(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 728 271**

(51) Int. Cl.:

C08G 64/02	(2006.01)
C08G 64/34	(2006.01)
C09J 11/08	(2006.01)
C09J 169/00	(2006.01)
C08L 23/00	(2006.01)
C08L 25/06	(2006.01)
C08L 67/04	(2006.01)
C08L 69/00	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.10.2017** **PCT/EP2017/076627**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **26.04.2018** **WO18073313**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2017** **E 17791019 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019** **EP 3328915**

(54) Título: **Nuevos polímeros de peso molecular elevado procedentes de materias primas residuales**

(30) Prioridad:

18.10.2016 EP 16382473

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.10.2019

(73) Titular/es:

REPSOL, S.A. (100.0%)
C/ Méndez Álvaro, 44
28045 Madrid, ES

(72) Inventor/es:

GALDÁMEZ PEÑA, JOSÉ ROMÁN;
BLANCO GONZÁLEZ, MARÍA DOLORES;
SEGURA FERNÁNDEZ, SONIA;
MARÍN PERALES, LAURA;
RUIZ ORTA, CAROLINA;
REAL GUERRERO, ANA ISABEL y
GARCÍA RUIZ, MÓNICA

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 728 271 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

Nuevos polímeros de peso molecular elevado procedentes de materias primas residuales

Campo de la invención

La invención hace referencia a polioles de poli(carbonato de éter) (PoPCs) de elevado peso molecular que tienen propiedades mejoradas.

Antecedentes de la invención

La industria siempre se encuentra demandando polímeros mejorados o alternativos, incluyendo alternativas a los modificadores de impactos actuales. Estas sustancias mejoran la tenacidad de los polímeros y resultan esenciales para un número de aplicaciones. Las familias más comúnmente usadas de modificadores de impacto son copolímeros de estireno/butadieno (copolímeros de SBS) o copolímeros de acrilonitrilobutadieno-estireno (copolímeros de ABS). Se han llevado a cabo muchos esfuerzos para mejorar los derivados modificados de esta familia como modificadores de impacto. Por ejemplo, en el documento US2011034612A se divulga metacrilato de metilo-butadieno-estireno (MBS). El documento US6630527 divulga composiciones de poliéster/policarbonato con resistencia mejorada frente a UV que contienen modificadores de impacto de tipo ABS. Estos caucos no obstante son costosos de producir e inapropiados para algunas aplicaciones, y requieren alternativas. Aplicaciones adicionales para dichas alternativas siempre son bienvenidas en el campo de los adhesivos. Aunque existen muchos tipos diferentes de polímeros con propiedades adhesivas, continuamente se requieren nuevas alternativas y mejoras.

En este contexto, normalmente se han usado polioles como materiales de partida de polímeros de poliuretano, atrayendo este uso la mayoría de la producción de poliol en el mundo. Dentro de las familia de los polioles, PoPCs están acaparando interés debido a que mejoran la huella de carbono y son relativamente sencillos de preparar. El número de estudios que hacen referencia a nuevas aplicaciones de PoPCs todavía siguiente siendo no obstante relativamente bajo, en comparación con otros polioles, y recientemente ha tenido lugar una investigación más intensa de sus propiedades.

El documento EP2172507B va destinado a adhesivos solubles en agua basados en poli(policarbonatos de éter) con una funcionalidad nominal de 2 y un peso molecular ponderado medio de 50.000-1.000.000 Da. Se preparan haciendo reaccionar el poli(diol de éter) bien con un carbonato orgánico o bien con fosgeno. El porcentaje en peso del poli(diol de éter) es preferentemente de al menos un 50 %.

El documento WO 2015/009013 divulga polioles de poli(carbonato de éter) que tienen un peso molecular promedio expresado en número de 40.000-80.000 Da y una funcionalidad de 1 (si adición alguna de un agente de transferencia de cadena). Como alternativa, los polioles de poli(carbonato de éter) que tienen un peso molecular promedio expresado en número de 1.400-13.000 Da se divulgan para aquellos que tienen funcionalidades de 2 (ácido adípico, ácido sebácico, 1,10-decanodiol o 4,8-bis(hidroximetil)triciclo[5.2.1.0]decano).

El documento US2015/0018501 divulga un catalizador de DMC (cianuro de metal doble) que proporciona elevadas alternancias en la co-catálisis de CO_2/epóxido. El documento WO2003/29325 también divulga la preparación de polioles de poli(carbonato de éter) con catalizadores de DMC, pero sin hacer uso de los polioles como iniciadores.

El documento WO 2009/137540 divulga catalizadores de salcy para la síntesis de copolímeros de poliol de poli(carbonato de éter), generalmente con una alternancia por encima de un 85 % de carbonato

El documento WO 2006/103214 A1 divulga en el ejemplo 9 un proceso para la síntesis de poliol de poli(carbonato de éter) con una funcionalidad nominal de 3, un peso molecular ponderado medio de casi 30000 Da y un contenido de un 23,8 % en peso de CO_2, comprendiendo dicho proceso la reacción entre iniciadores de poliol tri-funcionales poliméricos y un óxido de alquileno en presencia de dióxido de carbono y un catalizador de DMC.

Parece a partir de los anterior que los polioles de poli(carbonato de éter) han suscitado escaso interés y no se han preparado nunca, quizás debido a que potencialmente ofrecen dificultades prácticas en cuanto a su uso debido a la ramificación y al peso molecular elevado. Por ejemplo, el documento US 2006/0224010 divulga polioles de poli(carbonato de éter) con elevado peso molecular, pero cuando se hace uso de un aducto de glicerina y óxido de propileno como iniciador H-funcional, los pesos moleculares promedios en peso resultantes son de aproximadamente 3.000-20.000 (ejemplos 6 a 10).

Breve descripción de los dibujos

Figura 1: gráfico que muestra la distribución de peso molecular de las muestras de los ejemplos 1 y 3 (marcados como curvas 1 y 3, respectivamente). El eje x proporciona el tiempo de retención (RT) en minutos. El eje y muestra el índice de refracción-n. Las líneas verticales marcan los diferentes patrones usados de peso molecular: S1

(50.000 g/mol), S2 (100.000 g/mol), S3 (200.000 g/mol), S4 (400.000 g/mol) y S5 (600.000 g/mol). Véase el ejemplo 8.

Sumario de la invención

Al contrario que las tendencias generales en la técnica anterior, los inventores han preparado nuevos PoPCs, altamente ramificados, de peso molecular elevado que muestran propiedades sorprendentes y muy interesantes. Como se muestra en la sección experimental (véase ejemplo 3), los PoPCs de la invención que tienen buenas propiedades de impacto y se pueden usar en mezclas fueron los copolímeros SBS o MBS, los modificadores de impacto más frecuentemente usados, fallan a la hora de proporcionar los resultados adecuados. Adicionalmente, el uso de PoPCs de la invención mejora la huella de carbono con respecto a otros modificadores de impacto, ya que incorporan dióxido de carbono en su estructura. Aún más, los PoPCs de la invención también muestran buena adhesividad de por sí, y son por tanto útiles como adhesivo (véase ejemplo 4). Incluso resulta más sorprendente que dichas propiedades adhesivas se mantengan a bajas temperaturas. Los resultados muestran que los PoPCs de la invención tienen adhesión significativa al menos a temperaturas tan bajas como -20 ºC.

Por consiguiente, de acuerdo con un aspecto, la invención va destinada a un PoPC ramificado que tiene una funcionalidad nominal de al menos 3 y un peso molecular equivalente de 20.000 a 500.000 Dalton y un contenido de entre un 0,5 % en peso y un 35 % en peso de CO_2, basado en el peso total del poliol de poli(carbonato de éter).

Aspectos adicionales de la invención son:

Un proceso para la síntesis de un poliol de poli(carbonato de éter) de la invención, que comprende la reacción en presencia de un disolvente entre uno o más iniciadores de poliol polimérico que comprenden al menos 3 grupos funcionales activados con H y uno o más óxidos de alquileno en presencia de dióxido de carbono y un catalizador de DMC.

Una mezcla que comprende el poliol de poli(carbonato de éter) de la invención y un segundo polímero, por ejemplo, poli(ácido ládico) (PLA), polialquilencarbonatos tales como poli(carbonato de propileno) (PPC), polihidroxialcanoatos tales como polihidroxibutirato (PHB), poliolefinas tales como poliestireno (PS), polímeros vinílicos tales como poli(cloruro de vinilo) (PVC), poliésteres tales como poli(tereftalato de etileno) (PET) o mezclas de los mismos.

El uso del poliol de poli(carbonato de éter) de la invención como modificador de impacto en una mezcla polimérica.

Una composición de adhesivo, preferentemente una composición de PSA, que comprende el poliol de poli(carbonato de éter) de la invención.

El uso de un poliol de poli(carbonato de éter) de la invención como adhesivo, preferentemente como adhesivo a bajas temperaturas.

El uso de un poliol de poli(carbonato de éter) de la invención como material de auto-recuperación.

Descripción de la invención

<u>Materiales de Partida para la Preparación de PoPCs de la Invención</u>

Los PoPCs de la invención se preparan por medio de co-polimerización catalizada por DMC de un óxido de alquileno (o una mezcla del mismo) y CO_2, usando como iniciador un poliol que comprende al menos 3 grupos funcionales activados con H (iniciador de poliol polimérico). Por consiguiente, la expresión poliol de poli(carbonato de éter) (PoPC) debería comprenderse como un poli(poliol de éter) que tiene dióxido de carbono aleatoriamente incorporado en la estructura química, comprendiendo de este modo restos (-0-C(=0)-0-) de carbonato aleatorio en la estructura química. Los PoPCs que se pueden obtener por medio de los procesos descritos en la presente memoria incorporan un 0,5 % en peso y un 35 % en peso de CO_2, basado en el peso total del poliol de poli(carbonato de éter), tienen una funcionalidad nominal de al menos 3 y un peso molecular equivalente de 20.000 a 500.000 Dalton.

La expresión "funcionalidad nominal" en la presente invención hace referencia a la funcionalidad que un poliol cabría esperar que tenga cuando se consideran sus componentes monoméricos. Por ejemplo, el poliol de poli(carbonato de éter) preparados por medio de adición de óxido de propileno a glicerol (3 grupos hidroxilo) tiene una funcionalidad nominal de 3. Tras la polimerización, se reduce esta funcionalidad nominal, y normalmente la funcionalidad medida es menor de 3. Por ejemplo, aunque la funcionalidad nominal pueda ser de 3 para un poliol preparado usando glicerol como iniciador, su funcionalidad promedio medida será bastante menor de 3, por ejemplo, 2,1 o más, o 2.2 o más, o 2,3 o más o 2,4 o más, 2,5 o más, 2,6 o más, 2,7 o más, 2,8 o más, 2,9 o más. Por consiguiente, para un poliol de poli(carbonato de éter), la funcionalidad promedio nominal es la funcionalidad promedio (el número de átomos de hidrógeno activo) del iniciador o iniciadores usados en su preparación. La invención puede hacer uso de

un iniciador individual (por ejemplo, glicerol) o una mezcla de iniciadores.

Por consiguiente, cuando se usa una mezcla de iniciadores, y se dice en la presente invención que el poliol de poli(carbonato de éter) tiene una funcionalidad nominal de 3 o más, significa que los iniciadores usados para la síntesis promedian 3 o más grupos funcionales de hidrógeno activo. Esto se amplía a mezclas de iniciadores, en las cuales la funcionalidad nominal es la funcionalidad nominal promedio considerando la mezcla de iniciadores, y análogamente se puede calcular dividiendo los moles teóricos totales de átomos de hidrógeno activo del iniciador entre el número total de moles del iniciador, como se describe en muchos manuales disponibles para la persona experta (véase por ejemplo https://dowac.custhelp.com/app/answers/detail/a_id/13359/related/1). El número total de moles de átomos de hidrógeno activo se puede calcular considerando el número de átomos de hidrógeno activo en cada iniciador y la fracción molar de cada iniciador con respecto a los moles totales de iniciadores. Esto se puede expresar en la fórmula $\Sigma(x_i n_i)$, donde X_i es la fracción molar del iniciador i, con respecto a los moles totales de los iniciadores, y n_i es la funcionalidad nominal de dicho iniciador i. Esto no excluye la posibilidad de usar óxidos de alquileno que tienen grupos funcionales activos de hidrógeno adicionales, tales como glicidoles, que pueden aumentar la funcionalidad medida en el producto final.

Los óxidos de alquileno más frecuentemente usados para PoPCs son óxido de etileno y óxido de propileno, o una mezcla de ambos, y se prefieren para los fines de la presente invención. La técnica pone a disposición de la persona experta, por ejemplo, óxidos de alquileno que tienen de 2 a 24 átomos de carbono, por ejemplo que tienen 2, 3, 4, 5 o 6 átomos de carbono. Dichos óxidos de alquileno pueden estar opcionalmente sustituidos por un residuo seleccionado entre el grupo que consiste en halógeno, alquiloxi C_4-C_{20} y un ariloxi C_6-C_{20}. Los óxidos de alquileno típicos tienen entre 2 y 8 átomos de carbono. Los ejemplos de óxidos de alquileno incluyen, entre otros, uno o más compuestos seleccionados entre el grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxidos de buteno, óxidos de penteno, óxidos de hexeno, óxidos de hepteno, óxidos de octeno, óxidos de noneno, óxidos de deceno, óxidos de undeceno, óxidos de dodeceno, óxido de alfa-pineno, 2,3-epoxidonorborneno, óxido de limoneno, óxidos de estilbeno (por ejemplo, óxidos de cloroestilbeno), éteres de glicidilo, ésteres de glicidilo, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexano, óxido de ciclohepteno, óxido de cicloocteno y óxido de estireno. Los óxidos de alquileno preferidos son óxido de etileno, óxido de propileno, ya mencionados, y óxido de butano, óxido de estireno y mezclas de los mismos.

Los PoPCs de la invención tienen una funcionalidad nominal de al menos 3. Los grupos que tienen grupos activos que son útiles como iniciadores para la preparación de PoPCs y otros polioles se conocen en la técnica. Los iniciadores de poliol poliméricos usados para preparar los PoPCs de la invención (normalmente que tienen pesos moleculares promedios expresados en número entre 1.000 y 5.000 Da) se preparan por medio de co-polimerización de pre-polímeros de bajo peso molecular (que normalmente tienen pesos moleculares promedio expresados en número entre 200 y 1.000 Da) en presencia de un dióxido de carbono y un óxido de alquileno, que se preparan por sí mismos por medio de polimerización de iniciadores de bajo peso molecular (por ejemplo, glicerol, sorbitol, etc.). El peso molecular equivalente del PoPC final se puede modular de diferentes formas. Por ejemplo, con el fin de aumentar el peso molecular equivalente final, es posible aumentar el peso molecular inicial expresado en número de los pre-polímeros de bajo peso molecular, por ejemplo, hasta pesos moleculares promedio expresados en número entre 1.000 y por debajo de 20.000 Da, por ejemplo, entre 2.000 y 10.000 Da, o entre 10.000 y por debajo de 20.000 Da. También es posible reducir la proporción de pre-polímero de bajo peso molecular en la reacción, de forma que se obligue a las cadenas a crecer más, y/o, en el caso de un proceso continuo, se ajuste el tiempo de residencia.

Con el fin de preparar pre-polímero de bajo peso molecular, muchos iniciadores de peso molecular bajo se encuentran disponibles para la persona experta y se usan rutinariamente en la preparación de polioles. Los iniciadores de peso molecular bajo apropiados incluyen los que tienen funcionalidades nominales de entre 3 y 8, o entre 3 y 5, o una funcionalidad nominal de 3 o 4 o que tienen una funcionalidad nominal de 6, 7 u 8. Se pueden encontrar iniciadores típicos en la bibliografía de referencia y se usan por parte de la persona experta de forma rutinaria, por ejemplo, los mencionados en "Chemistry and Technology of Polyols of Polyurethanes" M. Ionescu, rapra Technology, página 322, tabla 13.1 (polihidróxidos) o en la página 323, tabla 13.2 (poliaminas). Los iniciadores de bajo peso molecular pueden ser, por ejemplo, polioles tales como los seleccionados entre el grupo que consiste en glicerol, trimetilolpropano, trietanolamina, pentaeritritol, dipentaeritritol, alfa-metilglucósido, xilitol, sorbitol, sacarosa y mezclas de los mismos; poliaminas tales como las seleccionadas entre el grupo que consiste en etilendiamina (EDA), dietilen triamina (DETA), orto-toluen diamina (o-TDA), difenilmetano diamina (MDA) y mezclas de las mismas. También son posibles las combinaciones de uno o más iniciadores de peso molecular bajo. Normalmente, los pre-polímeros de peso molecular bajo tienen un peso molecular promedio expresado en número de más de 200 Da, por ejemplo, los pre-polímeros de peso molecular bajo que tienen pesos moleculares promedio expresados en número entre 400 y 1.000 Da. En la presente invención, los pre-polímeros de bajo peso molecular que tienen un peso molecular promedio entre 300 y 900 son interesantes por su facilidad de preparación. En su preparación, se pueden usar uno o más óxidos de alquileno bien de forma secuencial (copolímeros de bloques) o de forma simultánea (aleatoria).

Los prepolímeros de bajo peso molecular se hacen reaccionar posteriormente con óxido(s) de alquileno y dióxido de carbono para preparar iniciadores de poliol polimérico usados como materiales de partida para preparar los PoPCs de la invención. Son posibles diferentes métodos de polimerización (básica, ácida, catálisis DMC). También es

posible añadir uno o más óxidos de alquileno que se pueden usar bien secuencialmente (copolímeros de bloques) o de forma simultánea (aleatoria).

Por lo tanto, los iniciadores de poliol polimérico usados en la preparación de PoPCs de la invención pueden ser polioles de poli(carbonato de oxialquilo), tales como polioles de carbonato de poli(oxipropileno), polioles de carbonato de poli(oxipropileno) con terminación de óxido de etileno, polioles de carbonato de óxido de propileno-óxido de etileno mixtos, polímeros de carbonato de poli(oxibutileno) o copolímeros de dióxido de carbono, óxido de butileno, óxido de etileno y/u óxido de propileno. Los más preferidos son polioles de carbonato de poli(oxipropileno), en particular que tienen de tres a ocho grupos hidroxilo, más preferentemente tres o cuatro grupos hidroxilo, que preferentemente tienen pesos moleculares promedios expresados en número de más de 1.000 Da, más preferentemente de 1.000 y 5.000 Da, incluso más preferentemente entre 2.000 y 4.000 Da.

Por ejemplo, los procedimientos descritos en el ejemplo 3 del documento WO 2015/022290 son apropiados para la preparación de pre-polímeros de bajo peso molecular (por ejemplo que tienen pesos moleculares promedio expresados en número de 400 y 1.000 Da) a través de catálisis ácida, que se pueden polimerizar hasta los iniciadores de poliol polimérico (por ejemplo que tienen pesos moleculares promedio expresados en número entre 1.000 y 5.000 Da) usando los métodos de los ejemplos 4-12 de la misma solicitud.

Catalizadores de DMC para la preparación de PoPCs

Asimismo, muchos catalizadores de DMC se encuentra disponibles en la técnica para la preparación de PoPCs. Los catalizadores de DMC preferidos para preparar PoPCs de la invención se describen en el documento WO 2015/022290, el documento WO2012 156431A1 (por ejemplo, véanse los ejemplos 2 y 3) o las solicitudes de patente europea EP15382178 o EP15382413. Un método típico de preparación del catalizador de DMC comprende:

a) sintetizar un catalizador doble de cianuro de metal sólido en presencia de un agente orgánico de formación de complejos y un ligando de poli(poliol de éter); y

b) primero lavar el catalizador obtenido en la etapa a) con una solución acuosa que opcionalmente comprende el ligando de poli(poliol de éter) adicional (por ejemplo, hasta un 10 % en peso del ligando de poli(poliol de éter)) para formar una suspensión.

El método de preparación de catalizador de DMC puede además comprender:

c) aislar el catalizador a partir de la suspensión obtenida en la etapa b); y

d) lavar el catalizador sólidos obtenido en la etapa c) con una solución que comprenda opcionalmente un ligando de poli(poliol de éter) (por ejemplo, hasta un 10 % en peso del ligando de poli(poliol de éter)).

Etapa a)

La presente etapa se puede llevar a cabo por medio de cualquier método conocido en la técnica anterior para la síntesis de un catalizador de DMC. Preferentemente, la presente etapa se puede llevar a cabo por medio de reacción, en una solución acuosa, de una sal de metal soluble en agua (en exceso) y una sal de cianuro de metal soluble en agua en presencia de un ligando de poli(poliol de éter) y un agente orgánico de formación de complejos.

Preferentemente, las soluciones acuosas de sal de metal soluble en agua y una sal de cianuro de metal soluble en agua se hacen reaccionar en primer lugar en presencia de un agente orgánico de formación de complejos usando mezcla eficiente para producir una suspensión de catalizador. La sal de metal se usa en exceso; por ejemplo, la relación molar de sal de metal con respecto a sal de cianuro de metal está entre 2:1 y 50:1, más preferentemente entre 10:1 y 40:1. La presente suspensión de catalizador contiene el producto de reacción de sal de metal y sal de cianuro de metal, que es un compuesto doble de cianuro de metal. También está presente en exceso la sal de metal, agua y un agente orgánico de formación de complejos, todos ellos incorporados en cierto modo en la estructura del catalizador. La mezcla de la solución acuosa que contiene la sal de metal soluble en agua en la solución acuosa que contiene la sal de cianuro de metal soluble en agua preferentemente tiene lugar a una temperatura que varía de 30 a 70 ºC, más preferentemente de 40 a 60 ºC, incluso más preferentemente de aproximadamente 50 ºC.

Preferentemente, la sal de metal soluble en agua tiene la fórmula general MA_n en la que:

M es un catión seleccionado entre el grupo que consiste en Zn (II), Fe (II), Ni (II), Mn (II), Co (II), Sn (II), Pb (II), Fe (III), Mo (IV), Mo (VI), Al (III), V (V), V (IV), Sr (II), W (IV), W (VI), Cu (II) y Cr (III). Preferentemente, M es un catión seleccionado entre Zn (II), Fe (II), Ni (II), Mn (II) y Co (II);

A es un anión seleccionado entre el grupo que consiste en haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, vanadato, cianuro, oxalato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato y nitrato. Preferentemente, A es un catión seleccionado entre haluro; y

n es 1, 2 o 3 y cumple el estado de valencia de M.

Los ejemplos de sales de metal apropiadas incluyen, aunque sin limitación, cloruro de cinc, bromuro de cinc, acetato de cinc, acetilacetonato de cinc, benzoato de cinc, nitrato de zinc, sulfato de hierro (II), bromuro de hierro (II), cloruro de cobalto (II), tiocianato de cobalto (II), formiato de níquel (II), nitrato de níquel (II) y similares y mezclas de los mismos. Se prefiere cloruro de cinc. Preferentemente, las sales de cianuro de metal soluble en agua tienen la fórmula $Dx[Ey(CN)_6]$, en la que:

D es un ion de metal alcalino o un ion de metal alcalino térreo; E es un catión seleccionado entre el grupo que consiste en Co (II), Co (III), Fe (II), Fe (III), Mn (II), Mn (III), Cr (II), Cr (III), Ni (II), Ir (III), Rh (III), Ru (II), V (IV) y V (V). Preferentemente, E está seleccionado entre Co (II), Fe (II), Ni (II), Co (III) y Fe (III); y

x e y son números enteros mayores o iguales que 1, la suma de las cargas de x e y equilibra la carga del grupo de cianuro (CN).

La sales de cianuro de metal soluble en agua apropiado incluyen, aunque sin limitación, hexacianocobaltato (III) de potasio, hexacianoferrato (II) de potasio, hexacianoferrato (III) de potasio, hexacianocobaltato (III) de calcio, hexacianocobaltato (III) de litio y similares. Normalmente, la sal de cianuro de metal es hexacianocobaltato (III) de potasio.

El agente orgánico de formación de complejos se puede incluir con cualquiera o ambas de las soluciones salinas acuosas, o se puede añadir a la suspensión de catalizador inmediatamente después de la precipitación del compuesto de DMC. Generalmente, se prefiere pre

mezclar el agente orgánico de formación de complejos con cualquier solución acuosa antes de la combinación de los reaccionantes. Normalmente, se usa una cantidad de exceso de agente de formación de complejos. Normalmente, la relación molar de agente de formación de complejos con respecto a sal de cianuro de metal está entre 10:1 y 100:1, preferentemente entre 10:1 y 50:1, más preferentemente entre 20:1 y 40:1.

En general, el agente de formación de complejos debe ser relativamente soluble en agua. Los agentes apropiados orgánicos de formación de complejos son los que se conocen comúnmente en la técnica, por ejemplo en el documento US 5.158.922. Los agentes orgánicos preferidos de formación de complejos son compuestos orgánicos solubles en agua que contienen heteroátomos que pueden formar complejos con un compuesto doble de cianuro de metal. De acuerdo con la presente invención, el agente orgánico de formación de complejos no es un poli(poliol de éter). Más preferentemente, los agentes orgánicos de formación de complejos son compuestos solubles en agua que contienen heteroátomos seleccionados entre monoalcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitrilos, sulfuros y mezclas de los mismos. Los agentes orgánicos preferidos de formación de complejos son alcoholes alifáticos solubles en agua, preferentemente alcoholes alifáticos C_1-C_6, seleccionados entre el grupo que consiste en etanol, alcohol isopropílico, alcohol n-butílico, alcohol iso-butílico, alcohol sec-butílico y alcohol terc-butílico. Particularmente, se prefiere alcohol terc-butílico (TBA).

Preferentemente, la sal de metal acuoso y las soluciones de sal de cianuro de metal (o su producto de reacción DMC) se mezclan eficientemente con el agente orgánico de formación de complejos. Se puede usar de manera conveniente un agitador magnético para lograr la mezcla eficiente.

Los ejemplos de compuestos dobles de cianuro de metal resultantes de la presente reacción incluyen, por ejemplo, hexacianocobaltato (III) de cinc, hexacianoferrato (III) de cinc, hexacianoferrato (II) de níquel, hexacianocobaltato (III) de cobalto y similares. Se prefiere hexacianocobaltato (III) de cinc.

La suspensión de catalizador producida tras la mezcla de las soluciones acuosas en presencia del agente orgánico de formación de complejos posteriormente se combina con un ligando de poli(poliol de éter). Preferentemente, la presente etapa se lleva a cabo usando un agitador magnético de forma que tenga lugar una mezcla eficiente de la suspensión de catalizador y el poli(poliol de éter).

Preferentemente, la mezcla se lleva a cabo a una temperatura que varía de 30 a 70 ºC, más preferentemente de 40 a 60 ºC, incluso más preferentemente de aproximadamente 50 ºC.

Los poli(polioles de éter) apropiados incluyen los producidos por medio de polimerización con apertura de anillo de éteres cíclicos, e incluyen polímeros de epóxido, polímeros de oxetano, polímeros de tetrahidrofurano y similares. Se puede usar cualquier método de catálisis para preparar los poliéteres. Los poliéteres pueden tener cualesquiera grupos terminales deseados, incluyendo, por ejemplo, hidroxilo, grupos amina, éster, éter o similares. Los poliéteres preferidos son poli(polioles de éter) que tienen funcionalidades de hidroxilo promedio de aproximadamente 2 a aproximadamente 8. También se prefieren los poli(polioles de éter) que tienen un peso molecular promedio expresado en número menor de 2000 Da, más preferentemente de 200 y 1000 Da, incluso más preferentemente entre 300 y 800 Da. Normalmente, se preparan por medio de polimerización de epóxidos en presencia de iniciadores que contienen hidrógeno activo y catalizadores básicos, ácidos u organometálicos (incluyendo catalizadores de

DMC).

Los poli(polioles de éter) útiles incluyen polioles de poli(oxipropileno), polioles de poli(oxipropileno) con terminación de óxido de etileno, polioles de óxido de propileno-óxido de etileno mixtos, polímeros de óxido de butilenos, copolímeros de óxido de butilenos con óxido de etileno y/u óxido de propileno, glicol éteres de politetra metileno y similares. Los más preferidos son polioles de poli(oxipropileno), en particulares dioles y trioles que tienen pesos moleculares promedio expresados en número menores de 2000 Da, más preferentemente entre 200 y 1000, incluso más preferentemente entre 300 y 800.

Más preferentemente, el poli(poliol de éter) usado en la preparación del catalizador de DMC se ha sintetizado por medio de catálisis ácida, es decir, por medio de polimerización de un epóxido en presencia de un iniciador que contiene hidrógeno activo y catalizadores ácidos. Los ejemplos de catalizadores ácidos apropiados incluyen ácidos de Lewis tales como BF_3, SbF_5, $Y(CF_3SO_3)_3$ o ácidos de Bronsted tales como CF_3SO_3H, HBF_4, HPF_6, $HSbF_6$. Por ejemplo, el ligando de poli(poliol de éter) es un poliol de poli(oxipropileno) con un peso molecular promedio expresado en número entre 200 y 1000 Da, preferentemente entre 300 y 800, obtenidos por medio de catálisis básica. Como alternativa, el ligando de poli(poliol de éter) es un poliol de poli(oxipropileno) con un peso molecular promedio expresado en número entre 200 y 1000 Da, preferentemente entre 300 y 800, obtenido por medio de catálisis ácida. Se prefiere el uso de un poli(poliol de éter) obtenido por medio de catálisis ácida en la preparación del catalizador de DMC. Una vez que se ha combinado el poli(poliol de éter) con el compuesto doble de cianuro de metal, se aísla el catalizador sólido que contiene poli(poliol de éter) a partir de la suspensión de catalizador. Estos se consigue por cualquier medio apropiado, tal como filtración, centrifugación o similar.

Preferentemente, se usan reaccionantes suficientes para proporcionar un catalizador DMC sólido que contenga:

- un 30-80 % en peso de compuesto doble de cianuro de metal;
- un 1-10 % en peso de agua;
- un 1-30 % en peso del agente orgánico de formación de complejos; y
- un 1-30 % en peso del ligando de poli(poliol de éter).

Preferentemente, la cantidad total del agente orgánico de formación de complejos y el poli(poliol de éter) es de un 5 % a un 60 % en peso con respecto al peso total del catalizador, más preferentemente de un 10 % a un 50 % en peso, incluso más preferentemente de un 15 % a un 40 % en peso.

Etapas b) y c)

El catalizador sólido que contiene poli(poliol de éter) aislado se lava en primer lugar con una solución acuosa que comprende un 90-100 % en peso de agua y un 0-10 % en peso de un poli(poliol de éter) basado en el peso total de dicha solución acuosa. La presente solución acuosa está preferentemente ausente de cualquier agente orgánico de formación de complejos como los mencionados con anterioridad. No se lleva a cabo etapa alguna de lavado antes de esta primera etapa de lavado una vez que se ha obtenido el catalizador DMC en la etapa a). El poli(poliol de éter) usado en la etapa b) es como se ha definido anteriormente para la etapa a).

Preferentemente, la cantidad de ligando de poli(poliol de éter) en la solución acuosa de la etapa b) es menor de un 5 % en peso con respecto al peso total de la solución acuosa, por ejemplo, menor de un 4 % en peso con respecto al peso total de la solución, preferentemente menor de un 3 %. La cantidad de ligando de poli(poliol de éter) en la solución acuosa de la etapa b) puede estar entre un 0,05 % y un 10 % en peso con respecto al peso total de la solución, preferentemente entre un 0,1 % y un 2 %, más preferentemente entre un 0,3 % y un 1,8 %.

En la etapa b), el agua y el ligando de poli(poliol de éter) se puede poner en contacto con el catalizador obtenido en la etapa a) de forma simultánea o consecutiva. Es decir, la solución acuosa de la etapa b) puede contener ya tanto el agua como el ligando de poli(poliol de éter) cuando se pone en contacto con el catalizador obtenida en la etapa a) ("simultáneamente poniendo en contacto") o el catalizador obtenido en la etapa a) se puede poner primero en contacto con uno de los componentes individuales (el agua o el ligando de poli(poliol de éter)) y la mezcla resultante se puede poner en contacto con el otro componente individual ("poner en contacto de forma consecutiva"). Normalmente, se ponen en contacto el agua y el ligando de poli(poliol de éter) con el catalizador obtenido en la etapa a) de forma consecutiva.

Por ejemplo, el catalizador obtenido en la etapa a) se pone primero en contacto con agua y posteriormente se pone en contacto con el ligando de poli(poliol de éter) que preferentemente está en un 0,1 a un 5 %, más preferentemente en un 0,1 a un 3 %, en peso con respecto al peso total de la solución acuosa.

Generalmente, la presente etapa de lavado se logra por medio de re-suspensión del catalizador en la solución acuosa, seguido de una etapa de aislamiento del catalizador (etapa c)) usando cualquier medio apropiado, tal como

filtración.

También ha sido particularmente ventajoso el uso de la presente solución acuosa en la etapa de lavado b) en combinación con una cantidad de exceso del agente orgánico de formación de complejos de la etapa a) y/o d).

Etapa d)

Aunque una etapa individual de lavado resulta suficiente, son posibles etapas de lavado adicionales. En una realización preferida, el lavado posterior es no acuoso e incluye la re-suspensión del catalizador doble de cianuro de metal en un agente orgánico de formación de complejos o en una mezcla del agente orgánico de formación de complejos y el poli(poliol de éter) usado en la etapa previa de lavado. Más preferentemente, el catalizador doble de cianuro de metal se lava con una solución que comprende un 90-100 % en peso del agente orgánico de formación de complejos y un 0-10 % en peso del poli(poliol de éter), con respecto al peso total de la solución. El poli(poliol de éter) usado en la etapa d) es como se ha definido anteriormente para la etapa a).

Preferentemente, la cantidad de poli(poliol de éter) en la solución de la etapa d) es menor de un 5 % en peso con respecto al peso total de la solución acuosa, por ejemplo menor de un 4 % en peso con respecto al peso total de la solución, preferentemente menor de un 3 %. Normalmente, la cantidad de poli(poliol de éter) en la etapa d) está entre un 0,05 % y un 5 % en peso con respecto al peso total de la solución, preferentemente entre un 0,1 % y un 2 %, más preferentemente entre un 0,3 % y un 1,8 %.

Preferentemente, el agente orgánico de formación de complejos es alcohol terc-butílico. Preferentemente, el poli(poliol de éter) es un poliol de poli(oxipropileno), más preferentemente un poliol de poli(oxipropileno) que tiene un peso molecular promedio expresado en número menor de 2000 Da, más preferentemente de 200 a 1000 Da o de 300 a 800 Da, y que se ha sintetizado por medio de catálisis ácida.

Normalmente, la relación molar de agente de formación de complejos con respecto a sal de cianuro de metal está entre 10:1 y 200:1, preferentemente entre 20:1 y 150:1, más preferentemente entre 50:1 y 150:1.

En la etapa d), el agente orgánico de formación de complejos y el poli(poliol de éter) se pueden poner en contacto con el catalizador sólido obtenido en la etapa c) simultáneamente o de forma consecutiva. Por ejemplo, se ponen en contacto con el catalizador sólido obtenido en la etapa c) de forma consecutiva. Preferentemente, el catalizador obtenido en la etapa c) se pone en contacto primero con el agente orgánico de formación de complejos y posteriormente se pone en contacto con el poli(poliol de éter).

Una vez que se ha lavado el catalizador, normalmente se prefiere el secado del mismo a vacío hasta que el catalizador alcanza un peso constante. El catalizador se puede secar a temperaturas que están dentro del intervalo de aproximadamente 50 ºC a 120 ºC, más preferentemente de 60 °C a 110 °C, incluso más preferentemente de 90 ºC a 110 ºC. El catalizador seco se puede triturar para dar lugar a un catalizador altamente activo en forma de polvo, apropiado para su uso en el proceso de co-polimerización de la invención.

Por ejemplo, el compuesto doble de cianuro de metal es hexacianocobaltato (III) de cinc, el agente orgánico de formación de complejos es alcohol terc-butílico y el poli(poliol de éter) es un poliol de poli(oxipropileno). Preferentemente, el poli(poliol de éter) es un poliol de poli(oxipropileno), más preferentemente un poliol de poli(oxipropileno) que tiene un peso molecular promedio expresado en número menor de 2000 Da, más preferentemente de 200 a 1000 Da o de 300 a 800 Da, y que se ha sintetizado por medio de catálisis ácida.

Proceso para la preparación de PoPCs de la invención

El proceso para la preparación de los PoPCs de la presente invención se puede llevar a cabo de forma continua, semi-continua o discontinua. Los procesos apropiados a modo de ejemplo para la síntesis de los PoPCs de la invención se describen en el documento WO 2015/022290 o las solicitudes de patente europea EP 15382178 o EP 15382413.

Preferentemente, el proceso comprende al menos una etapa de activación del catalizador DMC antes de la reacción de co-polimerización. Se pueden llevar a cabo más etapas de activación, por ejemplo, dos, tres, cuatro o cinco, y la reacción muchas veces transcurre más eficientemente por medio del uso de dos, tres o cuatro etapas de activación.

La operación de dichas etapas de activación se conoce bien por parte de la persona experta, y la activación se logra cuando se observa un pico de temperatura ("punto caliente") y/o una disminución de presión en el reactor. Para la activación del catalizador DMC, normalmente se añade una cantidad parcial de óxido de alquileno (basado en la cantidad total de óxido de alquileno usado para la preparación del PoPC de la invención) a una mezcla que comprende el catalizador DMC y el iniciador de poliol polimérico en ausencia o en presencia de dióxido de carbono. Con frecuencia, se lleva a cabo al menos una etapa de activación en ausencia de dióxido de carbono, pero no necesariamente, y todas las etapas de activación se pueden llevar a cabo en presencia de dióxido de carbono. En la presente invención, se pueden preparar PoPCs llevando a cabo las primeras etapas de activación en ausencia de

dióxido de carbono y la última etapa de activación se lleva a cabo en presencia de dióxido de carbono. Por ejemplo, una secuencia de activación apropiada puede implicar dos, tres o cuatro etapas de activación que implican cada una de ellas la reacción de copolimerización mediante la adición de una cantidad parcial de óxido(s) de alquileno a una mezcla que comprende un catalizador de DMC y el iniciador de poliol polimérico, y en la que al menos la primera etapa de activación se lleva a cabo en ausencia de dióxido de carbono y, opcionalmente, la última etapa de activación se lleva a cabo en presencia de dióxido de carbono. Una secuencia apropiada adicional comprende dos etapas de activación, en las que la primera se lleva a cabo en ausencia de dióxido de carbono y la segunda en presencia de dióxido de carbono. Una activación apropiada aún adicional por secuencias puede comprender tres etapas de activación, en las que las dos primeras se llevan a cabo en ausencia de dióxido de carbono y la tercera en presencia de dióxido de carbono. Una secuencia de activación adicional implica cuatro etapas de activación en las que las tres primeras se llevan a cabo en ausencia de dióxido de carbono y la cuarta en presencia de dióxido de carbono. Se encuentra disponibles secuencias de activación apropiadas adicionales para la persona experta, por ejemplo, que implican más etapas de activación en presencia de dióxido de carbono. Las secuencias de activación a modo de ejemplo implican tres etapas de activación, en las que la primera se lleva a cabo en ausencia de dióxido de carbono y la segunda y la tercera se llevan a cabo en presencia de dióxido de carbono, o que comprende cuatro etapas de activación, en las que la primera se lleva a cabo en ausencia de dióxido de carbono y las otras tres en presencia de dióxido de carbono.

Por consiguiente, con el fin de activar el catalizador, se añade una cantidad parcial de óxido(s) de alquileno. Dicha cantidad parcial de óxido de alquileno en cada etapa puede ser de un 0,05 a un 15,0 % en peso, o de un 0,1 a un 15,0 % en peso, o de un 1,0 a un 15,0 % en peso, por ejemplo, de un 2,0 a un 13,0 % en peso, preferentemente de un 2,5 a un 10,0 % en peso, o de un 0,5 a un 15,0 % en peso, preferentemente de un 0,3 a un 13,0 % en peso, preferentemente de un 0,5 a un 10,0 % en peso, basado en la cantidad total de óxido de alquileno usado para preparar el PoPC de la invención.

Las etapas de activación se pueden llevar a cabo a una temperatura de 100 a 200 ºC, más preferentemente de 110 a 150 ºC. La presente temperatura se puede ajustar por parte de la persona experta de acuerdo con las características particulares de cada proceso (cantidades usadas para la iniciación, tipo de reactor, agitación, etc.).

Una vez que se ha activado el catalizador de DMC, la reacción de co-polimerización para obtener el PoPC de la invención implica la reacción de co-polimerización de óxido(s) de alquileno y dióxido de carbono. La presión de dióxido de carbono puede variar, pero los valores típicos están entre 1 y 100 bares, por ejemplo de 2 a 60 bares, o de 5 a 50 bares. El catalizador de DMC se puede usar en una cantidad de 30 a 1000 ppm, preferentemente de 50 a 500 ppm, más preferentemente de 100 a 450 ppm, con respecto al peso total de PoPC final. Preferentemente, la reacción de co-polimerización se lleva a cabo a una temperatura de 70 a 150 ºC, más preferentemente de 70 a 120 ºC, más preferentemente de 80 a 110 ºC. Las condiciones apropiadas adicionales a modo de ejemplo se divulgan en el documento WO 2015/022290 o en las solicitudes de patente europea EP 15382178 o EP 15382413.

Una descripción más detallada de un proceso a modo de ejemplo para producir los PoPCs de la invención comprende las siguientes etapas:

(i) colocación del iniciador de poliol polimérico en un recipiente y aplicación de calor y/o vacío ("secado"), preferentemente con separación de N_2, en la que el catalizador de DMC se añade al iniciador de poliol polimérico antes o después del secado, normalmente después del secado. La persona experta puede determinar la temperatura más apropiada, que para este tipo de procesos es de 50 a 200 ºC, normalmente de 80 a 160 ºC, preferentemente de 110 a 150 ºC. Posteriormente se aplica presión reducida, normalmente a menos de 500 mares, por ejemplo de 5 a 100 mbares. Las condiciones a modo de ejemplo comprenden someter el iniciador de poliol polimérico a una temperatura que varía de 110 a 150 ºC y a una presión de 5 a 100 mbares y posteriormente añadir el catalizador de DMC.

(ii-1) En una primera etapa de activación, adición de una primera cantidad parcial de óxido de alquileno (basado en la cantidad total de óxido de alquileno usada) a la mezcla que resulta de la etapa (i), en presencia de CO_2 o, preferentemente, en ausencia de CO_2,

(ii-2) En una segunda etapa de activación, una vez observada la activación en la etapa anterior, adición de una segunda cantidad parcial de óxido de alquileno (basado en la cantidad total de óxido de alquileno usada) a la mezcla resultante de la etapa anterior, en presencia o ausencia de CO_2.

(iii-3) opcionalmente, en una tercera etapa de activación, una vez observada la activación en la etapa anterior, adición de una tercera cantidad parcial de óxido de alquileno (basado en la cantidad total de óxido de alquileno usada) a la mezcla resultante de la etapa anterior, en presencia o ausencia de CO_2.

(iii-4) opcionalmente, en una etapa de activación adicional, una vez observada la activación en la etapa anterior, adición de una cuarta cantidad parcial de óxido de alquileno (basado en la cantidad total de óxido de alquileno usada) a la mezcla resultante de la etapa anterior en presencia de CO_2.

(iii) Medición del resto de óxido(s) de alquileno y dióxido de carbono en la mezcla procedente de la etapa anterior ("copolimerización"). El óxido de alquileno usado para la copolimerización puede ser el mismo o diferente del óxido de alquileno usado en la activación o puede ser una mezcla de dos o más óxidos de alquileno. Normalmente, el óxido de alquileno usado para la copolimerización es el mismo que el óxido de alquileno usado en la activación.

La adición de óxido de alquileno y dióxido de carbono puede tener lugar simultáneo o secuencialmente, y es posible añadir toda la cantidad de dióxido de carbono de una vez o de manera dosificada durante el tiempo de la reacción. Se prefiere una adición dosificada del dióxido de carbono.

Con el fin de obtener PoPCs de peso molecular incluso más elevado, también es posible obtener un PoPC de acuerdo con la invención, y posteriormente remitirlo a una polimerización adicional siguiendo el proceso de la presente invención. Por ejemplo, una vez que se ha obtenido el PoPC que tiene un peso molecular equivalente comprendido entre 20.000 y 50.000 Da, se puede remitir a un proceso de polimerización adicional descrito en la presente memoria. Asimismo, se puede ajustar el tiempo de residencia para controlar el peso molecular final del producto.

La preparación de los PoPCs de la invención se lleva a cabo en presencia de un disolvente, tal como disolventes no próticos, prefiriéndose por ejemplo, carbonatos cíclicos. Otros disolventes útiles son, por ejemplo, polares tales como acetona, metiletilcetona, acetato de etilo, acetato de metilo, diclorometano, cloroformo, acetonitrilo, tetrahidrofurano, dimetilformamida, sulfolano, dimetilsulfóxido, N-metil pirolidona, o apolares tales como hexano, xileno o tolueno. Se añade el disolvente en cantidades necesarias para contribuir a la manipulación del PoPC resultante, que normalmente varían entre 1:20 y 20:1 en peso, por ejemplo de 1:10 y 10:1 en peso con respecto a la cantidad total de alquilenóxido e iniciador añadidos, más normalmente entre 1:5 y 5:1 en peso, o entre 1:2 y 2:1 en peso.

El proceso para la preparación de un PoPC de la invención puede incluir un agente de curado, por ejemplo uno o dos agentes de curado. Dichas especies se conocen ampliamente en el campo y pueden ser, por ejemplo, las mencionadas en el documento EP 2845878. Los ejemplos no limitantes de agentes de curado pueden estar seleccionados entre un compuesto basado en isocianato, un compuesto basado en melamina, un compuesto basado en amina, un compuesto basado en un anhídrido ácido, un compuesto basado en imidazol y un compuesto basado en mercaptano.

El agente de curado basado en isocianato puede ser al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en diisocianato de 2,4-trileno, diisocianato de 2,6-trileno, diisocianato de trileno hidrogenado, diisocianato de 1,3-xileno, diisocianato de 1,4-xileno, 4,4-diisocianato de difenil metano, 1,3-bisisocianato metil ciclohexano, diisocianato de tetrametilxileno, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno, diisocianato de 2,4,4-trimetil hexametileno, triisocianato de trifenilmetano y al menos un tipo de tipo de adicto, un tipo biuret y un trímero del mismo.

El agente de curado basado en melamina puede ser al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en hexa metoxi metil melamina, hexa etoxi metil melamina, hexa propoxi metil melamina, hexa butoxi metil melamina, hexa pentiloxi metil melamina y hexa hexiloxi metil melamina.

El agente de curado basado en amina puede ser una amina lineal, una amina alifática, una amina alifática modificada, una amina aromática, una amina secundaria y una amina terciaria. Ejemplos no limitantes de los compuestos basados en amina son bencildimetil amina, trietanol amina, trietilen tetramina, dietilen triamina, trietilen amina, dimetilaminoetanol o tridimetilaminometilfenol.

El agente de curado basado en anhídrido ácido puede ser al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en anhídrido ftálico, anhídrido maleico, anhídrido trimellítico, anhídrido piromellítico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido metilnádico, anhídrido nádico y anhídrido metilhexahidroftálico.

El agente de curado basado en imidazol puede ser al menos un seleccionado entre el grupo que consiste en imidazol, isoimidazol, 2-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2,4-dimetilimidazol, butilimidazol, 2-heptadecenil-4-metilimidazol, 2-metilimidazol, 2-undecenilimidazol, 1-vinil-2-metilimidazol, 2-n-heptadecilimidazol, 2-undecilimidazol, 2-heptadecilimidazol, 2-fenilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol, 1-propil-2-metilimidazol, 1-cianoetil-2-metilimidazol, 1 -cianoetil-2-etil-4-metilimidazol, 1 -cianoetil-2-undecilimidazol, 1 -cianoetil-2-fenilimidazol, 1-guanaminoetil-2-metilimidazol, y un producto añadido de imidazol y metilimidazol, un producto añadido del imidazol y ácido trimellítico, 2-n-heptadecil-4-metilimidazol, fenilimidazol, bencilimidazol, 2-metil-4,5-difenilimidazol, 2,3,5-trifenilimidazol, 2-estirilimidazol, 1-(dodecilbencil)-2-metilimidazol, 2-(2-hidroxil-4-t-butilfenil)-4,5-difenilimidazol, 2-(2-metoxifenil)-4,5-difenilimidazol, 2-(3-hidroxifenil)-4,5-difenilimidazol, 2-(p-dimetil-aminofenil)-4,5-difenilimidazol, 2-(2-hidroxifenil)-4,5-difenilimidazol, di(4,5-difenil-2-imidazol)-bencil-1,4,2-naftil-4,5-difenilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol y 2-p-metoxiestirilimidazol.

El agente de curado basado en mercaptano puede ser al menos un seleccionado entre el grupo que consiste en pentaeritritol, tetratio glicol, polisulfuro y trioxano trimetilen mercaptano.

El PoPC resultante se puede someter a un proceso de purificación con el fin de eliminar disolventes y otras impurezas. Son posibles diversos métodos de purificación, tales como recristalización, precipitación o destilación (por ejemplo, destilación en capa fina). En un proceso a modo de ejemplo, el disolvente que contiene PoPC (por ejemplo, un carbonato cíclico) se disuelve en un disolvente apropiado para formar una solución homogénea (por ejemplo, un disolvente apolar tal como diclorometano) y posteriormente se añade un disolvente prótico polar (por ejemplo, un alcohol tal como isopropanol o etanol), provocando la precipitación del PoPC, al tiempo que el disolvente permanece disuelto.

PoPC de la invención

Preferentemente, los PoPCs obtenidos de acuerdo con el proceso de la presente invención tienen un contenido de porcentaje en peso de CO_2 entre un 5 % en peso y un 35 % en peso, por ejemplo, entre un 10 % en peso y un 35 % en peso, o entre un 12 % en peso y un 33 % en peso, o entre un 12 % en peso y un 30 % en peso, o entre un 20 % en peso y un 35 % en peso, o entre un 22 % en peso y un 33 % en peso, o entre un 21 % en peso y un 35 % en peso, o entre un 25% en peso y un 35 % en peso, o entre un 25% en peso y un 30% en peso, basándose en el peso total de PoPC. Los porcentajes a modo de ejemplo de CO_2 son al menos un 5 % en peso o al menos un 10 % en peso, o al menos un 20 % en peso, basándose en el peso total de PoPC. También es importante que el PoPC de la invención tenga un elevado peso molecular equivalente. Tal como se usa en la presente invención, "peso molecular equivalente" hace referencia al peso molecular promedio expresado en número dividido entre el número de grupos funcionales activados con H (número de grupos hidroxilo activados con H del poliol). El peso molecular equivalente se calcula de acuerdo con la fórmula

$$\text{Peso molecular Equivalente} = 56.100/IOH$$

en la que IOH es el número de hidroxilo en mg de KOH por gramos de muestra, tal y como se calcula de acuerdo con la norma ASTM E1899-16.

Los pesos moleculares promediados en peso (Mw) se determinaron frente a patrones de poliestireno por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) usando dos columnas Mixtas C de PLGel conectadas en serie usando un flujo de THF de 1 ml/min sin estabilizador, y un detector de índice de refracción (RID) a 35SC en un HPLC Agilent serie 1260. El disolvente de las muestras y los patrones fue THF sin estabilizador. Se usaron diferentes patrones que tenían diferentes pesos moleculares.

Los pesos moleculares equivalentes preferidos están seleccionados entre los siguientes intervalos: 20.000 y 300.000 Da, preferentemente hasta 200.000 Da, entre 25.000 y 250.000, entre 25.000 y 75.000 Da, entre 20.000 y 400.000 Da, por ejemplo hasta 300.000 Da, entre 30.000 y 220.000 Da, entre 30.000 y 180.000 Da, entre 40.000 y 160.000 Da. Los pesos moleculares equivalentes adicionales pueden estar seleccionados entre los siguientes intervalos: entre 20.000 y 200.000 Da, entre 20.000 y 175.000 Da, entre 20.000 y 150.000 Da, entre 20.000 y 125.000 Da, entre 20.000 y 100.000 Da, o entre 20.000 y 75.000.

Los inventores han observado que los PoPCs de la invención muestran elevada polidispersidad. PoPC 1 de los ejemplos tiene una polidispersidad de 2,1 y PoPC 3 una polidispersidad de 2,4. Por consiguiente, de acuerdo con una realización de la invención, los PoPCs de la invención tienen una polidispersidad igual o mayor de 1,5, preferentemente igual o mayor de 1,7, preferentemente igual o mayor de 1,8, preferentemente igual o mayor de 1,9, preferentemente igual o mayor de 2,0, preferentemente igual o mayor de 2,1. Por ejemplo, el PoPC de la invención puede tener una polidispersidad comprendida entre 1,5 y 5,0, o entre 1,6 y 4,0 o entre 1,6 y 3,0, por ejemplo, entre 1,8 y 4,5,, o entre 1,8 y 3,5.

Por consiguiente, la presente invención puede estar destinada a un PoPC ramificado que tiene una funcionalidad nominal de al menos 3 y un peso molecular equivalente de 20.000 a 500.000 Dalton, una polidispersidad igual o mayor de 1,6 y un contenido de CO_2 entre un 0,5 % en peso y un 35 % en peso, basado en el peso total del poliol de poli(carbonato de éter).

Por ejemplo, el PoPC ramificado tiene una funcionalidad nominal de al menos 3 y un peso molecular equivalente de 20.000 a 500.000 Dalton, una polidispersidad comprendida entre 1,6 y 5,0 y un contenido de CO_2 entre un 0,5 % en peso y un 35 % en peso, basado en el peso total del poliol de poli(carbonato de éter).

En la presente invención es preferible que en el PoPC de la invención el porcentaje en peso de moléculas que tienen un peso molecular ponderado medio por encima de 100.000 sea igual o mayor de un 3 % en peso, preferentemente igual o mayor de un 4 % en peso, preferentemente igual o mayor de un 5 % en peso, preferentemente igual o mayor de un 6 % en peso, basándose en el peso total de PoPC. Por ejemplo, un porcentaje en peso de moléculas que tiene un peso molecular ponderado medio por encima de 100.000 comprendido entre un 3 % en peso y un 30 % en peso, por ejemplo entre un 3 % en peso y un 20 % en peso, por ejemplo, entre un 3 % en peso y un 15 % en peso, o entre un 3 % en peso y un 10 % en peso, basándose en el peso total de PoPC.

Como alternativa, es preferible que el porcentaje en peso de moléculas que tienen un peso molecular ponderado

medio por encima de 200.000 sea igual o mayor de un 0,5 % en peso, preferentemente igual o mayor de un 1 % en peso, basándose en el peso total de PoPC. Por ejemplo, un porcentaje en peso de moléculas que tienen un peso molecular ponderado medio por encima de 200.000 comprendido entre un 0,5 % en peso y un 20 % en peso, por ejemplo entre un 0,5 % en peso y un 10 % en peso, por ejemplo, entre un 1 % en peso y un 9 % en peso, o entre un 1 % en peso y un 8 % en peso, basándose en el peso total de PoPC.

Por ejemplo, el PoPC ramificado de la invención presenta la siguiente combinación de distribuciones de peso molecular ponderado medio:

- el porcentaje en peso de moléculas que tienen un peso molecular ponderado medio por encima de 100.000 es igual o mayor de un 3 % en peso, basado en el peso total del PoPC y el porcentaje en peso de moléculas que tienen un peso molecular ponderado medio por encima de 200.000 es igual o mayor de un 0,5 % en peso, basándose en el peso total de PoPC;

- el porcentaje en peso de moléculas que tienen un peso molecular ponderado medio por encima de 100.000 es igual o mayor de un 4 % en peso, basado en el peso total del PoPC y el porcentaje en peso de moléculas que tienen un peso molecular ponderado medio por encima de 200.000 es igual o mayor de un 1 % en peso, basándose en el peso total de PoPC;

- el porcentaje en peso de moléculas que tienen un peso molecular ponderado medio por encima de 100.000 está comprendido entre un 3 % en peso y un 30 % en peso, basado en el peso total del PoPC y el porcentaje en peso de moléculas que tienen un peso molecular ponderado medio por encima de 200.000 es igual o mayor de un 0,5 % en peso y un 20 % en peso, basándose en el peso total de PoPC; o

- el porcentaje en peso de moléculas que tienen un peso molecular ponderado medio por encima de 100.000 está comprendido entre un 3 % en peso y un 20 % en peso, basado en el peso total del PoPC y el porcentaje en peso de moléculas que tienen un peso molecular ponderado medio por encima de 200.000 es igual o mayor de un 0,5 % en peso y un 20 % en peso, basándose en el peso total de PoPC.

De acuerdo con una realización preferida, el PoPC ramificado tiene una funcionalidad nominal de al menos 3 y un peso molecular equivalente de 20.000 a 75.000 Dalton, y un contenido de entre un 0,5 % en peso y un 35 % en peso de CO_2, basado en el peso total del poliol de poli(carbonato de éter), en la que el porcentaje en peso de moléculas que tienen un peso molecular ponderado medio por encima de 100.000 es igual o mayor de un 3 % en peso, preferentemente igual o mayor de un 4 % en peso, preferentemente igual o mayor de un 5 % en peso, preferentemente igual o mayor de un 6 % en peso, basándose en el peso total de PoPC. Por ejemplo, un porcentaje en peso de moléculas que tiene un peso molecular ponderado medio por encima de 100.000 comprendido entre un 3 % en peso y un 30 % en peso, por ejemplo entre un 3 % en peso y un 20 % en peso, por ejemplo, entre un 3 % en peso y un 15 % en peso, o entre un 3 % en peso y un 10 % en peso, basándose en el peso total de PoPC.

De acuerdo con una realización preferida, el PoPC ramificado tiene una funcionalidad nominal de al menos 3 y un peso molecular equivalente de 20.000 a 75.000 Dalton, y un contenido de entre un 0,5 % en peso y un 35 % en peso de CO_2, basado en el peso total del poliol de poli(carbonato de éter), en la que el porcentaje en peso de moléculas que tienen un peso molecular ponderado medio por encima de 200.000 es igual o mayor de un 0,5 % en peso, preferentemente igual o mayor de un 1 % en peso, basándose en el peso total de PoPC. Por ejemplo, un porcentaje en peso de moléculas que tienen un peso molecular ponderado medio por encima de 200.000 comprendido entre un 0,5 % en peso y un 20 % en peso, por ejemplo entre un 0,5 % en peso y un 10 % en peso, por ejemplo, entre un 1 % en peso y un 9 % en peso, o entre un 1 % en peso y un 8 % en peso, basándose en el peso total de PoPC.

Como se indicó anteriormente, se determinaron los pesos moleculares promediados en peso (Mw) y el porcentaje en peso de moléculas que tiene un peso molecular ponderado medio por encima de 100.000 frente a patrones de poliestireno por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) usando dos columnas Mixtas C de PLGel conectada en serie usando un flujo de THF de 1 ml/min sin estabilizador, y un detector con índice de refracción (RID) a 35aC en un HPLC Agilent serie 1260. El disolvente en las muestras y los patrones fue THF sin estabilizador. Se usaron diferentes patrones que tenían diferentes pesos moleculares.

Es preferible que el PoPC de la invención tenga un porcentaje de poliol de carbonato aleatorio de, por ejemplo, entre un 0,5 % en moles y un 40 % en moles, o entre un 5 % en moles y un 40 % en moles, o un 10 % y un 35% en moles, o un 20 % y un 35% en moles, o un 25 % y un 35% en moles, o un 20 % y un 32% en moles, o un 25 % y un 31% en moles, basándose en el molos totales de PoPC.

También resulta sorprendente que los PoPCs de la invención sean capaces de auto-recuperarse tras sufrir daño. Los PoPCs de la invención muestran una eficiencia de recuperación cuantitativa sin adición de un catalizador específico o un estímulo externo tal como calor o luz. El proceso de auto-recuperación tiene lugar en un período de tiempo reducido y sin necesidad de ningún estímulo externo. Por ejemplo, cuando se corta el material, recupera su integridad física de nuevo mediante colocación de las piezas en contacto de forma conjunta. Es decir, los PoPCs de la invención recuperan total o parcialmente su estructura tras sufrir daño, recuperando de este modo su integridad

física de forma total o parcial. Los materiales de auto-recuperación tienen aplicaciones en numerosos productos, tales como tubos, superficies de protección en general, neumáticos, todo tipo de materiales anti-fuga (por ejemplo, tanques de combustible), envasando, películas, diferentes tipos de recipientes, aislamiento, revestimiento (por ejemplo, cables eléctricos, cables ópticos), una amplia gama de industrias, incluyendo, automoción, marina, construcción y/o aeroespacial. Los materiales de auto-recuperación efectivos aumentan la vida de los productos y reducen significativamente el coste de mantenimiento relacionado.

Composiciones de PSA

Los PoPCs de la invención muestran adhesividad. Resulta especialmente sorprendente la adhesividad mostrada a bajas temperaturas. De este modo, otro aspecto de la invención es una composición de PSA que comprende los PoPCs de la invención.

La persona experta conoce el modo de preparación de las composiciones de PSA y puede escoger entre una amplia diversidad de aditivos conocidos en la técnica, por ejemplo, en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2ª Ed., vol. 14, p. 327-410, 1988 u otra información de referencia.

Además de los PoPCs de la invención, dichas composiciones de PSA pueden además comprender aditivos normales adicionales usados en la preparación de composiciones adhesivas de PSA. Por ejemplo, la composición de PSA comprende de un 0 a un 5 % en peso de uno o más aditivos adicionales, basado en el peso total de la composición. Los intervalos no limitantes adicionales del contenido de aditivo están comprendidos entre un 0,01 y un 5 % en peso, preferentemente entre un 0,01 y un 3 % en peso, más preferentemente entre un 0,05 y un 2 % en peso, incluso más preferentemente entre un 0,05 y un 0,5 % en peso. Los aditivos típicos se conocen bien en la técnica. Los ejemplos de estos aditivos incluyen antioxidantes, tales como fenoles con impedimento estérico, fosfitos, tioéteres o tioésteres; estabilizantes; agentes anti-deslizamiento, tales como derivados de amida; colorantes, tales como dióxido de titanio; cargas, tales como talco, arcilla y carbonato de calcio.

Las composiciones de PSA pueden incluir opcionalmente plastificantes (por ejemplo, benzoatos tales como dibenzoato de 1,4-ciclohexano dimetanol, tribenzoato de glicerilo o tetrabenzoato de pentaeritritol, ftalatos, aceites de parafina, poliisobutileno, parafinas cloradas, etc.), por ejemplo, de un 0,1 a un 5 % en peso de al menos un plastificante, basado en el peso total de la composición. Como alternativa, la composición de PSA puede comprender de un 0,5 a un 10 % en peso, por ejemplo de un 1 a un 10 % en peso, o de un 1 a un 5 % en peso, de al menos un plastificante. Dicho plastificante puede estar seleccionado entre aceites blancos medicinales, aceites minerales, aceites minerales o animales; ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos, tales como adipatos, sebacatos, ftalatos, citratos, benzoatos, melitatos y sulfonatos aromáticos; alcoholes, glicoles o polioles, incluyendo poli(polioles de éter) y poli(polioles de éster); y mezclas de los mismos.

La composición de PSA también puede comprender de un 0 a un 5 % en peso de al menos un antioxidante, basado en el peso total de la composición adhesiva, por ejemplo, de un 0,01 a un 5 % en peso de al menos un antioxidante, preferentemente de un 0,01 a un 3 % en peso, más preferentemente entre un 0,05 y un 2 % en peso, incluso más preferentemente entre un 0,05 y un 0,5 % en peso.

El al menos un antioxidante puede estar seleccionado entre fenoles con impedimento estérico, fosfitos y mezclas de los mismos. Preferentemente, es una mezcla de un fenol con impedimento estérico y un fosfito. Los fenoles con impedimento estérico se conocen bien en la técnica y hacen referencia a compuestos fenólicos que contienen radicales estéricamente voluminosos, tales como terc-butilo, en estrecha proximidad al grupo hidroxilo fenólico del mismo. En particular, se pueden caracterizar por compuestos fenólicos sustituidos con grupos terc-butilo en al menos una de las posiciones orto relativas al grupo hidroxilo fenólico. Por ejemplo, el fenol con impedimento estérico tiene grupos terc-butilo en ambas posiciones orto con respecto al grupo hidroxilo. Los fenoles con impedimento estérico representativos incluyen tetraquis(3-(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)benceno, propionato de n-octadecil-3(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo), 4,4'-metilenbis(4-metil-6-tertbutilfenol), 4,4'-tiobis(6-terc-butil-o-cresol), 6-(4-hidroxifenoxi)-2,4-bis(n-octiltio)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(4-hidroxi-3,5-di-tertbutil-fenoxi)-1,3,5-triazina, di-n-octadecil-3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencilfosfonato, 2-(n-octiltio)etil-3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibenzoato y hexa-(3,3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil) propionato de sorbitol.

En una realización particular, los fosfitos son fosfitos aromáticamente sustituidos, preferentemente fosfitos de trifenilo sustituidos y no sustituidos. Los ejemplos de estos fosfitos incluyen fosfito de trifenilo, fosfito de trisnonilfenilo y tris(2,4-di-tercbutilfenil)-fosfito.

En una realización particular, la composición de la invención comprende de un 0,05 a un 0,5 % en peso de al menos un antioxidante seleccionado entre fenoles estéricamente impedidos, fosfitos aromáticamente sustituidos y mezclas de los mismos. En una realización, el antioxidante es una mezcla de fenol impedido estéricamente y un fosfito aromáticamente sustituido, por ejemplo, una mezcla de tetraquis(3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol y tris(2,4-di-*terc*-butilfenil)-fosfito.

Otros aditivos adicionales que se pueden incluir en las composiciones de la invención pueden estar seleccionados

entre los siguientes:

- Estabilizadores;
- cargas para reducción de coste, adición de agentes de volumen, mejora de la resistencia cohesiva (formación de un material compuesto de agregado-matriz) y modificación de propiedades; por ejemplo, carbonato de calcio, sulfato de bario, talco, sílice, negro de carbono, arcillas (por ejemplo, caolín);
- estabilizadores UV que protegen el material frente a la degradación por parte de la radiación ultravioleta;
- pigmentos y colorantes;
- biocidas para impedir la proliferación bacteriana;
- retardadores de llama;
- agentes antiestáticos:
- partículas ferromagnéticas, materiales higroscópicos de retención de agua u otros materiales que pueden dar lugar a una composición que se puede activar por medio de calentamiento por microondas; y/o
- partículas eléctricamente conductoras que pueden producir formulaciones adhesivas conductoras.

Los siguientes ejemplos ilustran simplemente la invención. Los expertos en la técnica reconoce muchas variaciones que se pueden llevar a cabo sin modificar el funcionamiento de la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación del catalizador DMC

Un ejemplo típico incluyó en la etapa 1, etapa 2 y etapa 3 como se describe a continuación, basado en los métodos divulgados en el ejemplo 2 del documento WO 2012/156431A1.

Etapa 1

Se disolvió hexacianocobaltato de potasio (7,5 g) en agua desionizada (100 ml) en un vaso de precipitados (Solución A). Se disolvieron cloruro de cinc (75 g) y alcohol terc-butílico TBA (75 ml) en agua desionizada (275 ml) en un segundo vaso de precipitados (Solución B).

Se calentó la Solución B a una temperatura de 50 ºC. Posteriormente, se añadió lentamente la solución A durante 30 minutos a la solución B al tiempo que se agitó a 400 rpm. Se combinaron el cloruro de cinc acuoso y la solución de TBA y la solución de sal de cobalto usando un agitador magnético para mezclar eficiente y homogéneamente ambas soluciones acuosas. Se mantuvo la mezcla en pos-reacción durante 30 minutos a la misma temperatura para formar una suspensión de hexacianocobaltato de cinc.

Se preparó una tercera solución (solución C) disolviendo un diol de peso molecular 400 (8 g, propilen glicol (PPG)) en agua desionizada (50 ml) y TBA (3 ml). Dicho diol se sintetizó por medio de catálisis clásica siguiendo los procedimientos ampliamente conocidos de la técnica.

Se añadió la solución C (mezcla de PPG/agua/TBA) la suspensión acuosa de hexacianocobalato de cinc durante 5 minutos, y se agitó el producto durante 10 minutos adicionales. Se filtró la mezcla bajo presión para aislar el sólido.

etapa 2

Se re-suspendió la torta sólida en agua (208 ml) durante 30 minutos a una temperatura de 50 ºC y posteriormente, se añadió diol PPG de peso molecular 400 adicional (2 g). Se homogeneizó la mezcla por medio de agitación durante 10 minutos y se filtró.

Etapa 3

Se re-suspendió la torta filtrante tras la segunda etapa en TBA (280 ml) durante 30 minutos a una temperatura de 50 ºC y posteriormente, se añadió diol PPG de peso molecular 400 adicional (1 g). Se homogeneizó la mezcla por medio de agitación durante 5 minutos y se filtró.
Se secó el catalizador sólido resultante (catalizador 2) a vacío a 100 ºC y 10 mbares hasta peso constante.

Ejemplo 2: Procedimiento general para la preparación de PoPCs

Siguiendo el presente procedimiento general, se prepararon PoPCs usando un iniciador de poliol polimérico basado en glicerol y óxido de propileno (PO) como óxido de alquileno.

Preparación de los prepolímeros

Se preparó el pre-polímero como se describe en el ejemplo 3 del documento WO 2015/022290.

Se introdujo glicerina (130 g) en el reactor, se purgó con N_2 y se deshidrató a 130 ºC (hasta H_20 < 500 ppm). Después, se estabilizó la glicerina a 50 ºC y se añadió el catalizador HBF_4 (2 g, 50 % en peso en agua) al reactor. Se inició la alimentación de óxido de propileno (868 g) lentamente a presión atmosférica, controlando el caudal con el fin de controlar la temperatura (50 ºC) y la presión (por debajo de 1 bar). A medida que se ralentizó la reacción, se aumentó la presión (se controló la presión para que no superara 3 bares). Cuando la reacción se acabó, se dejó la mezcla durante 2 h (pos-reacción). Posteriormente, se aplicó vacío durante 1 h a 50 ºC con separación de N_2 con el fin de retirar los monómeros residuales. Después, se enfrió el reactor a 30 ºC y se descargó el producto. El producto obtenido presenta la siguientes propiedades: IOH = 240±10 mg KOH/g; Humedad <500 ppm; Acidez <0,1 mg KOH/g; Viscosidad <400 cps.

Preparación de iniciadores de poliol polimérico

Se preparó el iniciador de poliol polimérico como se describe en los ejemplos 4-12 del documento WO 2015/022290.

Se introdujeron 200 g del prepolímero anterior en un reactor de acero inoxidable de dos litros. Se calentó el reactor a 130 ºC al tiempo que se aplicó vacío con separación de N_2. Tras alcanzar la temperatura deseada, se continuó el vacío durante 30 minutos más. Cuando se secó el prepolímero (H_20 < 100 ppm), se añadió el catalizador de DMC preparado como se ha descrito en el ejemplo 1 (200 ppm).

Se añadió una primera parte de óxido de propileno al reactor para activación del catalizador. Se observó un tiempo de espera hasta obtener un pico de temperatura (punto caliente) y una disminución de presión. Opcionalmente, se añadió una segunda parte de óxido de propileno en ausencia de CO_2 y se apreció un tiempo de espera hasta que tuvo lugar la activación. Opcionalmente, se añadió una tercera parte de óxido de propileno en ausencia de CO_2 y se apreció un tiempo de espera hasta que tuvo lugar la activación. Posteriormente, se introdujo dióxido de carbono en el reactor hasta la presión deseada y se añadió una parte adicional de óxido de propileno. Una vez observada la activación del catalizador, se bombeó de forma lenta y continua el óxido de propileno necesario para un triol de poli(carbonato de éter) de Mw 3000, en el reactor. Cuando la presión de dióxido de carbono disminuyó por debajo de un determinado valor, se admitió CO_2 adicional.

Cuando comenzó la co-alimentación de óxido de propileno y dióxido de carbono, la temperatura disminuyó hasta 105 ºC o 90 ºC. Cuando se completó la adición de óxido de propileno, se agitó la mezcla a dicha temperatura durante 60 minutos. Finalmente, se retiraron los monómeros residuales a vacío con separación de N_2 durante 1 hora a 90 ºC. Se enfrió el reactor y se descargó el producto.

Preparación de polímeros de acuerdo con la invención

Se añadieron el iniciador de poliol polimérico anterior y un 40 % en peso de carbonato de propileno como disolvente en un reactor de acero inoxidable de 2 l (% relacionado con el peso final: polímero + disolvente).

Se calentó el reactor hasta 150 ºC, mientras que se aplicó vacío con separación de N_2. Tras alcanzar los 150 ºC, se continuó el vacío durante 30 minutos más.

Una vez que el iniciador de poliol polimérico estuvo seco (H_20 < 100 ppm), se añadió el catalizador DMC del ejemplo 1 (400 ppm).

Posteriormente, se introdujo la primera cantidad de PO para activación a partir del depósito del reactor (un 15 % en peso basado en el peso de iniciador). La activación del catalizador tuvo lugar cuando se produjo un aumento de la temperatura (punto caliente) y una disminución de presión.

En caso necesario, se llevó a cabo una segunda activación con PO en ausencia de CO_2 (por ejemplo, a 130 ºC).

Si es necesario, se llevó a cabo una tercera activación con PO en ausencia de CO_2 (por ejemplo, a 130 ºC). Una vez activado el catalizador, se introdujo CO_2 en el reactor hasta la presión de reacción deseada.

Se introdujo una cantidad adicional de PO para activación en el reactor, a 110 ºC. Una disminución de presión indicó que el catalizador se había activado.

Únicamente después de eso, se bombeó de forma lenta y continua el resto de PO a partir del depósito de PO.

Al mismo tiempo, cuando la presión de CO_2 disminuyó por debajo de un valor predeterminado, se añadió CO_2 adicional.

Tras comenzar la alimentación de PO + CO_2, se rebajó la temperatura hasta 100 ºC.

Una vez hubo concluido la alimentación de PO + CO_2, se llevó a cabo una etapa de pos-reacción a 100 ºC.

Posteriormente se aplicó vacío durante 1 h a 100 ºC con separación de N_2 con el fin de retirar los monómeros residuales.

Se enfrió el reactor a 60 ºC y se descargó el producto.

Se llevó a cabo la purificación mediante dispersión de la muestra en isopropanol (por ejemplo, entre 3:1 y 1:3 muestra (gramos):isopropanol (ml)) usando un Dispermat LC55 durante el tiempo suficiente y agitando para lograr una dispersión efectiva. Normalmente, se dispersaron aproximadamente 200 g de la muestra en aproximadamente 400 ml de isopropanol durante 10-60 minutos a 100-500 rpm. Los tiempos más cortos o prolongados dependen de la viscosidad de las muestras. Se permitió la deposición de la dispersión (por ejemplo, durante 2 a 40 horas) y posteriormente se vertió el isopropanol. Se repitió el proceso normalmente 3 veces, aunque depende de la pureza requerida. Por ejemplo, con el fin de someter a ensayo las propiedades de un polímero purificado de forma adicional de la invención, se dividió un lote en las muestras 4 y 5 (véase a continuación), donde se repitió la dispersión/decantación en isopropanol 3 veces para la muestra 4, pero 4 veces para la muestra 5.

La Tabla 1 resume las condiciones de reacción:

Tabla 1

Muestra de PoPC	Iniciador (g)	Presión (bares)
1	30	40
Muestra de PoPC	Iniciador (g)	Presión (bares)
2	20	40
3	15	50
4 y 5	12	50

La Tabla 2 siguiente resume las propiedades de los polímeros resultantes:

Tabla 2

Muestra de PoPC	Peso molecular equivalente[2]	% en peso de CO_2[1]
1	32.450	27,1
2	50.182	27,8
3	49.578	29,3
4	37.788	28,3
5	37.460	27,4

[1] Calculado de acuerdo con el ejemplo 6.
[2] Peso molecular equivalente es de 56.100/IOH, en la que IOH se calcula de acuerdo con ASTM D1899-16.

Ejemplo 3: Propiedades de modificación de impacto de los PoPCs de la invención

Con el fin de someter a ensayo sus propiedades, se mezclaron muestra de los PoPCs de la invención con diferentes polímeros y se midió el impacto de Charpy de la mezcla resultante.

Se usó cada polímero sometido a ensayo (PPC, PHB, PS y PHA) y un modificador de impacto (comparativo o PoPC de acuerdo con la invención) en las proporciones indicadas en la Tabla 3 siguiente. Se mezclaron durante un tiempo y una temperatura suficiente para obtener una mezcla homogénea, normalmente a 50 rpm durante 8-10 minutos. Se moldearon por compresión las muestras procedentes del mezclador a 100 bares durante 3 minutos, usando una prensa de polímero Collin para formar placas cuadradas para caracterización posterior. Se escogió la temperatura para cada polímero rígido.

Se analizó el impacto de Charpy usando un CEAST Resil Impactor 18342 bajo el método normalizado UNE-EN ISO 179-1:2011 (IS0179-1/1 eA) a 23 ºC y un 50 % de humedad con 80x10x4 mm (anchura x longitud x espesor) de la dimensión de la muestra. Los resultados se resumen en la Tabla 3:

Tabla 3

Mezcla N.º	Polímero de Bajo Impacto Sometido a Ensayo	Modificador de Impacto	Impacto de Charpy 23 °C (kJ/m²)	Aspecto visual
Ejemplo	PPC1	Ninguno	2,00	transparente
Comparativo 2		SEBS (5 %)	2,30	translúcido
1		PoPC 1 (5 %)	2,40	transparente
2		PoPC 1 (10 %)	2,60	transparente
3		PoPC 3 (5 %)	2,60	transparente
4		PoPC 3 (10 %)	2,80	transparente
Comparativo 3	PLA	Ninguno	2,40	transparente
Comparativo 4		SEBS (5 %)	2,40	translúcido
5		PoPC 1 (5 %)	2,60	transparente
6		PoPC 1 (10 %)	2,80	transparente
7		PoPC 3 (5 %)	2,60	transparente
8		PoPC 3 (10 %)	2,60	transparente
Comparativo 5	PHB	Ninguno	1,30	opaco
Comparativo 6		SEBS (5 %)	1,90	
9		PoPC 3 (5 %)	2,20	
Comparativo 7	PS	Ninguno	**1,30**	
Comparativo 8		**SEBS (5 %)**	**1,40**	
10		**PoPC 3 (5 %)**	**1,50**	
11		**PoPC 3 (10 %)**	2,20	

PPC1: QPAC40 Empower Materials, poli(carbonato de propileno) > 75 % alternando con poli(carbonato de propileno), Tg=19 °C, Mw= 120.000 Da.
PHB: poly-3-hidroxibutirato BIOMER, Tg= 10 °C, Mw= 250.000Da
PLA: PLA NW 2003D, Tg= 60 °C, Mw= 120.000Da
PS: Poliestireno EDISTIR N2380, Tg= 97 °C
SEBS: Copolímero termoplástico Calprene CH6120, 68/32 de etileno-butileno/estireno, Viscosidad de Brookfield 20 % a 25 °C, 1900 cp

Se usó un instrumento Gardner Haze-Gard Plus para medir la turbidez, claridad y la transmisión de luz visible de las muestras de acuerdo con UNE-EN 2155-9:1992 y UNE-EN ISO 13468-1:1997 (placas de espesor de 2 mm). Se consideró que las muestras eran transparentes para transmitancias por encima de un 75 %, preferentemente por encima de un 80 %, preferentemente por encima de un 85 %, preferentemente por encima de un 90 %, más preferentemente por encima de un 95 %.

Los PoPCs de la invención por tanto proporcionan propiedades de modificación de impacto similares a las de los cauchos de SBS y MBS típicos, y adicionalmente mantiene la transparencia de los polímeros. Por consiguiente, los PoPCs de la invención se pueden usar como modificadores de impacto que proporcionan mezclas transparentes. Esto abre la puerta a aplicaciones y mezclas mejoradas no posibles hasta ahora.

Ejemplo 4: Propiedades de adhesión de los PoPCs de la invención

Se midió la adhesión de los PoPCs de la invención usando un Instrumento Texture Analyzer TVT 6700 Perten con ordenador (PerkinElmer) equipado con una cámara controlada por temperatura. Se colocó la muestra (espesor 0,15 mm aproximadamente) dentro de la cámara y se llevaron a cabo medidas de adhesión a diferentes temperaturas comenzando a -10 ºC y aumentando la temperatura hasta que las fibras comenzaron a adherirse a la sonda.

Para medir la adhesión, se colocaron aproximadamente 0,2 gramos de muestra sobre una placa de acero. Se calentó la placa de acero con la muestra hasta 170 ºC en un horno y posteriormente se prensó a 100 kgf en una prensa equipada a temperatura ambiente hasta enfriar la placa.

Se midió la adhesión usando una sonda de acero inoxidable cilíndrica con una superficie de contacto suave de 2 mm. Las condiciones experimentales usadas durante el ensayo fueron las siguientes:

- velocidad de aproximación de la sonda a la muestra: 1 mm/s.
- fuerza aplicada a la muestra: 5N.
- Tiempo de aplicación de la fuerza: 1 s.
- velocidad de separación de la muestra a partir de la sonda 1 mm/s.

La Tabla 4 muestra los valores de adhesión máxima a diferentes temperaturas. Todos los PoPCs de la invención muestran elevada adhesión a temperaturas entre -5 y 5 ºC. Esto hace que los PoPCs de la invención sean apropiados para una aplicación de congelación y congelación profunda.

Tabla 4

T(°C)	Muestra de adhesión 1 (KPa)	Muestra de adhesión 2 (KPa)	Muestra de adhesión 3 (KPa)	Muestra de adhesión 5 (KPa)
-20	550	112	310	500
-10	881	410	733	1.176
-5			605	
0	1.057	1.390	634	2.018
5		1.490	561	
10	934		1.340	1.521
20	1.160	1.110	928	980
30			765	
35	870	955	838	820
40			729	
50			486	
60			522	
70			466	
75			429	

Los PoPCs de la invención son útiles como adhesivos, por ejemplo, a temperaturas por debajo de 30 ºC, por debajo de 25 ºC, por debajo de 20 ºC, por debajo de 15 ºC, o por debajo de 10 ºC, por ejemplo a temperaturas entre -30 ºC y 20 ºC, entre -25 ºC y 15 ºC, entre -10 ºC y 10 ºC, entre -5 °C y 5 °C.

Ejemplo 5: Adhesión de despegado a 180º

Se usa el ensayo de despegado como medida cuantitativa de la resistencia a la adhesión y separación de un adhesivo entre dos sustratos.

La primera parte requiere la preparación de muestras de ensayo que usan rodillos a 175 ºC. El adhesivo se aplica a esta temperatura durante 5-10 minutos entre dos sustratos, uno que es acetato (espesor de 50 micrómetros) y el otro que es papel de cera (45 micrómetros), con el fin de controlar el espesor del adhesivo (50 micrómetros). Una vez listo, se retira el papel de cera y el sustrato de aluminio acoplado (210 micrómetros) a temperatura ambiente. Posteriormente, se evaluó la adhesión en una máquina de ensayo universal Instron Modelo 3365 usando la velocidad máxima de separación. Se lleva a cabo el ensayo de despegado a 180º, pero algunas muestras de ensayo proporcionan ángulos diferentes dependiendo de la resistencia de despegado. Tras el primer pico de resistencia, se despegan al menos 127 mm de cinta y se determina la carga a esa distancia de despegado a partir de la muestra de ensayo.

La Tabla 5 muestra los valores de las muestras de PoPC sometidas a ensayo, que muestran las buenas propiedades de adhesión de las mismas.

Tabla 5

	PoPC 1	PoPC 4	PoPC 5
Carga (N/cm)	> 22	> 24,5	> 22

Ejemplo 6: Cálculo del porcentaje en peso de dióxido de carbono y porcentaje en moles de carbonato aleatorio

Se determinaron la cantidad en peso (en % en peso) de CO_2 incorporado en el poliol de poli(carbonato de éter), y la relación de carbonato de propileno con respecto a poliol de poli(carbonato de éter), por medio de RMN ^1H (Bruker AV III HD 500, 500 MHz, programa de pulso zg30, tiempo de espera dl: 0,1s, 120 barridos). Se disolvió la muestra en cloroformo deuterado. Las resonancias relevantes en RMN ^1H (basadas en TMS=0 ppm) son las siguientes: Carbonato cíclico = 1,50 ppm (3H); Poliol de poli(carbonato de éter) = 1,35-1,25 ppm (3H); Poli(poliol de éter): 1,25 - 1,05 ppm (3H).

Se calculó la cantidad en peso (en % en peso) de polímero ligado a carbonato (CP) en el poliol de poli(carbonato de éter) de acuerdo con la fórmula (I):

$$CP = F(1,35\text{-}1,25) \times 102 \times 100 / Np \quad (I)$$

en la que:

- F(1,35-1,25) es el área de resonancia a 1,35-1,25 ppm para el poliol de poli(carbonato de éter) (corresponde a átomos 3H);
- se calculó el valor para Np ("denominador" Np) de acuerdo con la fórmula (II):

$$Np = F(1,35\text{-}1,25) \times 102 + F(1,25\text{-}1,05) \times 58 \quad (II)$$

- siendo F(1,25-1,05) el área de resonancia a 1,25-1,05 ppm para el poliol de poli(de éter) (corresponde a átomos 3H).

El factor 102 es el resultado de la suma de las masas molares de CO_2 (masa molar 44 g/mol) y óxido de propileno (masa molar de 58 g/mol) y el factor 58 es el resultado de la masa molar de óxido de propileno.

Se calculó la cantidad en peso (en % en peso) de CO_2 en el polímero de acuerdo con la fórmula (III)

$$\% \ CO_2 \text{ en el polímero} = CP \times 44 / 102 \quad (III).$$

Se calculó la cantidad en peso (% en peso) de carbonato cíclico (CC´) en la mezcla de reacción de acuerdo con la fórmula (IV):

$$CC' = F(1,50) \times 102 \times 100 / N \quad (IV)$$

en la que:

- F(1,50) es el área de resonancia a 1,50 ppm para el carbonato cíclico (corresponde a átomos 3H);
- se calculó el valor para N ("denominador" N) de acuerdo con la fórmula (V)

$$N = F(1,35\text{-}1,25) \times 102 + F(1,50) \times 102 + F(1,25\text{-}1,05) \times 58 \quad (V)$$

$$\% \text{ en moles de carbonato aleatorio} = F(1,35\text{-}1,25) \times 100 / (F(1,35\text{-}1,25) + F(1,25\text{-}1,05))$$

$$\% \text{ en moles de poli(poliol de éter)} = F(1,25\text{-}1,05) \times 100 / (F(1,35\text{-}1,25) + F(1,25\text{-}1,05))$$

Ejemplo 7: Propiedades ópticas

Además de las propiedades comentadas anteriormente, una desventaja adicional de los PoPCs de la invención es su claridad. Usando las muestras de ensayo de 1,5 mm, se sometieron a ensayo las propiedades ópticas de los PoPCs de la invención en términos de turbidez, claridad y transmitancia de luz visible (VLT). Los resultados se muestran en la Tabla 6:Tabla 6

	PoPC 1	PoPC 2	PoPC 3	PoPC 4	PoPC 5
turbidez (%)	16	12,2	10,2	17,5	13,8
Claridad (%)	55	55,7	56,4	51,6	45,7

VLT (%)	88	91,1	91,8	90,3	922

Resulta remarcable que todos los PoPCs de la invención tengan una turbidez menor de un 18 %.

Ejemplo 8: Medición de GPC del peso molecular ponderado medio y porcentaje en peso de moléculas que tienen un peso molecular ponderado medio por encima de 100.000

Se midieron en general el porcentaje en peso de moléculas que tenían un peso molecular ponderado medio por encima de 100.000 Da en un PoPC concreto, frente a patrones de poliestireno por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) usando dos columnas Mixtas PLGel C conectadas en serie usando un flujo de THF de 1 ml/minuto sin estabilizador, y un detector de índice de refracción (RID) a 352C en un HPLC Agilent serie 1260.

El disolvente de las muestras y los patrones fue THF sin estabilizador. Se usaron diferentes patrones que tenían diferentes pesos moleculares.

En este ejemplo particular los patrones usados, sus pesos moleculares y sus tiempos de retención (RT en minutos) se muestran en la Tabla 7 (véase Figura 1):

Tabla 7

RT (min)	**g/mol PS**	**PATRÓN**
13,0	50.000	S1
12,4	100.000	S2
11,7	200.000	S3
11,0	400.000	S4
10,65	600.000	S5

Los resultados se muestran en la Figura 1. El porcentaje en peso de moléculas que tienen un peso molecular ponderado medio por encima de 50.000, por encima de 100.000, por encima de 200.000 y por encima de 400.000 se proporciona en la Tabla 8 para todos los PoPCs del ejemplo 1 y 3:

Tabla 8

	Ejemplo 1	Ejemplo 3
% en peso que tiene > 50.000 g/mol	15,6	27,2
% en peso que tiene > 100.000 g/mol	6,7	15,0
% en peso que tiene > 200.000 g/mol	2,0	5,9
% en peso que tiene > 400.000 g/mol	0,4	1,3

Ejemplo 9: Cálculo de polidispersidad

Se calcularon todos los valores de polidispersidad (PI) de forma normal, concretamente dividiendo el peso molecular ponderado medio (Mw) entre el peso molecular promedio expresado en número (Mn), es decir PI=Mw/Mn. Ambos, Mn y Mw se calcula a partir de las mediciones descritas en el ejemplo 8. PoPC 1 presentó una polidispersidad de 2,1 y PoPC 3 una polidispersidad de 2,4.

REIVINDICACIONES

1. Un poliol de poli(carbonato de éter) con una funcionalidad nominal de 3 o más, que tiene un peso molecular equivalente de entre 20.000 y 75.000 Da, y un contenido de entre un 0,5 % en peso y un 35 % en peso de CO_2, basado en el peso total del poliol de poli(carbonato de éter),
en donde
la funcionalidad nominal hace referencia al número promedio de átomos de hidrógeno activo del iniciador o iniciadores usados en su preparación; y
el peso molecular equivalente se calcula de acuerdo con la fórmula

peso molecular equivalente - 56.100/IOH

en la que IOH es el número de hidroxilo en mg de KOH por gramos de muestra, tal y como se calcula de acuerdo con la norma ASTM E1899-16.

2. El poliol de poli(carbonato de éter) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el peso molecular equivalente está comprendido entre 25.000 y 75.000 Da.

3. El poliol de poli(carbonato de éter) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 2, que tiene un contenido de entre un 5 % en peso y un 35 % en peso de CO_2, basado en el peso total del poliol de poli(carbonato de éter).

4. El poliol de poli(carbonato de éter) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 3, que tiene un contenido de entre un 25 % en peso y un 35 % en peso de CO_2, basado en el peso total del poliol de poli(carbonato de éter).

5. El poliol de poli(carbonato de éter) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 4, que tiene una funcionalidad nominal de 3 o 4.

6. El poliol de poli(carbonato de éter) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el porcentaje en peso de moléculas que tienen un peso molecular ponderado medio por encima de 100.000 es igual o mayor de un 3 % en peso, basado en el peso total del poliol de poli(carbonato de éter) y en donde el peso molecular ponderado medio se mide como se divulga en la descripción.

7. El poliol de poli(carbonato de éter) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el porcentaje en peso de moléculas que tienen un peso molecular ponderado medio por encima de 100.000 es igual o mayor de un 3 % en peso, basado en el peso total de poliol de poli(carbonato de éter) y el porcentaje en peso de moléculas que tienen un peso molecular ponderado medio por encima de 200.000 es igual o mayor de un 0,5 % en peso, basado en el peso total del poliol de poli(carbonato de éter) y en donde el peso molecular ponderado medio se mide como se divulga en la descripción.

8. El poliol de poli(carbonato de éter) de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene una funcionalidad nominal de 3, y un contenido de entre un 22 % en peso y un 33 % en peso de CO_2, basado en el peso total del poliol de poli(carbonato de éter) y un peso molecular equivalente comprendido entre 25.000 y 75.000 Da.

9. El poliol de poli(carbonato de éter) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una polidispersidad comprendida entre 1,5 y 5,0.

10. Una mezcla que comprende el poliol de poli(carbonato de éter) que se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, y un segundo polímero seleccionado entre el grupo que consiste en un poli(ácido láctico), polialquilencarbonatos, polihidroxialcanoatos, poliolefinas, polímeros de vinilo, poliésteres y mezclas de los mismos.

11. El uso del poliol de poli(carbonato de éter) como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 como modificador de impacto en una mezcla polimérica.

12. El uso de acuerdo con la reivindicación 11, en donde dicha mezcla es transparente.

13. Una composición adhesiva que comprende un poliol de poli(carbonato de éter) como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

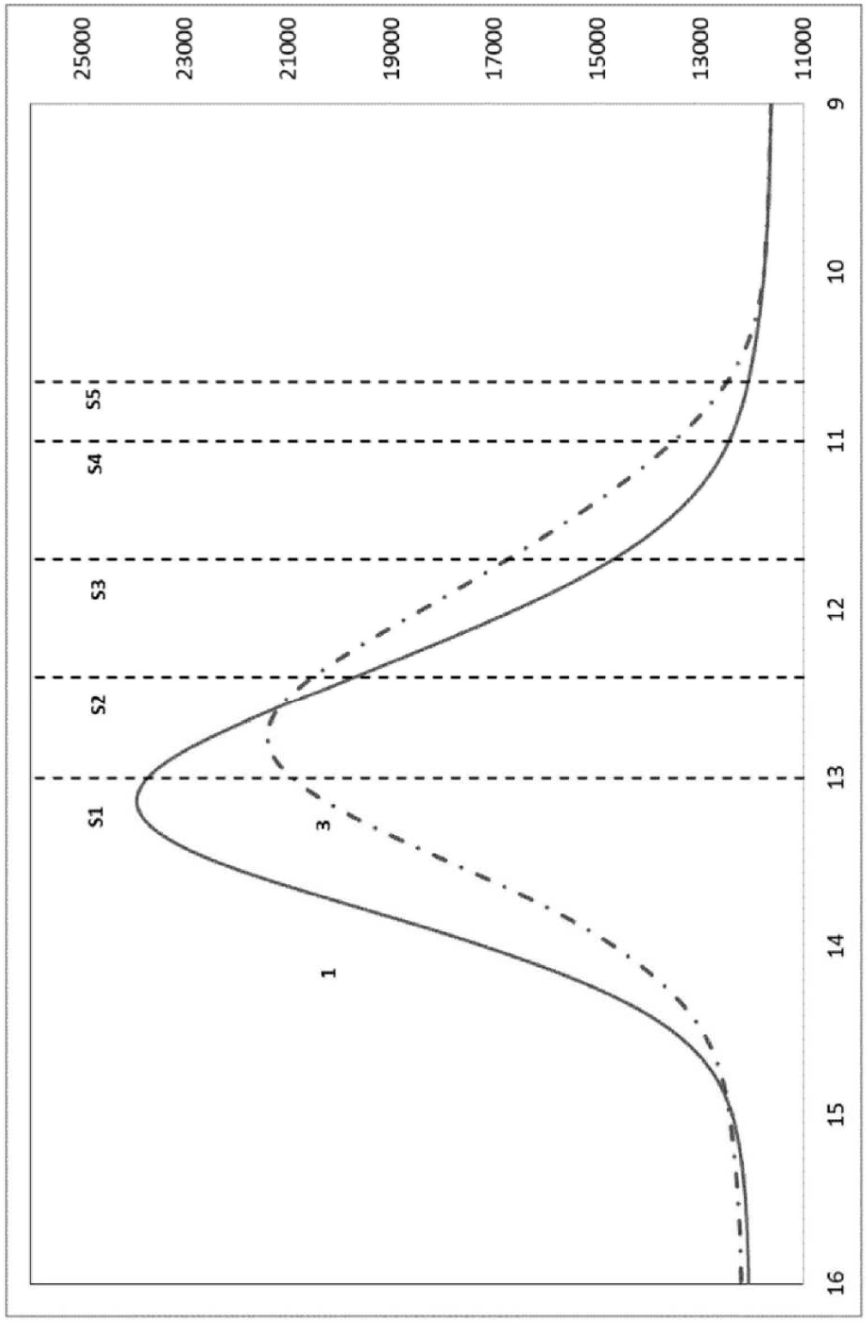
25000
23000
21000
19000
17000
15000
13000
11000
9
10
11
12
13
14
15
16
S1
S2
S3
S4
S5
1
3

FIGURA 1