

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 457 753**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/22** (2006.01)

**C08G 18/76** (2006.01)

**C08G 18/42** (2006.01)

**C08G 63/82** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2005 E 05747515 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2014 EP 1756186**

54 Título: **Procesos catalíticos**

30 Prioridad:

**01.06.2004 EP 04253252**

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

**29.04.2014**

73 Titular/es:

**PERSTORP SPECIALTY CHEMICALS AB (100.0%)  
284 80 Perstop, SE**

72 Inventor/es:

**CARR, GRAHAM y  
HOWARTH, SUZANNE**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

**ES 2 457 753 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

Procesos catalíticos

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de un poliuretano que comprende hacer reaccionar un polímero de caprolactona (preparado en presencia de un catalizador seleccionado de catalizadores de bismuto y cinc) con un isocianato.

10

Antecedentes de la invención

Los poliuretanos son un grupo versátil de polímeros multifásicos segmentados que tienen excelentes propiedades mecánicas y elásticas, buena dureza, alta resistencia a la abrasión y química.

15

Además de elastómeros, los poliuretanos pueden producirse también como espumas (rígidas y flexibles), adhesivos, aglutinantes, recubrimientos y pinturas. Debido a sus propiedades únicas, los poliuretanos han encontrado una amplia variedad de aplicaciones en las industrias de automoción, muebles, construcción y calzado como asientos, paneles exteriores, espuma estructural, muebles, carcasas para equipo eléctrico, suelas de zapatos y botas y aislamiento de refrigeración.

20

Generalmente, los copolímeros de bloque de poliuretano constan de un segmento "blando" de baja transición vítrea o baja fusión y un segmento rígido "duro" que a menudo tiene una Tg vítrea o punto de fusión cristalina muy por encima de la temperatura ambiente. El segmento duro incluye normalmente la conexión de un diisocianato (aromático o alifático) y un diol o diamina de bajo peso molecular, que es un extensor de cadena. La combinación de este segmento de polioliol blando y el segmento duro forma generalmente un copolímero de bloque de tipo (AB)<sub>n</sub>. Al variar la estructura, el peso molecular de los segmentos y la relación de segmento blando a duro, pueden obtenerse un amplio intervalo de propiedades físicas.

25

Se forma un grupo uretano mediante la reacción entre un alcohol y un grupo isocianato. Por tanto, los poliuretanos son el resultado de la reacción entre un alcohol con dos o más grupos hidroxilo (diol o polioliol) y un isocianato que contiene dos o más grupos isocianato (diisocianato o poliisocianato).

30

Los compuestos organoestánicos, especialmente dilaurato de dibutilestano, son de uso extendido como catalizadores para la reacción de poliuretano. Los compuestos organoestánicos contienen al menos un enlace directo entre los átomos de estaño y carbono. En los últimos años, la atención pública se ha centrado en gran medida en los impactos toxicológicos y ambientales de los organoestánicos, con preocupación especial sobre el uso de tributilestano (TBT) debido a sus propiedades biocidas. Desde 1988, los EE.UU. han prohibido el uso de pinturas que contengan compuestos organoestánicos en depósitos de agua de menos de 25 m de longitud. La FDA ha impuesto límites también a los organoestánicos del 3 % en plásticos en contacto con alimentos (U.S. FDA 21CFR 178.2650 2000). Además de las preocupaciones sobre el contenido de organoestánicos de diversos plásticos, existe también la cuestión de la exposición laboral a niveles mucho mayores de estos compuestos cuando el personal de planta maneja los aditivos que contienen estaño puro. Además, se han encontrado residuos organoestánicos en artículos, por ejemplo en ropas fabricadas a partir de fibras de poliuretano, exponiendo así a los usuarios de dichos artículos a un riesgo de envenenamiento.

40

45

Sería deseable encontrar alternativas a los compuestos organoestánicos como catalizadores para uso en la producción de poliuretano.

La patente de EE.UU. nº 5.159.012 da a conocer un proceso para la fabricación de elastómeros de poliuretano a partir de una mezcla de reacción que comprende un polioliol, un isocianato, agua y un catalizador de bismuto.

50

La patente de EE.UU. nº 5.587.448 se refiere a un sistema de reacción para producir un poliuretano que tiene un valor de índice de isocianato de al menos 100, y a una mezcla de reacción catalizada del mismo que tiene un tiempo de gelificación de entre 5 y 60 minutos. El sistema de reacción incluye: (a) una primera parte que comprende un componente de poliisocianato, (b) una segunda parte que comprende: (i) un componente de polioliol, (ii) un catalizador de poliuretano que comprende un catalizador de poliuretano de bismuto/cinc y (iii) un exceso molar de agente complejante para el catalizador de poliuretano, en que el agente complejante es un compuesto de mercaptano.

55

La patente de EE.UU. nº 4.804.691 da a conocer la preparación de un poliuretano usando un catalizador seleccionado de octoato estannoso, un compuesto de cinc, una amina terciaria alifática, diacetato de dibutilestano o 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano.

60

Gorna y col. ("Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry", vol. 40, 156-170 (2002)) ha descrito la síntesis de poli(ε-caprolactona)uretanos usando poli(ε-caprolactonadióles), diisocianatos y una serie de sistemas catalizadores. Estos incluyen octoato estannoso, dilaurato de dibutilestano, magnesio, manganeso y cinc.

65

Resumen de la invención

En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la producción de un homopolímero o un copolímero de caprolactona que comprende polimerizar una composición que comprende:

- 5 (i) al menos un monómero de caprolactona y opcionalmente un comonómero; y  
 (ii) un catalizador que comprende (a) etilhexanoato de bismuto y ácido etilhexanoico, (b) etilhexanoato de bismuto y neodecanoato de bismuto o (c) neodecanoato de cinc y óxido de cinc.

10 En un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para la producción de un poliuretano que comprende polimerizar una composición que comprende:

- (i) al menos un homopolímero o al menos un copolímero de caprolactona; y  
 15 (ii) un catalizador que comprende (a) etilhexanoato de bismuto y ácido etilhexanoico, (b) etilhexanoato de bismuto y neodecanoato de bismuto o (c) neodecanoato de zinc y óxido de cinc, con un isocianato y/o un poliisocianato.

En una realización, el proceso para la producción de poliuretano según la presente invención implica preferiblemente dos etapas principales. La primera etapa es la producción de un homopolímero o un copolímero de caprolactona en forma de un polioli. De aquí en adelante, se hará referencia al homopolímero o copolímero de caprolactona como el  
 20 "caprolactonapolioli". Este caprolactonapolioli puede usarse posteriormente en la preparación de un poliuretano, como se describe con más detalle a continuación.

El caprolactonapolioli comprende preferiblemente un homopolímero, copolímero o mezcla de los mismos obtenible mediante polimerización de una composición que comprende caprolactona, preferiblemente  $\epsilon$ -caprolactona.  
 25 Preferiblemente, el caprolactonapolioli se produce mediante lo que de aquí en adelante se hace referencia como la reacción de esterificación.

La segunda etapa, que puede llevarse a cabo junto con o separadamente de la primera etapa, comprende hacer reaccionar el caprolactonapolioli con un isocianato, preferiblemente un diisocianato, formando un poliuretano.  
 30 Preferiblemente, la segunda etapa se lleva a cabo separadamente a la primera etapa.

El proceso para la preparación de un poliuretano de la presente invención produce adecuadamente poliuretano elastomérico.

35 El proceso para la preparación de un poliuretano de la presente invención produce adecuadamente copolímero de bloque de poliuretano.

Descripción detallada de la invención

40 Preferiblemente, el catalizador (a) comprende de 75 a 95 % en peso de etilhexanoato de bismuto y de 5 a 25 % en peso de ácido etilhexanoico. Preferiblemente, el catalizador (a) comprende aproximadamente 90 % en peso de etilhexanoato de bismuto y aproximadamente 10 % en peso de ácido etilhexanoico.

Preferiblemente, el catalizador (b) comprende de 5 a 45 % en peso de etilhexanoato de bismuto, de 40 a 70 % en peso de neodecanoato de bismuto, hasta 16 % en peso de ácido etilhexanoico y hasta 30 % en peso de ácido neodecanoico.  
 45 Preferiblemente, el catalizador (b) comprende de 5 a 20 % en peso de etilhexanoato de bismuto, de 40 a 55 % en peso de neodecanoato de bismuto, hasta 16 % en peso de ácido etilhexanoico y hasta 30 % en peso de ácido neodecanoico.

Preferiblemente, el catalizador (c) comprende de 75 a 95 % en peso de neodecanoato de cinc y de 5 a 25 % en peso de óxido de cinc. Preferiblemente, el catalizador (c) comprende aproximadamente 90 % en peso de neodecanoato de cinc y aproximadamente 10 % en peso de óxido de cinc.  
 50

Los "catalizadores" usados en la presente invención pueden comprender por sí mismos la especie catalítica activa o pueden formar la especie catalítica activa *in situ*.

55 Reacción de esterificación

La reacción de esterificación produce preferiblemente un caprolactonapolioli que puede usarse en la síntesis de poliuretano descrita en la presente memoria.

60 Preferiblemente, el caprolactonapolioli es obtenible mediante la polimerización de caprolactona, preferiblemente  $\epsilon$ -caprolactona, en presencia de un catalizador y opcionalmente uno o más comonómeros capaces de formar un copolímero con caprolactona.

65 El caprolactonapolioli puede producirse mediante reacciones de polimerización convencionales y las composiciones de la presente invención preparadas mediante la adición de los catalizadores (a), (b) o (c). Preferiblemente, el

caprolactonapoliol se produce usando un catalizador que comprende (a), (b) o (c) como se definen anteriormente.

En una realización preferida de la presente invención, puede usarse el catalizador residual usando en la producción de caprolactonapoliol, o un catalizador adicional que puede ser igual o diferente al primer catalizador, en la síntesis de poliuretano posterior. Preferiblemente, se usa el mismo catalizador tanto en la formación de caprolactonapoliol como en la formación de poliuretano. El neodecanoato de cinc/óxido de cinc es el catalizador de esterificación preferido.

Se ha encontrado sorprendentemente que puede usarse el mismo catalizador tanto para la formación de caprolactonapoliol como para la formación de poliuretano. Se ha encontrado que el catalizador (a), (b) o (c), como se definen anteriormente, utilizado en la producción de caprolactonapoliol, retiene actividad en la producción posterior de un poliuretano.

Se prefiere que el caprolactonapoliol comprenda al menos 20 % en peso de caprolactona, más preferiblemente de 30 a 100 % en peso de caprolactona, lo más preferiblemente más de 50 % en peso de caprolactona, especialmente más de 75 % en peso de caprolactona.

Se prefiere que la composición polimerizable usada en el proceso de producción del caprolactonapoliol comprenda al menos 2 % en peso de un monómero de caprolactona, más preferiblemente de 5 a 90 % en peso de un monómero de caprolactona, más preferiblemente de 10 a 75 % en peso de un monómero de caprolactona.

Cuando el caprolactonapoliol es un copolímero, la composición polimerizable usada en el proceso para la producción del copolímero comprende preferiblemente al menos 1 % en peso de un comonómero, más preferiblemente de 2 a 50 % en peso de un comonómero, más preferiblemente de 5 a 75 % en peso de un comonómero. Los comonómeros incluyen adecuadamente dilactida, policarbonato, politetrahidrofurano, butirolactona, valerolactona, metilvalerolactona y caprolactona sustituida con alquilo.

En una realización preferida de la presente invención, puede emplearse un iniciador de la polimerización en la polimerización con apertura de anillo de  $\epsilon$ -caprolactona. Los ejemplos de dicho iniciador de la polimerización incluyen monooles tales como metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, butanoles o fenol; dioles tales como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol o 1,10-decanodiol; trioles tales como glicerina o trimetilolpropano y tetroles tales como pentaeritritol o hexoles tales como dipentaeritritol. Dichos iniciadores pueden emplearse individualmente o como mezcla de al menos dos iniciadores diferentes.

La relación molar de iniciador de esterificación-polimerización a emplear en la presente invención y caprolactona puede seleccionarse adecuadamente según la relación de polimerización del caprolactonapoliol deseada, y está normalmente en el intervalo de 1:1 a 1:5.000, preferiblemente en el intervalo de 1:1 a 1:2.000.

La polimerización con apertura de anillo de la caprolactona puede ejecutarse mediante una reacción de polimerización de caprolactona en presencia del catalizador de esterificación y el iniciador de polimerización en presencia de gas inerte o a presión reducida. La polimerización con apertura de anillo de la caprolactona se ejecuta preferiblemente en atmósfera de nitrógeno para facilitar la operación.

La reacción de esterificación puede llevarse a cabo en cualquier disolvente adecuado. El disolvente puede comprender uno o más disolventes orgánicos. Los disolventes orgánicos adecuados incluyen disolventes hidrocarburos alifáticos, alicíclicos y aromáticos tales como hexano, pentano, ciclohexano, xileno, benceno y tolueno; disolventes de tipo éter tales como dietiléter, tetrahidrofurano, difeniléter, anisol y dimetoxibenceno; disolventes hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno, cloroformo y clorobenceno; disolventes de tipo cetona tales como acetona, metilacetona y metilisobutilcetona; disolventes de tipo alcohol tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, alcohol n-butílico y alcohol *terc*-butílico; disolventes de tipo nitrilo tales como acetonitrilo, propionitrilo y benzonitrilo; disolventes de tipo éster tales como acetato de etilo y acetato de butilo; disolventes de tipo carbonato tales como carbonato de etileno y carbonato de propileno y mezclas de los mismos.

Se seleccionan los disolventes adecuados del grupo consistente en hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos o alicíclicos y mezclas de los mismos, más preferiblemente seleccionados de hexano, ciclohexano, tolueno y xileno. Preferiblemente, el disolvente es sustancialmente anhidro.

La cantidad de catalizador usada en la reacción de esterificación puede ser de 0,05 a 2000 ppm, preferiblemente de 1 a 1000 ppm (de 0,0001 % a 0,1 %) en peso basado en el peso total de monómeros.

Como se usa en la presente memoria, el término "caprolactona" se pretende que abarque caprolactona no sustituida y caprolactona sustituida. El término " $\epsilon$ -caprolactona" se pretende que abarque  $\epsilon$ -caprolactona no sustituida y  $\epsilon$ -caprolactona sustituida. Se prefiere particularmente la  $\epsilon$ -caprolactona no sustituida.

Como se usa en la presente memoria, el término "caprolactonapoliol" se pretende que abarque homopolímeros y copolímeros obtenibles mediante la polimerización de una composición que comprende caprolactona, preferiblemente  $\epsilon$ -caprolactona. En particular, "caprolactonapoliol" se pretende que abarque un polímero obtenible mediante la

homopolimerización o copolimerización de una composición que comprende  $\epsilon$ -caprolactona. La copolimerización puede incluir la copolimerización de caprolactona, particularmente  $\epsilon$ -caprolactona, con un comonómero o diluyente que no sea una caprolactona, o con una mezcla de diferentes caprolactonas, por ejemplo caprolactonas sustituidas o no sustituidas o una mezcla de caprolactonas con diferentes sustituyentes.

5

Los monómeros de  $\epsilon$ -caprolactona sustituida preferidos que pueden usarse en la producción de los caprolactonapoliolos de la presente invención incluyen  $\epsilon$ -caprolactona sustituida con alquilo C<sub>1-12</sub>,  $\epsilon$ -caprolactona sustituida con alquenilo C<sub>1-12</sub>,  $\epsilon$ -caprolactona sustituida con alquinilo C<sub>1-12</sub>,  $\epsilon$ -caprolactona sustituida con cicloalquilo C<sub>1-18</sub>,  $\epsilon$ -caprolactona sustituida con alcoxilo C<sub>1-12</sub>,  $\epsilon$ -caprolactona sustituida con arilo C<sub>1-18</sub>,  $\epsilon$ -caprolactona sustituida con alcarilo C<sub>1-18</sub>,  $\epsilon$ -caprolactona sustituida con aralquilo C<sub>1-18</sub>,  $\epsilon$ -caprolactona sustituida con ariloxilo C<sub>1-18</sub> y mezclas de las mismas.

10

Los monómeros de  $\epsilon$ -caprolactona sustituida preferidos que pueden usarse en la producción de los caprolactonapoliolos de la presente invención incluyen monómeros mono-, di- o trisustituidos. Por ejemplo, los monómeros de  $\epsilon$ -caprolactona sustituida preferidos se seleccionan del grupo consistente en monometil- $\epsilon$ -caprolactona, monoetil- $\epsilon$ -caprolactona, monopropil- $\epsilon$ -caprolactona, monometoxi- $\epsilon$ -caprolactona, monoetoxi- $\epsilon$ -caprolactona, monopropoxi- $\epsilon$ -caprolactona, monobencil- $\epsilon$ -caprolactona, monofenil- $\epsilon$ -caprolactona, dimetil- $\epsilon$ -caprolactona, dietil- $\epsilon$ -caprolactona, dipropil- $\epsilon$ -caprolactona, dimetoxi- $\epsilon$ -caprolactona, dietoxi- $\epsilon$ -caprolactona, dipropoxi- $\epsilon$ -caprolactona, dibencil- $\epsilon$ -caprolactona, difenil- $\epsilon$ -caprolactona y mezclas de las mismas.

15

El caprolactonapoliol producido mediante la esterificación de caprolactona tiene preferiblemente un peso molecular en el intervalo de 400 a 90000, más preferiblemente de 500 a 50000, más preferiblemente de 540 a 5000.

20

El caprolactonapoliol producido mediante la reacción de esterificación tiene preferiblemente una polidisperidad, medida por cromatografía de exclusión por tamaño, de 1 a 2.

25

La reacción de esterificación comprende preferiblemente la homopolimerización de  $\epsilon$ -caprolactona.

La reacción de esterificación se realiza preferiblemente a más de 80 °C, preferiblemente a 130-200 °C. Estos intervalos de temperatura tienen la ventaja de evitar la decoloración y evitar la reacción de descomposición de  $\epsilon$ -caprolactona.

30

#### Reacción de síntesis de poliuretano

Los diversos procedimientos para producir poliuretanos, por ejemplo elastómeros de poliuretano, pueden diferenciarse según el medio de preparación (por ejemplo, en sustancia, disolución, agua) y la secuencia de adición de los reactantes (proceso de una etapa, proceso de caprolactonapoliol). La polimerización en sustancia, en una etapa o dos etapas, ha sido el proceso industrial principal para la producción de poliuretano debido a su síntesis exenta de disolventes respetuosa con el medio ambiente. La polimerización en disolución se ha usado ampliamente para la síntesis de laboratorio o experimental de poliuretanos. Los diferentes procesos sintéticos tienen efecto tanto sobre la velocidad como el rendimiento. Por ejemplo, en algunos tipos de síntesis en sustancia de poliuretano, la incompatibilidad entre los reactantes induce que la polimerización forme un sistema heterogéneo o que el sistema se vuelva heterogéneo en una etapa relativamente temprana de la reacción. Por lo tanto, la composición del producto final se controla por la velocidad de difusión de los reactantes de una fase a la otra, así como por la velocidad de reacción entre diferentes grupos funcionales. Sin embargo, en el proceso en disolución, el problema de la heterogeneidad puede aliviarse mediante la elección del disolvente, puesto que reactantes incompatibles pueden disolverse por el mismo disolvente, ayudando por tanto a ponerlos en una fase.

35

40

45

Preferiblemente, la síntesis de poliuretano se realiza a una temperatura superior a 20 °C, preferiblemente superior a 50 °C, preferiblemente superior a 80 °C, preferiblemente superior a 90 °C, preferiblemente no mayor de 250 °C.

Preferiblemente, la reacción de síntesis de poliuretano de la presente invención utiliza polimerización en masa. La polimerización en masa preferida de la presente invención puede comprender un proceso de una etapa o dos etapas.

50

En la síntesis en una etapa, la reacción se lleva a cabo mezclando un caprolactonapoliol como se define anteriormente, un diisocianato y opcionalmente un extensor de cadena conjuntamente en el disolvente de reacción. Preferiblemente, la disolución se calienta a más de 20 °C, preferiblemente a más de 50 °C, preferiblemente a más de 80 °C, preferiblemente a más de 90 °C, preferiblemente a no más de 250 °C.

55

Preferiblemente, el proceso de reacción de síntesis de poliuretano de la presente invención comprende una síntesis en dos etapas. En este proceso, la primera etapa es hacer reaccionar el caprolactonapoliol con diisocianato en exceso, formando un oligómero intermedio terminado en diisocianato que tiene preferiblemente un peso molecular de 1000 a 5000. El oligómero que se forma es preferiblemente un líquido viscoso o un sólido de bajo punto de fusión. La segunda etapa es convertir este oligómero en el poliuretano de alto peso molecular final mediante la reacción adicional con un extensor de cadena de diol o diamina. Se hace referencia a esta etapa como extensión de cadena. Ambas de estas etapas pueden conseguirse usando el mismo o diferentes catalizadores, preferiblemente el mismo catalizador.

60

65

Un poliuretano preparado mediante el proceso en dos etapas tiende a ser más regular que el correspondiente poliuretano preparado mediante el proceso en una etapa. Esto es debido a que el proceso en dos etapas tapa el caprolactonapoliol como se define anteriormente con diisocianato y conecta entonces estos oligómeros con los compuestos extensores de cadena. Por lo tanto, la cadena polimérica tiene una secuencia "duro-blando-duro" más regular que la observada en la distribución aleatoria de segmentos duros en el proceso en una etapa, por lo tanto, la distribución del tamaño de segmento duro tiende a ser más estrecha que en el procedimiento en una etapa. Esta regularidad estructural puede conferir propiedades mecánicas deseables al poliuretano, puesto que los segmentos duros pueden agregar más fácilmente o cristalizar, formando puntos de reticulación física.

10 El reactivo de isocianato para la reacción de síntesis de poliuretano puede ser cualquier isocianato útil para formar un poliuretano. Los isocianatos preferidos incluyen poliisocianatos alifáticos, alicíclicos y aromáticos y combinaciones de estos compuestos que tienen dos o más grupos isocianato (NCO) por molécula, así como sus derivados. Los isocianatos pueden ser caprolactonapoliolos orgánicos, orgánicos modificados, orgánicos terminados en poliisocianato y mezclas de los mismos.

15 Los isocianatos preferidos incluyen isocianatos sustituidos y no sustituidos y mezclas isoméricas, seleccionados del grupo consistente en diisocianato de 2,2', 2,4'- y 4,4'-difenilmetano ("MDI"); diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno ("TODI"); diisocianato de tolueno ("TDI"); MDI polimérico; diisocianato de 4,4'-difenilmetano líquido modificado; diisocianato de hexametileno ("HDI"); diisocianato de 4,4'-d ciclohexilmetano ("H<sub>12</sub> MDI"); diisocianato de isofozona ("IPDI"); diisocianato de para-fenileno ("PPDI"); diisocianato de meta-fenileno ("MPDI"); diisocianato de tetrametileno; diisocianato de dodecano; diisocianato de octametileno; diisocianatos de decametileno; 1,3-diisocianato de ciclobutano; diisocianatos de 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexano; diisocianatos de 2,4- y 2,6-metilciclohexano; diisocianatos de 4,4'- y 2,4'-d ciclohexilo; triisocianatos de 1,3,5-ciclohexano; isocianatos de isocianatometilciclohexano; isocianatos de isocianatoetilciclohexano; diisocianatos de bis(isocianatometil)ciclohexano; 4,4'- y 2,4'-bis(isocianatometil)d ciclohexano; diisocianatos de isofozona; diisocianato de 2,4- y 2,6-hexahidrotolueno; diisocianatos de 1,2-, 1,3- y 1,4-fenileno; 4,4',4''-triisocianato de trifenilmetano; 1,5-diisocianato de naftileno; diisocianatos de 2,4'-, 4,4'- y 2,2-bifenilo; polifenilpolimetilenoisocianatos ("PMDI"); mezclas de MDI y PMDI; mezclas de PMDI y TDI; isocianatos aromáticos y alifáticos tales como diisocianatos de 1,2-, 1,3- y 1,4-xilileno; diisocianato de meta-tetrametilxileno ("m-TMXDI"); diisocianato de para-tetrametilxileno ("p-TMXDI") y poliisocianatos modificados derivados de los isocianatos y poliisocianatos anteriores, diisocianato de 2,2', 2,4'- y 4,4'-difenilmetano y mezclas de los mismos. Se prefiere particularmente MDI.

Como se discute anteriormente, la reacción de síntesis de poliuretano se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un compuesto extensor de cadena. Los extensores de cadena de poliuretano pueden clasificarse en dos clases principales: diol y diamina aromática y el correspondiente diol y diamina alifático. En general, los poliuretanos extendidos con un diol o diamina alifático producen un material más blando que sus contrapartidas iniciadas por aromáticos. También los extensores de cadena de diamina son mucho más reactivos que los extensores de cadena de diol. Los extensores de cadena aromáticos tienen menos reactividad que los extensores de cadena alifáticos, lo que podría ser favorable en reacciones que tienen que estar muy controladas.

40 Los extensores de cadena preferidos se seleccionan del grupo consistente en alcanodiolos, dialquilenglicoles, polialquilenoisocianatos, alcanolaminas, *N*-alquildialcanolaminas, diaminas (ciclo)alifáticas, diaminas sustituidas con *N,N'*-dialquilo, diaminas aromáticas y agentes reticulantes, tales como alcoholes trihidroxílicos o tetrahidroxílicos, polialquilenoisocianatos oligoméricos y mezclas de los mismos.

45 Son compuestos extensores de cadena preferidos los alcanodiolos de cadena ramificada o lineal, saturada o insaturada C<sub>2-12</sub>, preferiblemente C<sub>2-6</sub>. Por ejemplo, los compuestos extensores de cadena preferidos se seleccionan del grupo consistente en etilenglicol, propano-1,3-diol, propano-1,2-diol, butano-1,4-diol, butano-1,3-diol, butano-1,2-diol, 2-buteno-1,4-diol, 2,2-dimetilpropano-1,3-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol, decano-1,10-diol y mezclas de los mismos.

50 Como alternativa, pueden usarse como extensores de cadena dialquilenglicoles C<sub>4-8</sub>, por ejemplo dietilenglicol y dipropilenglicol, así como polioxialquilenglicoles.

Se usan preferiblemente como extensores de cadena alcanolaminas C<sub>2-12</sub>, por ejemplo etanolamina, 2-aminopropanol y 3-amino-2,2-dimetilpropanol.

55 Se usan preferiblemente como extensores de cadena *N*-alquildialcanolaminas C<sub>2-12</sub> tales como *N*-metildietanolamina y *N*-etil dietanolamina.

Se usan preferiblemente como extensores de cadena diaminas alifáticas y alicíclicas C<sub>2-15</sub>, por ejemplo, 1,2-etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butilendiamina y 1,6-hexametilendiamina, isofozondiamina, 1,4-ciclohexametilendiamina, 4,4'-diaminod ciclohexilmetano y mezclas de los mismos.

Se usan preferiblemente como extensores de cadena diaminas sustituidas con *N,N'*-dialquilo y aromáticas, que pueden estar también sustituidas en el radical aromático por grupos alquilo de 1 a 20, preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono en el radical *N*-alquilo, tales como *N,N'*-dietil-, *N,N'*-di-sec-pentil-, *N,N'*-di-sec-hexil-, *N,N'*-di-sec-decil- y *N,N'*-d ciclohexil-(*p* o *m*)-fenilendiamina; *N,N'*-dimetil-, *N,N'*-dietil-, *N,N'*-diisopropil-, *N,N'*-di-sec-butil- y *N,N'*-d ciclohexil-4,4'-

diaminodifenilmetano; *N,N'*-di-*sec*-butilbenzidina, benzoato de metilbis(4-amino-3-metilo), 2,4-cloro-4,4'-diaminodifenilmetano, 2,4- y 2,6-toluenodiamina y mezclas de los mismos.

Los dialquilenglicoles son extensores de cadena particularmente preferidos para la reacción de síntesis de poliuretano, particularmente dietilenglicol. Preferiblemente, el dialquilenglicol se emplea en exceso de la proporción estequiométrica con respecto al caprolactonapoliol para asegurar que los caprolactonapoliolos están terminados en hidroxilo.

La síntesis de poliuretano usa preferiblemente el mismo catalizador que la reacción de esterificación. El neodecanoato de cinc/óxido de cinc es el catalizador de poliuretano preferido.

En la reacción de síntesis de poliuretano, pueden emplearse catalizadores adicionales (a), (b) o (c) a 0,05-2000 ppm en peso, preferiblemente 1-1000 ppm en peso basado en los monómeros totales. Puede no ser necesario catalizador adicional, ya que dichos catalizadores pueden estar ya presentes en o asociados al caprolactonapoliol. En el contexto de peso de catalizador, los "monómeros totales" incluyen tanto monómeros de isocianato como el polioliol de caprolactona.

Cuando se usa un agente curante en la reacción de poliuretano, se selecciona adecuadamente de materiales de diamina o polioliol orgánicos convencionales. Los materiales adecuados son sólidos de bajo punto de fusión o líquidos. Son agentes curantes específicamente preferidos las diaminas, polioliolos o combinaciones de los mismos que tienen un punto de fusión menor de 140 °C. Estas diaminas o polioliolos se usan convencionalmente en la industria como agentes curantes para poliuretano. La selección de un agente curante se basa generalmente en las necesidades de reactividad, las necesidades de propiedades para una aplicación específica, las necesidades de condiciones de proceso y la vida útil deseada. Pueden usarse catalizadores conocidos junto con el agente curante.

Los agentes curantes preferidos pueden seleccionarse de dioles alifáticos tales como 1,4-butanodiol (BDO), hidroquinonabishidroxietiléter (HQEE), 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM), trioles alifáticos tales como trimetilolpropano y tetroles alifáticos tales como el producto comercial QUADROL® (BASF Corp.). Las diaminas aromáticas adecuadas incluyen, por ejemplo, 4,4'-metilenedianilina (MDA), 2,2',5-tricloro-4,4'-metilenediaminas, naftaleno-1,5-diamina, orto-, meta- y para-fenilendiaminas, tolueno-2,4-diamina, diclorobenzidina y difeniléter-4,4'-diamina, incluyendo sus derivados y mezclas.

Son representativos de los materiales más preferidos los dioles alifáticos tales como HQEE, BDO y CHDM, y diaminas tales como 4,4'-metilbis(3-cloroanilina) (MBCA), 4,4'-metilbis(3-cloro-2,6-dietilanilina) (MCDEA), dietiltoluenodiamina (DETDA), *terc*-butiltoluenodiamina (TBTDA), dimetiltiltoluenodiamina (ETHACURE® 300 de Albemarle Corporation), 1,2-bis(2-aminofeniltio)etano (CYANACURE® de American Cyanamid Company), metilendianilina (MDA) y complejo de metilenedianilina-cloruro de sodio (CAYTUR®21 y CAYTUR® 31 de Crompton Corporation).

Pueden incluirse aditivos en las composiciones usadas en la reacción de síntesis de poliuretano de la presente invención y los productos obtenibles a partir de la misma. Dichos aditivos pueden incluir pigmentos, estabilizantes y otros aditivos.

Los pigmentos no están particularmente limitados, y pueden usarse pigmentos orgánicos y/o pigmentos inorgánicos conocidos. Entre los pigmentos orgánicos adecuados están, por ejemplo, los pigmentos azoicos insolubles, pigmentos azoicos solubles, pigmentos de ftalocianina de cobre y pigmentos de quinacridona. Los pigmentos inorgánicos incluyen, por ejemplo, cromatos, compuestos de ferrocianuro, óxidos metálicos, compuestos de sulfuro de selenio, sales metálicas (por ejemplo, sulfato, silicato, carbonato, fosfato), polvos metálicos y negro de carbono.

Los estabilizantes no están particularmente limitados, y pueden usarse antioxidantes y/o absorbentes de ultravioleta conocidos. Entre los antioxidantes adecuados están los fenoles impedidos tales como 2,6-di-*terc*-butil-p-cresol y butilhidroxilanisol; bisfenoles tales como 2,2'-metilbis(4-metil-6-*terc*-butilfenol) y compuestos de fósforo tales como fosfito de trifenilo y fosfito de difenilisododecilo. Entre los absorbentes de ultravioleta preferidos están las benzofenonas tales como 2,4-dihidroxibenzofenona y 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona; benzotriazoles tales como 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol; salicilatos tales como salicilato de fenilo y aminas impedidas tales como sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo).

Otros aditivos que pueden incorporarse a los procesos o productos de la presente invención incluyen inhibidor de bloqueo, agente desmoldeante, estabilizante termorresistente, retardante de llama y similares.

Como se usa en la presente memoria, el término "alquilo" hace referencia a un radical hidrocarburo monovalente saturado lineal o ramificado que tiene el número de átomos de carbono indicado, opcionalmente sustituido con uno o más heteroátomos en o sobre el esqueleto de carbono. Los grupos preferidos no están sustituidos con heteroátomos en el esqueleto. Los grupos preferidos no están sustituidos con heteroátomos sobre el esqueleto. Cuando el esqueleto está sustituido con uno o más heteroátomos, la sustitución es preferiblemente sobre el esqueleto. Cuando el esqueleto está sustituido con uno o más heteroátomos, los sustituyentes heteroatómicos se seleccionan de oxígeno, azufre y halógeno.

Cuando el esqueleto está sustituido con uno o más heteroátomos, hay preferiblemente 1, 2, 3 o 4 sustituyentes heteroatómicos, preferiblemente oxígeno y/o halógeno.

Como se usa en la presente memoria, el término “alqueniilo” hace referencia a un radical hidrocarburo monovalente insaturado lineal o ramificado que tiene el número de átomos de carbono indicado, opcionalmente sustituido con uno o más heteroátomos en o sobre el esqueleto de carbono, y el rasgo distintivo de un doble enlace carbono-carbono. Los grupos preferidos no están sustituidos con heteroátomos en el esqueleto. Los grupos preferidos no están sustituidos con heteroátomos sobre el esqueleto. Cuando el esqueleto está sustituido con uno o más heteroátomos, la sustitución es preferiblemente sobre el esqueleto. Cuando el esqueleto está sustituido con uno o más heteroátomos, los sustituyentes heteroatómicos se seleccionan de oxígeno, azufre y halógeno. Cuando el esqueleto está sustituido con uno o más heteroátomos, hay preferiblemente 1, 2, 3 o 4 sustituyentes heteroatómicos, preferiblemente oxígeno y/o halógeno.

10 Como se usa en la presente memoria, el término “alquinilo” hace referencia a un radical hidrocarburo monovalente insaturado lineal o ramificado que tiene el número de átomos de carbono indicado, opcionalmente sustituido con uno o más heteroátomos en o sobre el esqueleto de carbono, y el rasgo distintivo de un triple enlace carbono-carbono. Los grupos preferidos no están sustituidos con heteroátomos en el esqueleto. Los grupos preferidos no están sustituidos con heteroátomos sobre el esqueleto. Cuando el esqueleto está sustituido con uno o más heteroátomos, la sustitución es preferiblemente sobre el esqueleto. Cuando el esqueleto está sustituido con uno o más heteroátomos, los sustituyentes heteroatómicos se seleccionan de oxígeno, azufre y halógeno. Cuando el esqueleto está sustituido con uno o más heteroátomos, hay preferiblemente 1, 2, 3 o 4 sustituyentes heteroatómicos, preferiblemente oxígeno y/o halógeno.

20 Como se usa en la presente memoria, el término “cicloalquilo” hace referencia a un radical hidrocarburo monovalente saturado cíclico que tiene el número de átomos de carbono indicado, opcionalmente sustituido con uno o más heteroátomos en o sobre el esqueleto de carbono. Los grupos preferidos no están sustituidos con heteroátomos en el esqueleto. Los grupos preferidos no están sustituidos con heteroátomos sobre el esqueleto. Cuando el esqueleto está sustituido con uno o más heteroátomos, la sustitución es preferiblemente sobre el esqueleto. Cuando el esqueleto está sustituido con uno o más heteroátomos, los sustituyentes heteroatómicos se seleccionan de oxígeno, azufre y halógeno. Cuando el esqueleto está sustituido con uno o más heteroátomos, hay preferiblemente 1, 2, 3 o 4 sustituyentes heteroatómicos, preferiblemente oxígeno y/o halógeno.

30 Como se usa en la presente memoria, el término “arilo” hace referencia a un radical carbocíclico aromático monovalente insaturado que tiene uno o dos anillos, opcionalmente sustituido con uno o más heteroátomos en o sobre el esqueleto de carbono, tales como fenilo, naftilo, indanilo o bifenilo o a un radical heterocíclico aromático monovalente insaturado opcionalmente sustituido con uno o más heteroátomos en o sobre el esqueleto de carbono, tales como quinolilo, dihidroisoxazolilo, furanilo, imidazolilo, piridilo, ftalimido, tienilo, tiofenilo, pirrolilo y similares. Los radicales heterocíclicos ejemplares incluyen pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, oxazolilo, pirrolidinilo, pirrolinilo, imidazolidinilo, imidazolinilo, pirazolidinilo, tetrahidrofuranilo, piranilo, pironilo, piridilo, pirazinilo, piridazinilo, piperidilo, piperazinilo, morfolinilo, tionaftilo, benzofuranilo, isobenzofurilo, indolilo, oxiindolilo, isoindolilo, indazolilo, indolinilo, 7-azaindolilo, isoindazolilo, benzopirranilo, cumarinilo, isocumarinilo, quinolilo, isoquinolilo, naftiridinilo, cinolinilo, quinazolinilo, piridopiridilo, benzoxazinilo, quinoxadinilo, cromenilo, cromanilo, isocromanilo y carbolinilo. Cuando el grupo arilo comprende más de un anillo, los anillos pueden estar fusionados o ser bicíclicos. Los grupos preferidos no están sustituidos con heteroátomos en el esqueleto. Los grupos preferidos no están sustituidos con heteroátomos sobre el esqueleto. Cuando el esqueleto está sustituido con uno o más heteroátomos, la sustitución es preferiblemente sobre el esqueleto. Cuando el esqueleto está sustituido con uno o más heteroátomos, los sustituyentes heteroatómicos seleccionan de oxígeno, azufre y halógeno. Cuando el esqueleto está sustituido con uno o más heteroátomos, hay preferiblemente 1, 2, 3 o 4 sustituyentes heteroatómicos, preferiblemente oxígeno y/o halógeno.

45 Como se usa en la presente memoria, el término “alcarilo” hace referencia a un grupo arilo con un sustituyente alquilo. La unión es a través del grupo arilo. Dichos grupos tienen el número de átomos de carbono indicado, y pueden estar sustituidos con uno o más heteroátomos en o sobre el esqueleto de carbono. Los grupos preferidos no están sustituidos con heteroátomos en el esqueleto. Los grupos preferidos no están sustituidos con heteroátomos sobre el esqueleto. Cuando el esqueleto está sustituido con uno o más heteroátomos, la sustitución es preferiblemente sobre el esqueleto. Cuando el esqueleto está sustituido con uno o más heteroátomos, los sustituyentes heteroatómicos seleccionan de oxígeno, azufre y halógeno. Cuando el esqueleto está sustituido con uno o más heteroátomos, hay preferiblemente 1, 2, 3 o 4 sustituyentes heteroatómicos, preferiblemente oxígeno y/o halógeno.

55 Como se usa en la presente memoria, el término “aralquilo” hace referencia a un grupo alquilo con un sustituyente arilo. La unión es a través del grupo alquilo. Dichos grupos tienen el número de átomos de carbono indicado, y pueden estar sustituidos con uno o más heteroátomos en o sobre el esqueleto de carbono. Los grupos preferidos no están sustituidos con heteroátomos en el esqueleto. Los grupos preferidos no están sustituidos con heteroátomos sobre el esqueleto. Cuando el esqueleto está sustituido con uno o más heteroátomos, la sustitución es preferiblemente sobre el esqueleto. Cuando el esqueleto está sustituido con uno o más heteroátomos, los sustituyentes heteroaromáticos se seleccionan de oxígeno, azufre y halógeno. Cuando el esqueleto está sustituido con uno o más heteroátomos, hay preferiblemente 1, 2, 3 o 4 sustituyentes heteroaromáticos, preferiblemente oxígeno y/o halógeno.

65 Como se usa en la presente memoria, el término “sustituido” se contempla que incluya todos los sustituyentes permisibles de compuestos orgánicos. En un aspecto amplio, los sustituyentes permisibles incluyen sustituyentes acíclicos y cíclicos, ramificados y no ramificados, carbocíclicos y heterocíclicos, aromáticos y no aromáticos de compuestos orgánicos. Los sustituyentes permisibles pueden ser uno o más e iguales o diferentes para compuestos



orgánicos apropiados. Con los fines de esta invención, los heteroátomos tales como nitrógeno pueden tener sustituyentes de hidrógeno y/o cualquier sustituyente permisible de compuestos orgánicos descrito en la presente memoria que satisfagan las valencias de los heteroátomos. No se pretende que esta invención limite en modo alguno los sustituyentes permisibles de compuestos orgánicos.

5 Como se usa en la presente memoria, el término "heteroátomo" incluye N, O, S, P, Si y halógeno (incluyendo F, Cl, Br e I).

10 Como se usa en la presente memoria, el término "ácido etilhexanoico" hace referencia a ácido 2-etilhexanoico.

10 Como se usa en la presente memoria, el término "etilhexanoato de bismuto" hace referencia a la sal de bismuto del ácido 2-etilhexanoico.

15 Como se usa en la presente memoria, el término "ácido neodecanoico" hace referencia a ácido 2,2-dimetiloctanoico.

15 Como se usa en la presente memoria, el término "neodecanoato de bismuto" hace referencia a la sal de bismuto del ácido neodecanoico.

### Ejemplos

20 Formación de poliol

Reactivo	Peso usado (g)
Monómero de ε-caprolactona	1515,4
Neopentilglicol	84,6
Neodecanoato de cinc/óxido de cinc	12,8 ppm

### Procedimiento

25 Se cargaron monómero y extensor de cadena con un contenido de agua total de menos de 0,02 % en un matraz de 2 l equipado con agitador, termómetro y entrada de nitrógeno. Se calentó este a 120 °C y se añadió entonces catalizador antes de calentar hasta la terminación de la reacción (como se evidencia por análisis de GC del monómero en las alícuotas tomadas).

30 Formación de poliuretano

35 Se pesan 256,4 g del poliol Capa en una botella de sólidos de 1 kg. Se calienta entonces la muestra a aproximadamente 10 °C más que la temperatura de partida en una estufa o manta calefactora y se transfiere entonces a un bote forrado y se deja enfriar a 95 °C con agitación manual ocasional.

40 Se añaden entonces 94,8 g de MDI en copos rápidamente a la botella de sólidos de 1 kg que contiene poliol Capa y se agita entonces manualmente la mezcla. A medida que se forma el poliuretano, aumenta la viscosidad. La mezcla debería verterse a un molde antes de solidificarse (punto de gelificación). Se deja endurecer entonces la muestra.

Análisis de CG del monómero residual (basado en la curva de calibración)

0	94,7125
16	0,4563

### Resultados:

45 Valor de ácido: 0,55 mg de KOH  
 OHV (valor de hidroxilo): 53,15 mg de KOH  
 COHV (OHV corregido): 53,7 mg de KOH  
 Peso mol.: 2089,385  
 50 Contenido de monómero: 0,54 %  
 Polidispersidad: 1,233

55 Se obtiene el OHV a partir de un título estándar de una disolución que contiene una cantidad conocida del poliol terminado en hidroxilo. El COHV es el OHV corregido o final. COHV = OHV + valor de ácido del poliol. Se miden normalmente OHV y COHV en mg de hidróxido de potasio/g. El peso molecular del poliol puede calcularse entonces como sigue:

$$PM = (56100 \times \text{número de grupos OH por molécula}) / \text{COHV}$$

## ES 2 457 753 T3

Por lo tanto, para un poliol difuncional que tiene un COHV de 56,1, el  $PM = 2000$  (y a la inversa, un poliol difuncional que tiene un COHV de 56,1 tiene un  $PM$  de 2000).

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para la producción de un homopolímero o un copolímero de caprolactona que comprende polimerizar una composición que comprende:
- 5
- (i) al menos un monómero de caprolactona y opcionalmente un comonómero; y
  - (ii) un catalizador que comprende (a) etilhexanoato de bismuto y ácido etilhexanoico, (b) etihexanoato de bismuto y neodecanoato de bismuto o (c) neodecanoato de cinc y óxido de cinc.
- 10 2. Un proceso para la fabricación de un poliuretano, que comprende hacer reaccionar una composición que comprende:
- (i) al menos un homopolímero o al menos un copolímero de caprolactona; y
  - (ii) un catalizador que comprende (a) etilhexanoato de bismuto y ácido etilhexanoico, (b) etihexanoato de
- 15 bismuto y neodecanoato de bismuto o (c) neodecanoato de cinc y óxido de cinc, con un isocianato y/o un poliisocianato.
3. Un proceso según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el catalizador comprende (a) de 75 a 95 % en peso de etilhexanoato de bismuto y de 5 a 25 % en peso de ácido etilhexanoico, (b) de 5 a 45 % en peso de etilhexanoato de bismuto, de 40 a 70 % en peso de neodecanoato de bismuto, hasta 16 % en peso de ácido etilhexanoico y hasta 30 % en peso de ácido neodecanoico o (c) de 75 a 95 % en peso de neodecanoato de cinc y de 5 a 25 % en peso de óxido de cinc.
- 20
4. Un proceso según la reivindicación 3, en el que el catalizador comprende (a) aproximadamente 90 % en peso de etilhexanoato de bismuto y aproximadamente 10 % en peso de ácido etilhexanoico, (b) de 5 a 20 % en peso de etilhexanoato de bismuto, de 40 a 55 % en peso de neodecanoato de bismuto, hasta 16 % en peso de ácido etilhexanoico y hasta 30 % en peso de ácido neodecanoico o (c) aproximadamente 90 % en peso de neodecanoato de cinc y aproximadamente 10 % en peso de óxido de cinc.
- 25