, 2,2'-dimorfolinildietiléter y/o piridina.

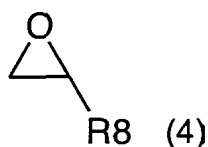
5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en el epóxido de fórmula general (1) R1 es metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, terc-butilo, ciclohexilo o fenilo.

10 6. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que en la amina de fórmula general (2) R2 y R3 son metilo, R4 es hidrógeno y n es = 2 o bien R2 y R3 son metilo, R4 es $-(CH_2)_2-N(CH_3)_2$ y n es = 2.

7. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que en la amina de fórmula general (3) R5 es metilo, R6 y R7 son hidrógeno, m es = 2 y o es = 2.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la reacción con el epóxido de fórmula general (1) se realiza a una temperatura de ≥ 70 °C a ≤ 150 °C.

15 9. Polioléster con grupos terminales hidroxilo secundarios, que puede obtenerse a partir de la reacción de un poliéster que comprende grupos terminales carboxilo con un epóxido de fórmula general (4) en presencia de un catalizador que por molécula comprende al menos un átomo de nitrógeno,



20 en la que R8 representa un resto alquilo o un resto arilo, **caracterizado porque** el poliéster que comprende grupos terminales carboxilo presenta un índice de acidez de ≥ 25 mg de KOH/g a ≤ 400 mg de KOH/g y un índice de hidroxilo de ≤ 5 mg de KOH/g y **porque** el poliéster que comprende grupos terminales carboxilo se prepara usándose por mol de grupos hidroxilo de un alcohol de $\geq 1,03$ mol a $\leq 1,90$ mol de grupos carboxilo o equivalentes de grupos carboxilo de un componente ácido.

25 10. Polioléster según la reivindicación 9, pudiéndose obtener el poliéster que comprende grupos terminales carboxilo a partir de la reacción de etilenglicol y dietilenglicol así como sus homólogos superiores, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 2-metilpropanodiol-1,3, neopentilglicol, 3-metilpentanodiol-1,5, glicerina, pentaeritritol y/o 1,1,1-trimetilopropano

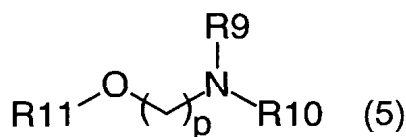
30 con ácido succínico, ácido fumárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido 1,10-decanodicarboxílico, ácido 1,12-dodecanodicarboxílico, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido piromelítico, ácido trimelítico y/o caprolactona.

11. Polioléster según la reivindicación 9, en el que el porcentaje molar de grupos hidroxilo secundarios asciende a ≥ 50 % en mol a ≤ 100 % en mol.

35 12. Polioléster según la reivindicación 9, siendo R8 en la fórmula general (4) metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, terc-butilo, ciclohexilo o fenilo.

13. Composición de polioléster que comprende un poliéster según la reivindicación 9 así como además:

(A) aminas de fórmula general (5):



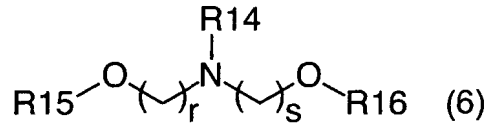
40 en la que rige que:

R9 y R10 son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo o arilo; o
 R9 y R10 forman junto con el átomo de N que los porta un heterociclo alifático, insaturado o aromático;

p es un número entero de 1 a 10;
 R11 es hidrógeno, alquilo o arilo; o
 R11 representa $-(CH_2)_y-N(R12)(R13)$, en el que rige que:

- 5 R12 y R13 son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo o arilo; o
 R12 y R13 forman junto con el átomo de N que los porta un heterociclo alifático, insaturado o aromático;
 y es un número entero de 1 a 10;

(B) aminas de fórmula general (6):



- 10 en la que rige que:
 R14 es hidrógeno, alquilo o arilo;
 R15 y R16 son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo o arilo;
 r y s son independientemente entre sí un número entero de 1 a 10;
 y/o:

- 15 (C) diazabicyclo[2.2.2]octano, diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, dialquilbencilamina, dimetilpiperazina, 2,2'-
 dimorfolinildietiléter y/o piridina.

14. Polímero de poliuretano que puede obtenerse a partir de la reacción de un poliisocianato con un polioléster según la reivindicación 9 o una composición de polioléster según la reivindicación 13.