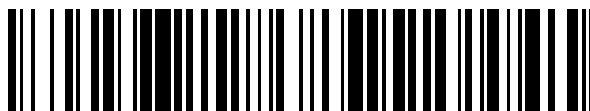


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 030**

51 Int. Cl.:

C08G 18/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.11.2011** **PCT/US2011/062034**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.05.2012** **WO12071505**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2011** **E 11843977 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2019** **EP 2643374**

54 Título: **Composiciones de poli(poliol de carbonato)**

30 Prioridad:

23.11.2010 US 416642 P

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

05.06.2020

73 Titular/es:

**SAUDI ARAMCO TECHNOLOGIES COMPANY
(100.0%)**

**P.O. Box 62
Dhahran 31311, SA**

72 Inventor/es:

**ALLEN, SCOTT D. y
MICHEL, ARMIN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 765 030 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

Composiciones de poli(poliol de carbonato)

Antecedentes

Los policarbonatos alifáticos (APC) tienen utilidad como bloques de constitución de polioles para la construcción de copolímeros tales como plásticos, adhesivos, revestimientos poliméricos y tensioactivos entre otros. Dichos policarbonatos pueden estar formados por materias primas renovables (por ejemplo, dióxido de carbono) para preparar revestimientos a partir de fuentes renovables para su uso en diversas aplicaciones de consumo.

Para disponer de utilidad en las presentes aplicaciones, es preferible que los extremos de cadena polimérica de policarbonato terminen con grupos hidroxilo. Otras características deseables para estos poli(polioles de carbonato) incluyen oligómeros de peso molecular relativamente bajo (por ejemplo, que tienen un peso molecular promedio expresado en número (M_n) entre 500 y 15.000 g/mol), una distribución de peso molecular estrechamente definida (por ejemplo, un índice de polidispersidad menor de 2), y para determinadas aplicaciones, enlaces de éter mínimos en la cadena de policarbonato. Se han desarrollado estrategias, con cierto éxito, para obtener policarbonatos con terminación de hidroxilo que tienen una o más de estas características deseadas. No obstante, en muchos casos puede resultar difícil determinar *a priori* qué combinación de características de poli(poliol de carbonato) resulta óptima para una aplicación concreta. En este contexto, la presente invención proporciona nuevas perspectivas y estrategias para el suministro de composiciones mejoradas de poli(poliol de carbonato).

El documento WO 2010/028362 divulga sistemas de polimerización para la copolimerización de CO_2 y epóxidos que comprenden 1) un catalizador que incluye un compuesto de coordinación metálico que tiene un conjunto de ligando permanente y al menos un ligando que es un iniciador de polimerización, y 2) un agente de transferencia de cadena que tiene dos o más sitios que pueden iniciar la polimerización. cadenas de policarbonato individuales.

Sumario de la invención

La presente invención engloba el reconocimiento de que se pueden realizar mejoras significativas en la utilidad de los poli(polioles de carbonato) para determinadas aplicaciones termoestables a través de la optimización de una o más características del polímero. La presente invención proporciona composiciones que tienen dichas características mejoradas. En particular, el solicitante ha descubierto que las composiciones de poli(poliol de carbonato) que tienen una temperatura de transición (T_g) de $-20\text{ }^\circ\text{C}$ a $60\text{ }^\circ\text{C}$, de $-20\text{ }^\circ\text{C}$ a $50\text{ }^\circ\text{C}$, o de $0\text{ }^\circ\text{C}$ a $30\text{ }^\circ\text{C}$, son particularmente útiles en aplicaciones termoestables. En algunas realizaciones, las composiciones de poli(poliol de carbonato) tienen un valor de T_g de $-20\text{ }^\circ\text{C}$ a $30\text{ }^\circ\text{C}$. En algunas realizaciones, las composiciones de poli(poliol de carbonato) tienen un valor de T_g de $0\text{ }^\circ\text{C}$ a $50\text{ }^\circ\text{C}$, de $0\text{ }^\circ\text{C}$ a $50\text{ }^\circ\text{C}$, o de $10\text{ }^\circ\text{C}$ a $40\text{ }^\circ\text{C}$.

La presente invención proporciona, entre otros, composiciones de poli(poliol de carbonato) de acuerdo con las reivindicaciones 1-8. La presente divulgación se refiere a métodos de uso de dichas composiciones. La presente divulgación se refiere a métodos de preparación de composiciones de poli(poliol de carbonato).

De acuerdo con la invención, las composiciones de poli(poliol de carbonato) son composiciones de poli(poliol de carbonato de propileno).

En algunas realizaciones, se proporciona un poli(poliol de carbonato) con funcionalidad de hidróxido termoestable que comprende sustancialmente unidades de repetición lineales, presentando el polímero:

i) de 2 a 10 grupos funcionales de hidróxido por mol de polímero;

ii) una concentración de hidróxido (también indicada por $[\text{OH}]$) mayor o igual que un 99 % del máximo estequiométrico teórico;

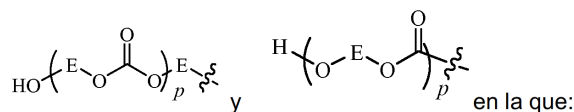
iii) un peso molecular promedio expresado en peso (M_w) menor o igual que 100 kilodalton, o < 50 kilodalton;

iv) una temperatura de transición vítrea (T_g) de $-40\text{ }^\circ\text{C}$ a $60\text{ }^\circ\text{C}$, o de $-10\text{ }^\circ\text{C}$ a $+50\text{ }^\circ\text{C}$; y

v) una polidispersidad menor que 2.

En algunas realizaciones, una composición proporcionada de poli(poliol de carbonato de propileno) se caracteriza por que la composición tiene al menos un 95 % de grupos terminales $-\text{OH}$, una temperatura de transición vítrea (T_g) de $-20\text{ }^\circ\text{C}$ a $60\text{ }^\circ\text{C}$, de $-20\text{ }^\circ\text{C}$ a $50\text{ }^\circ\text{C}$, o de $0\text{ }^\circ\text{C}$ a $30\text{ }^\circ\text{C}$, un índice de polidispersidad (PDI) menor que 2, un M_n menor que 15 kDa, y mayor que 95 % de enlaces de carbonato entre unidades monoméricas adyacentes en las cadenas de policarbonato. En algunas realizaciones, una composición de poli(poliol de carbonato de propileno) tiene un T_g de $-20\text{ }^\circ\text{C}$ a $30\text{ }^\circ\text{C}$. En algunas realizaciones, una composición de poli(poliol de carbonato de propileno) tiene un T_g de $0\text{ }^\circ\text{C}$ a $50\text{ }^\circ\text{C}$ o de $10\text{ }^\circ\text{C}$ a $40\text{ }^\circ\text{C}$.

En algunas realizaciones, una composición proporcionada de poli(poliol de carbonato de propileno) comprende cadenas poliméricas indicadas con P¹ que tienen la fórmula T-Y-A-(Y-T), en la que: cada -T es una cadena de policarbonato que tiene una fórmula independientemente seleccionada entre el grupo que consiste en:



5 E es una unidad C₃ procedente de óxido de propileno;

p varía de 5 a 75;

cada grupo Y es independientemente la forma enlazada de un grupo funcional capaz de iniciar el crecimiento de
cadena de copolímeros de CO₂ de epóxido, que opcionalmente comprenden una o múltiples unidades de repetición
de una cadena de hidrocarburo C₂₋₅ saturada, lineal o ramificada, bivalente, en la que una unidad de metileno de
10 cada grupo de hidrocarburo está sustituida con -O-;

-A- es un enlace covalente, un heteroátomo o un resto multivalente; y

n es de 1 a 10 inclusive.

En determinadas realizaciones, cada grupo Y es o comprende uno o múltiples grupos de repetición de un resto de
éter C₁₋₄.

15 En determinadas realizaciones, cada grupo Y es o comprende una o múltiples unidades de etilen glicol o propilen
glicol.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra el espectro de RMN de protón de polioliol PC-1

La Figura 2 muestra una traza de GPC de polioliol PC-1

20 La Figura 3 muestra un TGA de polioliol PC-1

La Figura 4 muestra una traza DSC de polioliol PC-1

La Figura 5 muestra el espectro de RMN de protón de polioliol PC-2

La Figura 6 muestra una traza de GPC de polioliol PC-2

La Figura 7 muestra un TGA de polioliol PC-2

25 La Figura 8 muestra una traza DSC de polioliol PC-2

La Figura 9 muestra el espectro de RMN de protón de polioliol PC-3

La Figura 10 muestra una traza de GPC de polioliol PC-3

La Figura 11 muestra un TGA de polioliol PC-3

La Figura 12 muestra una traza DSC de polioliol PC-3

30 La Figura 13 muestra el espectro de RMN de protón de polioliol PC-4

La Figura 14 muestra una traza de GPC de polioliol PC-4

La Figura 15 muestra un TGA de polioliol PC-4

La Figura 16 muestra una traza DSC de polioliol PC-4

La Figura 17 muestra el espectro de RMN de protón de polioliol PC-5

35 La Figura 18 muestra una traza de GPC de polioliol PC-5

La Figura 19 muestra un TGA de polioliol PC-5

La Figura 20 muestra una traza DSC de polioliol PC-6

La Figura 21 muestra el espectro de RMN de protón de polioliol PC-6

	La Figura 22 muestra una traza de GPC de polioli PC-6
	La Figura 23 muestra un TGA de polioli PC-6
	La Figura 24 muestra una traza DSC de polioli PC-6
	La Figura 25 muestra el espectro de RMN de protón de polioli PC-7
5	La Figura 26 muestra una traza de GPC de polioli PC-7
	La Figura 27 muestra un TGA de polioli PC-7
	La Figura 28 muestra una traza DSC de polioli PC-7
	La Figura 29 muestra el espectro de RMN de protón de polioli PC-8
	La Figura 30 muestra una traza de GPC de polioli PC-8
10	La Figura 31 muestra un TGA de polioli PC-8
	La Figura 32 muestra una traza DSC de polioli PC-8
	La Figura 33 muestra el espectro de RMN de protón de polioli PC-9
	La Figura 34 muestra una traza de GPC de polioli PC-9
	La Figura 35 muestra un TGA de polioli PC-9
15	La Figura 36 muestra una traza DSC de polioli PC-9
	La Figura 37 muestra el espectro de RMN de protón de polioli PC-10
	La Figura 38 muestra una traza de GPC de polioli PC-10
	La Figura 39 muestra un TGA de polioli PC-10
	La Figura 40 muestra una traza DSC de polioli PC-10
20	La Figura 41 muestra el espectro de RMN de protón de polioli PC-11
	La Figura 42 muestra una traza de GPC de polioli PC-11
	La Figura 43 muestra un TGA de polioli PC-11
	La Figura 44 muestra una traza DSC de polioli PC-11
	La Figura 45 muestra el espectro de RMN de protón de polioli PC-12
25	La Figura 46 muestra una traza de GPC de polioli PC-12
	La Figura 47 muestra un TGA de polioli PC-12
	La Figura 48 muestra una traza DSC de polioli PC-12
	La Figura 49 muestra el espectro de RMN de protón de polioli PC-13
	La Figura 50 muestra una traza de GPC de polioli PC-13
30	La Figura 51 muestra un TGA de polioli PC-13
	La Figura 52 muestra una traza DSC de polioli PC-13
	La Figura 53 muestra el espectro de RMN de protón de polioli PC-14
	La Figura 54 muestra una traza de GPC de polioli PC-14
	La Figura 55 muestra un TGA de polioli PC-14
35	La Figura 56 muestra una traza DSC de polioli PC-14

Definiciones

Las definiciones de grupos funcionales específicos y términos químicos se describen con más detalle a continuación. Para los fines de la presente invención, los elementos químicos se identifican de acuerdo con la Tabla Periódica de los Elementos, versión CAS, Handbook of Chemistry and Physics, 75ª edición, cubierta interior, y los grupos funcionales específicos se definen generalmente como se describe en la presente memoria. Adicionalmente, los principios generales de química orgánica, así como también los restos funcionales específicos y la reactividad, se describen en *Organic Chemistry*, Thomas Sorrell, University Science Books, Sausalito, 1999; Smith y March's *Advanced Organic Chemistry*, 5ª edición, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 2001; Larock, *Comprehensive Organic Transformations*, VCH Publishers, Inc., Nueva York, 1989; Carruthers, *Some Modern Methods of Organic Synthesis*, 3ª edición, Cambridge University Press, Cambridge, 1987.

Determinados compuestos de la presente invención pueden comprender uno o más centros asimétricos y, con ello, pueden existir con diversas formas estereoisoméricas, por ejemplo, enantiómeros y/o diastereómeros. De este modo, los compuestos de la invención y las composiciones de los mismos pueden estar en forma de un enantiómero individual, diastereómero, o isómero geométrico, o pueden estar en forma de una mezcla de estereoisómeros. En determinadas realizaciones, los compuestos de la invención son compuestos enantiopuros. En algunas otras realizaciones, se proporcionan mezclas de enantiómeros o diastereoisómeros.

Además, determinados compuestos, como se describe en la presente memoria pueden tener uno o más dobles enlaces que pueden existir como isómero bien Z o E, a menos que se indique lo contrario. Adicionalmente, la invención engloba los compuestos como isómeros individuales sustancialmente libres de otros isómeros y alternativamente, como mezclas de diversos isómeros, por ejemplo, mezclas racémicas de enantiómeros. Además de los compuestos anteriormente mencionados *per se*, la presente invención también engloba composiciones que comprenden uno o más compuestos.

Tal y como se usa en la presente memoria, "isómero" incluye cualquiera y la totalidad de estereoisómeros e isómeros geométricos. Por ejemplo, "isómeros" incluye isómeros *cis*- y *trans*-, isómeros E- y Z-, enantiómeros R- y S-, diastereómeros, isómeros-(D), isómeros-(L), mezclas racémicas de los mismos, y otras mezclas de los mismos, tal y como se encuentran dentro del alcance de la invención. Por ejemplo, un estereoisómero se puede proporcionar, en algunas realizaciones, sustancialmente libre de uno o más estereoisómeros correspondientes, y también se puede denominar "estereoquímicamente enriquecido".

Cuando se prefiere un enantiómero particular, en algunas realizaciones se puede proporcionar sustancialmente libre del enantiómero opuesto, y también se puede denominar "ópticamente enriquecido". "Ópticamente enriquecido", tal y como se usa en la presente memoria, significa que el compuesto está formado por una proporción significativamente mayor de un enantiómero. En determinadas realizaciones, el compuesto está formado por al menos un 90 % en peso del enantiómero preferido. En otras realizaciones, el compuesto está formado por al menos un 95%, 98 % o un 99 % en peso del enantiómero preferido. Los enantiómeros preferidos se pueden aislar de las mezclas racémicas por medio de cualquier método conocido por los expertos en la técnica, incluyendo cromatografía de líquidos de alta presión quiral (HPLC) y la formación y recristalización de sales quirales o preparadas por medio de síntesis asimétricas. Véase, por ejemplo, Jacques, y col., *Enantiomers, Racemates and Resolutions* (Wiley Interscience, Nueva York, 1981); Wilen, S.H., y col., *Tetrahedron* 33:2725 (1977); Eliel, E.L. *Stereochemistry of Carbon Compounds* (McGraw-Hill, NY, 1962); Wilen, S.H. *Tables of Resolving Agents and Optical Resolutions* p. 268 (E.L. Eliel, Ed., Univ. of Notre Dame Press, Notre Dame, IN 1972).

Los términos "halo" y "halógeno", tal y como se usan en la presente memoria, hacen referencia a un átomo seleccionado entre flúor (fluoro, -F), cloro (cloro, -Cl), bromo (bromo, -Br) y yodo (yodo, -I).

El término "alifático" o la expresión "grupo alifático", tal y como se usan en la presente memoria, indican un resto de hidrocarburo que puede ser de cadena lineal (es decir, no ramificada), ramificada o cíclica (incluyendo policíclico condensado, de puente y espiro-condensado) y puede estar completamente saturado o puede contener una o más unidades de insaturación, pero que no es aromático. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alifáticos contienen de 1-30 átomos de carbono. En determinadas realizaciones, los grupos alifáticos contienen de 1-12 átomos de carbono. En determinadas realizaciones, los grupos alifáticos contienen de 1-8 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los grupos alifáticos contienen 1-5 átomos de carbono, en algunas realizaciones, los grupos alifáticos contienen de 1-4 átomos de carbono, en otras realizaciones, los grupos alifáticos contienen de 1-3 átomos de carbono, y en otras realizaciones los grupos alifáticos contienen 1 o 2 átomos de carbono. Los grupos alifáticos preferidos incluyen, pero sin limitación, grupos alquilo, alquenilo y alquinilo e híbridos de los mismos, tales como (cicloalquil)alquilo, (cicloalquenil)alquilo o (cicloalquinil)alquenilo.

El término "epóxido", tal y como se usa en la presente memoria, hace referencia a un oxirano sustituido o no sustituido. Dichos oxiranos sustituidos incluyen oxiranos monosustituidos, oxiranos disustituidos, oxiranos trisustituidos y oxiranos tetrasustituidos. Dichos epóxidos pueden estar sustituidos opcionalmente como se define en la presente memoria. En determinadas realizaciones, los epóxidos comprenden un resto de oxirano individual. En determinadas realizaciones, los epóxidos comprenden dos o más restos de oxirano.

El término "polímero", tal y como se usa en la presente memoria, hace referencia a una molécula de alta masa molecular relativa, cuya estructura comprende la repetición múltiple de unidades procedentes, actual o conceptualmente, de moléculas de baja masa molecular relativa. En determinadas realizaciones, un polímero está compuesto únicamente por una especie monomérica (por ejemplo, poli(óxido de etileno)). En determinadas realizaciones, un polímero de la presente invención es un copolímero, terpolímero, heteropolímero, copolímero de bloques, o heteropolímero ahusado de uno o más epóxidos.

El término "insaturado", tal y como se usa en la presente memoria, significa que un resto tiene uno o más enlaces dobles o triples.

Los términos "cicloalifático", "carbociclo" o "carbocíclico", usados solos o como parte de un resto mayor, hacen referencia a sistemas de anillo policíclico o monocíclico alifático cíclico saturados o parcialmente insaturados, como se describe en la presente memoria, que tienen de 3 a 12 miembros, en los que el sistema de anillo alifático está opcionalmente sustituido como se ha definido anteriormente y se ha descrito en la presente memoria. Los grupos cicloalifáticos incluyen, sin limitación, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclopentenilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, cicloheptilo, cicloheptenilo, ciclooctilo, ciclooctenilo, norbornilo, adamantilo y ciclooctadienilo. En algunas realizaciones, el cicloalquilo tiene 3-6 carbonos. Los términos "cicloalifático", "carbociclo" o "carbocíclico" también incluyen anillos alifáticos que están condensados a uno o más anillos aromáticos o no aromáticos tales como decahidronaftilo o tetrahidronaftilo, donde el radical o punto de unión está sobre el anillo alifático. En determinadas realizaciones, la expresión "carbociclo de 3 a 8 miembros" hace referencia a un anillo carbocíclico monocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros. En determinadas realizaciones, las expresiones "carbociclo de 3 a 14 miembros" y "carbociclo C₃₋₁₄" hacen referencia a un anillo carbocíclico monocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros, o un anillo carbocíclico policíclico saturado o parcialmente insaturado de 7 a 14 miembros. En determinadas realizaciones, la expresión "carbociclo C₃₋₂₀" hace referencia a un anillo carbocíclico monocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros, o un anillo carbocíclico policíclico saturado o parcialmente insaturado de 7 a 20 miembros.

El término "alquilo", tal y como se usa en la presente memoria, hace referencia a radicales de hidrocarburo de cadena lineal o ramificada saturados, procedentes de un resto alifático que contiene entre uno y seis átomos de carbono por medio de eliminación de un átomo de hidrógeno individual. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alquilo contienen de 1-12 átomos de carbono. En determinadas realizaciones, los grupos alifáticos contienen de 1-8 átomos de carbono. En determinadas realizaciones, los grupos alifáticos contienen de 1-6 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los grupos alquilo contienen 1-5 átomos de carbono, en algunas realizaciones, los grupos alquilo contienen de 1-4 átomos de carbono, en otras realizaciones, los grupos alquilo contienen de 1-3 átomos de carbono, y en otras realizaciones los grupos alquilo contienen 1 o 2 átomos de carbono. Ejemplos de radicales alquilo incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, sec-pentilo, iso-pentilo, terc-butilo, n-pentilo, neopentilo, n-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-decilo, n-undecilo, dodecilo y similares.

El término "alquenilo", tal y como se usa en la presente memoria, indica un grupo monovalente, procedente de un resto alifático de cadena lineal o ramificada que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono por medio de eliminación de un átomo de hidrógeno individual. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alquenilo contienen de 2-12 átomos de carbono. En determinadas realizaciones, los grupos alquenilo contienen de 2-8 átomos de carbono. En determinadas realizaciones, los grupos alquenilo contienen de 2-6 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los grupos alquenilo contienen 2-5 átomos de carbono, en algunas realizaciones, los grupos alquenilo contienen de 2-4 átomos de carbono, en otras realizaciones, los grupos alquenilo contienen de 2-3 átomos de carbono, y en otras realizaciones los grupos alquenilo contienen 2 átomos de carbono. Los grupos alquenilo incluyen, por ejemplo, etenilo, propenilo, butenilo, 1-metil-2-buten-1-ilo, y similares.

El término "alquinilo", tal y como se usa en la presente memoria, hace referencia a un grupo monovalente, procedente de un resto alifático de cadena lineal o ramificada que tiene al menos un triple enlace carbono-carbono por medio de eliminación de un átomo de hidrógeno individual. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alquinilo contienen de 2-12 átomos de carbono. En determinadas realizaciones, los grupos alquinilo contienen de 2-8 átomos de carbono. En determinadas realizaciones, los grupos alquinilo contienen de 2-6 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los grupos alquinilo contienen 2-5 átomos de carbono, en algunas realizaciones, los grupos alquinilo contienen de 2-4 átomos de carbono, en otras realizaciones, los grupos alquinilo contienen de 2-3 átomos de carbono, y en otras realizaciones los grupos alquinilo contienen 2 átomos de carbono. Los grupos alquinilo representativos incluyen, pero sin limitación, etinilo, 2-propinilo (propargilo), 1-propinilo y similares.

El término "carbociclo" y la expresión "anillo carbocíclico", tal y como se usan en la presente memoria, hacen referencia a restos monocíclicos y policíclicos donde los anillos contienen únicamente átomos de carbono. A menos que se especifique lo contrario, los carbociclos pueden ser saturados, parcialmente insaturados o aromáticos, y contener de 3 a 20 átomos de carbono. Los carbociclos representativos incluyen ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, biciclo[2,2,1]heptano, norborneno, fenilo, ciclohexeno, naftaleno y espiro[4.5]decano, por nombrar algunos.

El término "arilo" usado solo o como parte de un resto más grande como en "aralquilo", "aralcoxi" o "ariloxialquilo",

hace referencia a sistemas de anillo policíclico que tienen un total de cinco a 20 miembros de anillo, en los que al menos un anillo del sistema es aromático y en los que el anillo del sistema contiene de tres a doce miembros de anillo. El término "arilo" se puede usar de manera intercambiable con la expresión "anillo de arilo". En determinadas realizaciones de la presente invención, "arilo" hace referencia a un sistema de anillo aromático que incluye, pero sin limitación, fenilo, bifenilo, naftilo, antracilo y similares, que puede portar uno o más sustituyentes. También se incluye dentro del alcance del término "arilo", tal y como se usa en la presente memoria, un grupo en el que un anillo aromático está condensado a uno o más anillos adicionales, tales como benzofuranilo, indanilo, ftalimidilo, naftimidilo, fenantridinilo o tetrahidronaftilo y similares. En determinadas realizaciones, las expresiones "arilo de 6 a 10 miembros" y "arilo C₆₋₁₀" hacen referencia a un fenilo o anillo arilo policíclico de 8 a 10 miembros. En determinadas realizaciones, la expresión "arilo de 6 a 12 miembros" hace referencia a un fenilo o anillo arilo policíclico de 8 a 12 miembros. En determinadas realizaciones, la expresión "arilo C₆₋₁₄" hace referencia a un fenilo de anillo arilo policíclico de 8 a 14 miembros.

El término "heteroalifático", tal y como se usa en la presente memoria, hace referencia a grupos alifáticos en los que uno o más átomos de carbono están sustituidos independientemente por uno o más átomos seleccionados entre el grupo que consiste en oxígeno, azufre, nitrógeno o fósforo. En determinadas realizaciones, de uno a seis átomos de carbono están sustituidos independientemente por uno o más de oxígeno, azufre, nitrógeno o fósforo. Los grupos heteroalifáticos pueden ser no sustituidos, ramificados o no ramificados, cíclicos o acíclicos, e incluir grupos saturados, insaturados o parcialmente insaturados.

Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "cadena de hidrocarburos saturados, ramificados o lineales, bivalentes C₂₋₅" hace referencia a cadenas de alquileo bivalentes que son lineales o ramificadas como se define en la presente memoria.

El término "alquileo" se refiere a grupos alquilo bivalentes. Una "cadena de alquileo" es un grupo de polimetileno, es decir, $-(CH_2)_n-$, en el que n es un número entero positivo, preferentemente de 1 a 5, de 1 a 4, de 1 a 3, de 1 a 2 o de 2 a 3. Una cadena de alquileo sustituida es un grupo de polimetileno en el que uno o más átomos de hidrógeno de metileno están sustituidos por un sustituyente. Los sustituyentes apropiados incluyen los descritos a continuación para un grupo alifático sustituido.

Los términos "heteroarilo" y "heterar-", usados solos o como parte de un resto más grande, por ejemplo, "heteroaralquilo" o "heteroaralcoxi", hacen referencia a grupos que tienen de 5 a 14 átomos de anillo, preferentemente 5, 6, o 9 átomos de anillo; que tienen 6, 10 o 14 electrones π (pi) compartidos en una matriz cíclica; y que tienen, además de los átomos de carbono, de uno a cinco heteroátomos. El término "heteroátomo" hace referencia a nitrógeno, oxígeno, o azufre, e incluye cualquier forma oxidada de nitrógeno o azufre, y cualquier forma cuaternizada de un nitrógeno básico. Los grupos heteroarilo incluyen, sin limitación, tienilo, furanilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, triazolilo, tetrazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, tiadiazolilo, piridilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, indolizínilo, purínilo, naftiridinilo, benzofuranilo y pteridinilo. Los términos "heteroarilo" y "hetero-", tal y como se usan en la presente memoria, también incluyen grupos en los cuales un anillo heteroaromático está condensado a uno o más anillos de arilo, cicloalifático o heterociclilo, donde el radical o punto de unión está sobre el anillo heteroaromático. Los ejemplos no limitantes incluyen indolilo, isoindolilo, benzotienilo, benzofuranilo, dibenzofuranilo, indazolilo, benciimidazolilo, benzotiazolilo, quinolilo, isoquinolilo, ciannolilo, ftalazinilo, quinazolinilo, quinoxalinilo, 4H-quinolizínilo, carbazolilo, acridínilo, fenazinilo, fenotiazínilo, fenoxiazínilo, tetrahidroquinolínilo, tetrahidroisoquinolínilo y pirido[2,3-b]-1,4-oxazin-3(4H)-ona. Un grupo heteroarilo puede ser mono- o biccíclico. El término "heteroarilo" se puede usar de manera intercambiable con expresiones "anillo heteroarilo", "grupo heteroarilo" o "heteroaromático", cualquiera de las cuales incluye anillos que están opcionalmente sustituidos. El término "heteroalquilo" se refiere a un grupo alquilo sustituido por un heteroarilo, en el que las partes de alquilo y heteroarilo están independiente y opcionalmente sustituidas. En determinadas realizaciones, la expresión "heteroarilo de 5 a 10 miembros" se refiere a un anillo heteroarilo de 5 a 6 miembros que tiene de 1 a 3 heteroátomos independientemente seleccionados entre nitrógeno, oxígeno, o azufre, o un anillo heteroarilo biccíclico de 8 a 10 miembros que tiene de 1 a 4 heteroátomos independientemente seleccionado entre nitrógeno, oxígeno o azufre. En determinadas realizaciones, la expresión "heteroarilo de 5 a 12 miembros" se refiere a un anillo heteroarilo de 5 a 6 miembros que tiene de 1 a 3 heteroátomos independientemente seleccionados entre nitrógeno, oxígeno, o azufre, o un anillo heteroarilo biccíclico de 8 a 12 miembros que tiene de 1 a 4 heteroátomos independientemente seleccionados entre nitrógeno, oxígeno o azufre.

Tal y como se usa en la presente memoria, los términos "heterociclo", "heterociclilo" y las expresiones "radical heterocíclico" y "anillo heterocíclico" se usan de manera intercambiable y hacen referencia a un resto heterocíclico o policíclico de 7-14 miembros o monocíclicos de 5 a 7 miembros, que está bien saturado o bien parcialmente insaturado, y que tiene, además de átomos de carbono, uno o más, preferentemente de uno a cuatro, heteroátomos, como se ha definido con anterioridad. Cuando se usa en referencia a un átomo de anillo de un heterociclo, el término "nitrógeno" incluye un nitrógeno sustituido. A modo de ejemplo, en un anillo saturado o parcialmente insaturado que tiene 0-3 heteroátomos seleccionados entre oxígeno, azufre o nitrógeno, el nitrógeno puede ser un N (como en 3,4-dihidro-2H-pirrolilo), NH (como en pirrolidinilo) o ^+NR (como en pirrolidinilo N-sustituido). En algunas realizaciones, la expresión "carbociclo de 3 a 7 miembros" hace referencia a un anillo heterocíclico monocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 7 miembros que tiene de 1 a 2 heteroátomos independientemente seleccionado entre nitrógeno, oxígeno o azufre. En algunas realizaciones, la expresión "heterociclo de 3 a 8

miembros" hace referencia a un anillo carbocíclico, heterocíclico, monocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros que tiene de 1 a 2 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno o azufre. En algunas realizaciones, la expresión "heterocíclico de 3 a 12 miembros" hace referencia a un anillo heterocíclico, monocíclico, saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros, que tiene 1 o 2 heteroátomos independientemente seleccionados entre nitrógeno, oxígeno o azufre o un anillo heterocíclico policíclico saturado o parcialmente insaturado de 7 a 12 miembros que tiene 1-3 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno y azufre. En algunas realizaciones, la expresión "heterociclo de 3 a 14 miembros" se refiere a un anillo heterocíclico, monocíclico, saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros, que tiene de 1 a 2 heteroátomos independientemente seleccionados entre nitrógeno, oxígeno o azufre, o un anillo heterocíclico policíclico saturado o parcialmente insaturado de 7 a 14 miembros que tiene 1-3 heteroátomos independientemente seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre.

Un anillo heterocíclico puede estar unido a su grupo colgante en cualquier heteroátomo o átomo de carbono que tenga como resultado una estructura estable y cualquiera de los átomos de anillo puede estar sustituido. Los ejemplos de radicales heterocíclicos saturados o parcialmente insaturados incluyen, sin limitación, tetrahidrofurano, tetrahidrotienilo, pirrolidinilo, pirrolidonilo, piperidinilo, pirrolinilo, tetrahidroquinolinilo, tetrahidroisoquinolinilo, decahidroquinolinilo, oxazolidinilo, piperazinilo, dioxanilo, dioxolanilo, diazepinilo, oxazepinilo, tiazepinilo, morfolinilo y quinuclidinilo. Los términos "heterociclo", "heterociclilo" y las expresiones "anillo heterociclilo", "grupo heterocíclico", "resto heterocíclico" y "radical heterocíclico" se usan de manera intercambiable en la presente memoria, y también incluyen grupos en los que el anillo heterociclilo está condensado a uno o más anillos de arilo, heteroarilo o cicloalifático, tales como indolinilo, 3H-indolilo, cromanilo, fenantridinilo o tetrahidroquinolinilo, donde el radical o punto de unión está sobre el anillo heterociclilo. Un grupo heterociclilo puede ser mono- o bicíclico. El término "heterocicloalquilo" se refiere a un grupo alquilo sustituido por un heterociclilo, en el que las partes de alquilo y heterociclilo están independiente y opcionalmente sustituidas.

Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "parcialmente insaturado" hace referencia a un resto de anillo que incluye al menos un enlace doble o triple. Se pretende que la expresión "parcialmente insaturado" englobe anillos que tienen sitios múltiples de insaturación, pero no se pretende que incluya restos arilo o heteroarilo, como se define en la presente memoria.

Tal y como se describe en la presente memoria, los compuestos de la invención pueden contener restos "opcionalmente sustituidos". En general, el término "sustituido", tanto si va precedido por el término "opcionalmente" como si no, significa que uno o más hidrógenos del resto designado están sustituidos por un sustituyente apropiado. A menos que se indique lo contrario, un grupo "opcionalmente sustituido" puede tener un sustituyente apropiado en cada posición apta para sustitución del grupo, y cuando más de una posición en cualquier estructura concreta puede estar sustituida por más de un sustituyente seleccionado entre un grupo específico, el sustituyente puede ser bien igual o bien diferente en cada posición. Preferentemente, las combinaciones de sustituyentes previstas por la presente invención son aquellas que tienen como resultado la formación de compuestos estables o químicamente viables. El término "estable", tal y como se usa en la presente memoria, hace referencia a compuestos que no se ven sustancialmente alterados cuando se someten a condiciones que permitan su producción, detección y, en determinadas realizaciones, su recuperación, purificación y uso para uno o más fines divulgados en la presente memoria.

Los sustituyentes monovalentes apropiados sobre un átomo de carbono apto para sustitución de un grupo "opcionalmente sustituido" son independientemente halógeno; $-(CH_2)_{0-4}R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}OR^\circ$; $-O-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}CH(OR^\circ)_2$; $-(CH_2)_{0-4}SR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}Ph$, que puede estar sustituido con R° ; $-(CH_2)_{0-4}O(CH_2)_{0-1}Ph$ que puede estar sustituido con R° ; $-CH=CHPh$, que puede estar sustituido con R° ; $-NO_2$; $-CN$; $-N_3$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)_2$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)R^\circ$; $-N(R^\circ)C(S)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)NR^\circ_2$; $-N(R^\circ)C(S)NR^\circ_2$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)OR^\circ$; $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)R^\circ$; $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)NR^\circ_2$; $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)OR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)R^\circ$; $-C(S)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R^\circ)_2$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)SR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)OSiR^\circ_3$; $-(CH_2)_{0-4}OC(O)R^\circ$; $-OC(O)(CH_2)_{0-4}SR^\circ$; $-SC(S)SR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}SC(O)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)NR^\circ_2$; $-C(S)NR^\circ_2$; $-C(S)SR^\circ$; $-SC(S)SR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}OC(O)NR^\circ_2$; $-C(O)N(OR^\circ)R^\circ$; $-C(O)C(O)R^\circ$; $-C(O)CH_2C(O)R^\circ$; $-C(NOR^\circ)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}SSR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2OR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}OS(O)R^\circ$; $-S(O)_2NR^\circ_2$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)R^\circ$; $-N(R^\circ)S(O)_2NR^\circ_2$; $-N(R^\circ)S(O)_2R^\circ$; $-N(OR^\circ)R^\circ$; $-C(NH)NR^\circ_2$; $-P(O)_2R^\circ$; $-P(O)R^\circ_2$; $-OP(O)R^\circ_2$; $-OP(O)(OR^\circ)_2$; SiR°_3 ; $-(alquileo C_{1-4} lineal o ramificado)O-N(R^\circ)_2$; o $-(alquileo C_{1-4} lineal o ramificado)C(O)O-N(R^\circ)_2$, en el que cada R° puede estar sustituido como se define a continuación y es independientemente C_{1-8} alifático, $-CH_2Ph$, $-O(CH_2)_{0-1}Ph$, o un anillo arilo o de 5-6 miembros saturado, parcialmente saturado que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados entre nitrógeno, oxígeno o azufre, a pesar de la definición anterior, dos apariciones independientes de R° , tomadas de forma conjunta con su(s) átomo(s) participante(s), a partir de un anillo de arilo mono o policíclico, saturado o parcialmente insaturado de 3-12 miembros que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados entre nitrógeno, oxígeno o azufre, que puede estar sustituido como se define a continuación.

Los sustituyentes monovalente apropiados de R° (o el anillo formado tomando dos apariciones independientes de R° junto con sus átomos participantes), son independientemente halógeno, $-(CH_2)_{0-2}R^\bullet$, $-(haloR^\bullet)$, $-(CH_2)_{0-2}OH$, $-(CH_2)_{0-2}OR^\bullet$, $-(CH_2)_{0-2}CH(OR^\bullet)_2$; $-O(haloR^\bullet)$, $-CN$, $-N_3$, $-(CH_2)_{0-2}C(O)R^\bullet$, $-(CH_2)_{0-2}C(O)OH$, $-(CH_2)_{0-2}C(O)OR^\bullet$, $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R^\circ)_2$; $-(CH_2)_{0-2}SR^\bullet$, $-(CH_2)_{0-2}SH$, $-(CH_2)_{0-2}NH_2$, $-(CH_2)_{0-2}NHR^\bullet$, $-(CH_2)_{0-2}NR^\bullet_2$, $-NO_2$, $-SiR^\bullet_3$, $-OSiR^\bullet_3$, $-C(O)SR^\bullet$; $-(ALQUILENO C_{1-4} lineal o ramificado)C(O)OR^\bullet$, o $-SSR^\bullet$ en el que cada $R^\bullet$ no está sustituido o cuando está precedido

por "halo" está sustituido únicamente con uno o más halógenos, y está independientemente seleccionado entre C₁₋₄ alifático, -CH₂Ph, -O(CH₂)₀₋₁Ph, o un anillo arilo saturado, parcialmente insaturado, de 5-6 miembros, o anillo arilo que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados entre nitrógeno, oxígeno y azufre. Los sustituyentes divalentes apropiados sobre un carbono saturado de R° incluyen =O y =S.

- 5 Los sustituyentes divalentes apropiados sobre el átomo de carbono de un grupo "opcionalmente sustituido" incluyen los siguientes: =O, =S, =NNR*₂, =NNHC(O)R*, =NNHC(O)OR*, =NNHS(O)₂R*, =NR*, =NOR*, -O(C(R*₂))₂₋₃O-, o -S(C(R*₂))₂₋₃S-, en las que cada aparición independiente de R está seleccionada entre hidrógeno, C₁₋₆ alifático que puede estar sustituido como se ha definido anteriormente, o anillo de 5-6 miembros, parcialmente insaturado o arilo que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados entre nitrógeno, oxígeno o azufre. Los sustituyentes divalentes apropiados que están ligados a carbonos vecinales aptos para sustitución de un grupo "opcionalmente sustituido" incluyen: -O(CR*₂)₂₋₃O-, en el que cada aparición independiente de R está seleccionada entre hidrógeno, C₁₋₆ alifático que puede estar sustituido como se ha definido anteriormente, o un anillo de 5-6 miembros saturado, parcialmente insaturado o arilo que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados entre nitrógeno, oxígeno o azufre.
- 10
- 15 Los sustituyentes apropiados sobre el grupo alifático incluyen halógeno, -R*, -(haloR*), -OH, -OR*, -O(haloR*), -CN, -C(O)OH, -C(O)OR*, -NH₂, -NHR*, -NR*₂, o -NO₂, en el que cada R* no está sustituido o cuando va precedido por "halo" está sustituido únicamente con uno o más halógenos, y es independientemente C₁₋₄ alifático, -CH₂Ph, -O(CH₂)₀₋₁Ph, o un anillo de 5-6 miembros saturado, parcialmente insaturado o arilo que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados entre nitrógeno, oxígeno o azufre.

- 20 Los sustituyentes apropiados sobre un nitrógeno apto para sustitución de un grupo "opcionalmente sustituido" incluyen -R[†], -NR[†]₂, -C(O)R[†], -C(O)OR[†], -C(O)C(O)R[†], -C(O)CH₂C(O)R[†], -S(O)₂R[†], -S(O)₂NR[†]₂, -C(S)NR[†]₂, -C(NH)NR[†]₂, o -N(R[†])S(O)₂R[†]; en el que cada R[†] es independientemente hidrógeno, C₁₋₆ alifático que puede estar sustituido como se define a continuación, -OPh no sustituido, o un anillo de 5-6 miembros no sustituido saturado, parcialmente insaturado o arilo que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados entre nitrógeno, oxígeno, o azufre, o, a pesar de la definición anterior, dos apariciones independientes de R[†], tomadas de manera conjunta con el(los) átomo(s) participante(s) forman un anillo de 3-12 miembros saturado, parcialmente insaturado, o aril mono- o bicíclico que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados entre nitrógeno, oxígeno o azufre.
- 25

- 30 Los sustituyentes apropiados sobre el grupo alifático de R' son independientemente halógeno, -R*, -(haloR*), -OH, -OR*, -O(haloR*), -CN, -C(O)OH, -C(O)OR*, -NH₂, -NHR*, -NR*₂, o -NO₂, en el que cada R* no está sustituido o cuando va precedido por "halo" está sustituido únicamente con uno o más halógenos, y es independientemente C₁₋₄ alifático, -CH₂Ph, -O(CH₂)₀₋₁Ph, o un anillo de 5-6 miembros saturado, parcialmente insaturado que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados entre nitrógeno, oxígeno o azufre.

- 35 Cuando se describen los sustituyentes en la presente memoria, en ocasiones se usa el término "radical" o la expresión "radical opcionalmente sustituido". En el presente contexto, "radical" significa un resto sobre un grupo funcional que tiene una posición disponible para la unión a la estructura sobre la cual se une el sustituyente. En general, el punto de unión portaría un átomo de hidrógeno si el sustituyente fuera una molécula neutra independiente en lugar de un sustituyente. El término "radical" o la expresión "radical opcionalmente sustituido" en el presente contexto son, de este modo, intercambiables con "grupo" o "grupo opcionalmente sustituido".

- 40 Tal y como se usa en la presente memoria, el término "catalizador" hace referencia a una sustancia cuya presencia aumenta la velocidad y/o alcance de una reacción química, al tiempo que no se consume o experimenta un cambio químico permanente por sí misma. Se comprende que el término catalizador, tal y como se usa en la presente memoria, engloba también sustancia que, además de una reacción química, experimenta una transformación para convertirse en una especie catalítica activa, comprendiéndose generalmente en la técnica que la estructura que precisa de las especies catalíticas no siempre se conoce con certeza y que muchas sustancias son denominadas catalizadores, de hecho, precatalizadores.
- 45

- 50 Tal y como se usa en la presente memoria, el término "Tg" hace referencia a la temperatura de transición vítrea de un polímero. Esto se define como la temperatura a la cual los dominios amorfos del polímero adoptan la fragilidad, tenacidad y rigidez características del estado vítreo. Para los polímeros, esta temperatura se determina típicamente llevando a cabo calorimetría de barrido diferencial (DSC) usando métodos bien conocidos en la técnica.

- La expresión "propiedades mejoradas" tal y como se usa en la presente memoria hace referencia al valor numérico de la propiedad concreta (en unidades apropiadas como se describe en la presente memoria) del polímero y/o la composición de la presente invención es > + 8 % del valor numérico del polímero de referencia conocido y/o la composición descrita en la presente memoria, más preferentemente > + 10 %, incluso más preferentemente > + 12 %, lo más preferentemente > + 15 %.
- 55

La expresión "propiedades comparables" tal y como se usa en la presente memoria hace referencia al valor numérico de la propiedad concreta (en unidades apropiadas como se describe en la presente memoria) del polímero y/o la composición de la presente invención está dentro de +/- 6 % del valor numérico del polímero de referencia

conocido y/o la composición descrita en la presente memoria, más preferentemente +/- 5 %, lo más preferentemente +/- 4 %.

Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "resina de aglutinante" hace referencia al componente polimérico o resinoso que combinado con un agente de reticulación forma el componente de aglutinante de las composiciones de la invención.

Descripción Detallada de Ciertas Realizaciones

Composiciones Poliméricas

La presente invención proporciona composiciones de poli(poliol de carbonato) de acuerdo con las reivindicaciones 1-8. Las composiciones de poli(poliol de carbonato) proporcionadas por medio de la presente invención exhiben un rendimiento mejorado en aplicaciones de revestimiento que incluyen mayor dureza, flexibilidad, resistencia a la corrosión, durabilidad en exteriores y combinaciones de las mismas. En particular, los revestimientos curados que usan las composiciones de policarbonato exhiben una gama de propiedades protectoras que incluyen una o más de excelente dureza, flexibilidad, aptitud de procesamiento, resistencia frente a disolventes, decoloración, corrosión o captación de suciedad, estabilidad hidrolítica frente a la humedad o esterilización y estabilidad en exteriores.

De acuerdo con la reivindicación 1, la presente invención proporciona composiciones de poli(poliol de carbonato de propileno) (PPC) caracterizadas por que la composición tiene:

- i. una temperatura de transición vítrea (Tg) de -20 °C a 60 °C;
- ii. un índice de polidispersidad (PDI) menor que 2; y
- iii. un Mn menor que 15 kDa, como se define de forma adicional en la reivindicación 1

En algunas realizaciones, la composición de poliol PPC tiene una Tg de -20 °C a 50 °C, o de 0 °C a 30 °C. En algunas realizaciones la composición de poliol de PPC tiene una Tg de -20 °C a 30 °C. En algunas realizaciones una composición de poliol de policarbonato tiene una Tg de 0 °C a 50 °C o de 10 °C a 40 °C. En algunas realizaciones, una composición de poliol de PPC tiene una Tg de -15 °C a 30 °C. En algunas realizaciones, una composición de poliol de PPC tiene una Tg de -20 °C a 25 °C. En algunas realizaciones, una composición de poliol de PPC tiene una Tg de -15 °C a 30 °C. En algunas realizaciones, una composición de poliol de PPC tiene una Tg de -10 °C a 30 °C. En algunas realizaciones, una composición de poliol de PPC tiene una Tg de -10 °C a 20 °C. En algunas realizaciones, una composición de poliol de PPC tiene una Tg de -5 °C a 25 °C. En algunas realizaciones, una composición de poliol de PPC tiene una Tg de 5 °C a 15 °C.

En algunas realizaciones, una composición de poliol de PPC tiene un PDI menor que 1,8. En algunas realizaciones, una composición de poliol de PPC tiene un PDI menor que 1,7. En algunas realizaciones, una composición de poliol de PPC tiene un PDI menor que 1,6. En algunas realizaciones, una composición de poliol de PPC tiene un PDI menor que 1,5. En algunas realizaciones, una composición de poliol de PPC tiene un PDI menor que 1,4. En algunas realizaciones, una composición de poliol de PPC tiene un PDI menor que 1,3. En algunas realizaciones, una composición de poliol de PPC tiene un PDI menor que 1,2. En algunas realizaciones, una composición de poliol de PPC tiene un PDI menor que 1,1. En algunas realizaciones, una composición de poliol de PPC tiene un PDI menor que 1,05. En algunas realizaciones, una composición de poliol de PPC tiene un PDI de aproximadamente 1,0.

En determinadas realizaciones, una composición de poliol de PPC tiene un Mn menor que 15 kDa. En determinadas realizaciones, una composición de poliol PPC tiene un Mn menor que 10 kDa. En algunas realizaciones, una composición de poliol de PPC tiene un Mn menor que 5 kDa. En algunas realizaciones, una composición de poliol de PPC tiene un Mn menor que 3 kDa. En determinadas realizaciones, una composición de poliol de PPC tiene un Mn de 4 kDa. En algunas realizaciones, una composición de poliol de PPC tiene un Mn menor que 6 kDa. En algunas realizaciones, una composición de poliol de PPC tiene un Mn dentro del intervalo de 2,5 kDa a 10 kDa. En algunas realizaciones, una composición de poliol de PPC tiene un Mn dentro del intervalo de 2,5 kDa a 6 kDa. En algunas realizaciones, una composición de poliol de PPC tiene un Mn dentro del intervalo de 2,5 kDa a 4 kDa.

En determinadas realizaciones, una composición de poliol de PPC tiene un peso molecular promedio expresado en peso (Mw) menor o igual que 100 kilodalton. En determinadas realizaciones, una composición de poliol de PPC tiene un peso molecular promedio expresado en peso (Mw) menor o igual que 50 kilodalton. En algunas realizaciones, una composición de poliol de PPC tiene un Mw de 500 a 50.000 dalton. En algunas realizaciones, una composición de poliol de PPC tiene un Mw de 500 a 25.000 dalton. Cuando la composición de poliol de PPC se aplica a superficies metálicas (por ejemplo, latas o bobinas) entonces en ciertas realizaciones, el poliol de PPC tiene un Mw de 2000 a 10000 dalton. Cuando la composición de poliol de PPC se usa en un sistema de 2C entonces en algunas realizaciones, el polímero Mw es de 1000 a 5000 dalton.

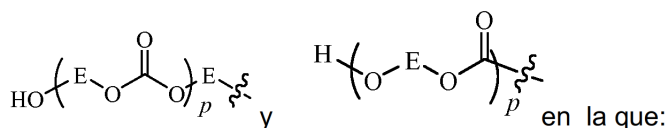
En determinadas realizaciones, una composición de poliol de PPC tiene un Mn menor que 100 kilodalton. En algunas realizaciones, una composición de poliol de PPC tiene un Mn menor o igual que 50 kilodalton. En algunas realizaciones, una composición de poliol de PPC tiene un Mn de 500 a 50.000 dalton. En algunas realizaciones, una

composición de poliol de PPC tiene un Mn de 500 a 25.000 dalton. Cuando la composición de poliol de PPC se aplica a superficies metálicas (por ejemplo, latas o bobinas) entonces en ciertas realizaciones, el poliol de PPC tiene un Mn de 2000 a 10000 dalton. Cuando la composición de poliol de PPC se usa en un sistema de 2C entonces en algunas realizaciones, el polímero Mn es de 1000 a 5000 dalton.

- 5 En algunas realizaciones, la composición de poliol de PPC tiene un Tg de -15 °C a 30 °C, un PDI menor que 1,2, y un Mn menor que 15 kDa. En algunas realizaciones, la composición de poliol de PPC tiene una Tg de -10 °C a 30 °C, un PDI menor que 1,1, y un Mn menor que 15 kDa. En algunas realizaciones, la composición de poliol de PPC tiene una Tg de -10 °C a 30 °C, un PDI menor que 1,1, y un Mn menor que 10 kDa. En algunas realizaciones, la composición de poliol de PPC tiene una Tg de -10 °C a 30 °C, un PDI menor que 1,1, y un Mn menor que 5 kDa. En algunas realizaciones, la composición de poliol de PPC tiene un Tg de -10 °C a 30 °C, un PDI menor que 1,1, y un Mn menor que 3 kDa.

De acuerdo con la reivindicación 1, las composiciones de poliol de PPC proporcionadas comprenden cadenas poliméricas P¹ que tienen la fórmula T-Y-A-(Y-T), en la que:

- 15 cada T es una cadena de policarbonato que tiene una fórmula independientemente seleccionada entre el grupo que consiste en:



E es una unidad C₃ procedente de óxido de propileno;

p varía de 5 a 75;

cada grupo Y comprende una o múltiples unidades de repetición de etilen glicol.,

- 20 -A- es un resto multivalente; y

n es de 2 a 10 inclusive; y

el resto -Y-A-(Y-) de las cadenas poliméricas P¹ procede de un poliol que tiene dos, tres, cuatro, cinco o seis grupos hidroxilo.

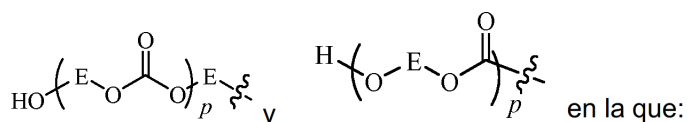
- 25 En determinadas realizaciones, E es -CH(CH₃)CH₂-. En determinadas realizaciones, E es -CH₂CH(CH₃)-. La orientación regioquímica de las unidades E se ve reflejada por la relación de cabeza con respecto a cola del policarbonato, como se describe a continuación con más detalle.

En algunas realizaciones, p es de 5 a 25. En algunas realizaciones, p es de 5 a 50. En algunas realizaciones, p es de 5 a 30. En algunas realizaciones, p es de 5 a 20. En algunas realizaciones, p es de 20 a 75.

- 30 De acuerdo con la invención, -A es un resto multivalente. En algunas realizaciones, -A- es un resto alifático C₁₋₁₀, lineal o ramificado, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, -A- es un resto alifático C₁₋₁₀ multivalente sustituido con dos o más grupos seleccionados entre el grupo que consiste en -O-, -NR^y-, -S-, y -C(O)-, en el que R^y es como se describe en la presente memoria. En algunas realizaciones, -A- es un resto alifático C₁₋₁₀ multivalente sustituido con tres o más grupos seleccionados entre el grupo que consiste en -O-, -NR^y-, -S- y -C(O)-, en el que R^y es como se ha descrito anteriormente. En algunas realizaciones, -A- es un resto multivalente lineal o ramificado, saturado o insaturado, opcionalmente sustituido con un peso molecular Mn entre 500 y 3000 Dalton. En algunas realizaciones, A es un alquilen C₁₋₁₀ diol. En algunas realizaciones, A es dipropilen glicol, butano diol, hexano diol, propilen glicol, 3-metiln propano (TMP), penta eritritol o dipenta eritritol. En algunas realizaciones, A es un poliéster.

- 40 De acuerdo con la invención, n es 2. En algunas realizaciones, n es 3. En algunas realizaciones, n es 4. En algunas realizaciones, n es 5. En algunas realizaciones, n es 6. En algunas realizaciones, n es 7. En algunas realizaciones, n es 8. En algunas realizaciones, n es 9. En algunas realizaciones, n es 10.

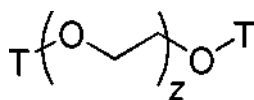
En determinadas realizaciones, las composiciones proporcionadas de poliol de PPC comprenden cadenas poliméricas indicadas con P¹ que tienen la fórmula T-Y_x-A-(Y_x-T)_n, en la que: cada -T es una cadena de policarbonato que tiene una fórmula independientemente seleccionada entre el grupo que consiste en:



E es una unidad C₃ procedente de un óxido de propileno, *p* varía de 5 a 75; cada grupo Y es independientemente un grupo funcional capaz de iniciar el crecimiento de cadena de copolímero de epóxido de CO₂; -A- es un enlace covalente, un heteroátomo o un resto multivalente; *x* es de 0 a 10; *y* *n* es de 1 a 10 inclusive.

En determinadas realizaciones, cada grupo Y es o comprende uno o más grupos alquilenoxi C₁₋₄ divalentes. En determinadas realizaciones, cada grupo Y es o comprende una o más unidades de repetición de etilen glicol o propilen glicol.

En algunas realizaciones, las cadenas poliméricas P¹ tienen la fórmula:



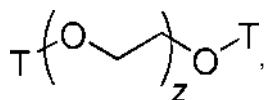
en la que z es de 1 a 10 inclusive

En determinadas realizaciones, z es de 2 a 10 inclusive. En algunas realizaciones, z es 2.

10 En determinadas realizaciones, z es, en promedio en la composición, aproximadamente 2. En determinadas realizaciones, z es 3. En determinadas realizaciones, z es, en promedio en la composición, aproximadamente 3. En determinadas realizaciones, z es 4. En determinadas realizaciones, z es, en promedio en la composición, aproximadamente 4. En determinadas realizaciones, z es de 5 a 10 inclusive.

En determinadas realizaciones, el grupo Y se define por medio del peso molecular promedio expresado en número (Mn) de un agente de transferencia de cadena no ligado, como se describe a continuación. En determinadas realizaciones, las composiciones que comprenden cadenas poliméricas P¹ contienen una mezcla de cadenas donde los valores de z de las cadenas individuales varían. En algunas realizaciones, z es, en promedio en la composición, de 2 a 10. En algunas realizaciones, z es, en promedio en la composición, aproximadamente 2. En algunas realizaciones, z es, en promedio en la composición, aproximadamente 3. En algunas realizaciones, z es, en promedio en la composición, aproximadamente 4.

En algunas realizaciones, las cadenas poliméricas P¹ tienen la fórmula:

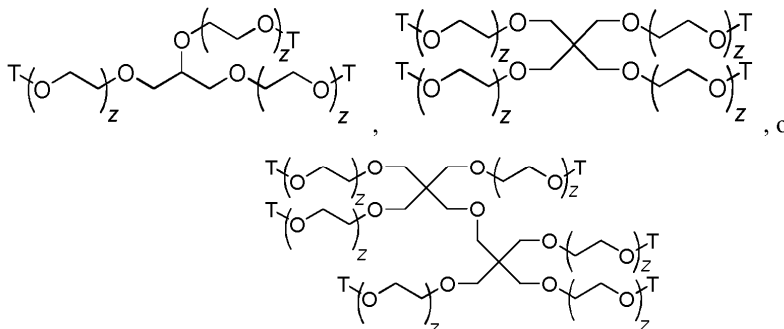


25 en la que las unidades de repetición de etilen glicol corresponden a PEG 400.

En algunas realizaciones, n es de 2 a 10, inclusive, y -A- es un resto multivalente. En algunas realizaciones, n es de 2 a 6, inclusive, y -A- es un resto multivalente. En algunas realizaciones, n es de 2 a 4, inclusive, y -A- es un resto multivalente.

De acuerdo con la invención, el resto -Y-A-(Y-) de las cadenas poliméricas P¹ procede de un poliol que tiene dos, tres, cuatro, cinco o seis grupos hidroxilo. En determinadas realizaciones, el resto -Y-A-(Y-) de las cadenas poliméricas P¹ procede de un poliol que tiene dos, tres, cuatro, cinco o seis grupos hidroxilo, y cada grupo Y comprende una o más unidades de repetición de etilen glicol. En determinadas realizaciones, el resto -Y_x-A-(Y_x)_n de las cadenas poliméricas P¹ procede de un poliol que tiene dos, tres, cuatro, cinco o seis grupos hidroxilo.

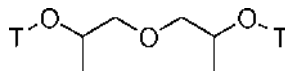
En algunas realizaciones, las cadenas poliméricas P¹ tienen la fórmula:



en la que z es, independientemente de cada aparición, de 1 a 10 inclusive.

Sin pretender quedar ligado a teoría particular alguna, parece que cuando n es 3 o más, la presencia de una unidad de repetición de etilen glicol o propilen glicol es útil para reducir la aglomeración estérica. Los poli(polioles de carbonato) que comprenden dichos grupos Y etoxilados o propoxilados son altamente compatibles con químicas de reticulación y procedimientos que usan poli(resinas de carbonato).

En determinadas realizaciones, cada grupo Y comprende una o más unidades de repetición de propilen glicol. En determinadas realizaciones, cada grupo Y comprende una unidad de repetición de propilen glicol. En determinadas realizaciones, las cadenas poliméricas P¹ tienen la fórmula:



En algunas realizaciones, la presente invención engloba copolímeros de óxido de propileno y CO₂ con un peso molecular promedio expresado en número (Mn) entre 400 g/mol y 15.000 g/mol, caracterizado porque las cadenas poliméricas tienen un contenido de carbonato > 90 % y al menos un 95 % de los grupos terminales son grupos hidroxilo.

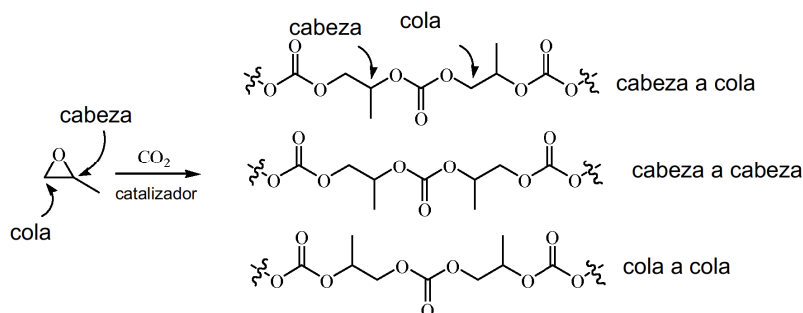
En algunas realizaciones, la presente invención engloba composiciones de poliol que comprenden copolímeros de óxido de propileno-CO₂ como componente adicional al poliol, donde el copolímero tiene un peso molecular promedio expresado en número (Mn) entre 400 g/mol y 15.000 g/mol, caracterizado por que las cadenas poliméricas del copolímero tienen un contenido de carbonato > 90 %, y grupos terminales reactivos con los grupos hidroxilo. En algunas realizaciones, dichos grupos terminales reactivos OH están seleccionados entre grupos amida y/o grupos carboxi. En algunas realizaciones, dichos grupos terminales reactivos OH son grupos carboxi. En determinadas realizaciones, los grupos terminales reactivos OH comprenden menos de un 50 % o menos de un 30 % de los grupos terminales totales.

De acuerdo con la invención, al menos un 95 % de los enlaces son enlaces de carbonato. En determinadas realizaciones, al menos un 97% de los enlaces son enlaces de carbonato. En algunas realizaciones, más de un 98 % de los enlaces son enlaces de carbonato en algunas realizaciones al menos un 99 % de los enlaces son enlaces de carbonato. En algunas realizaciones, esencialmente todos los enlaces son enlaces de carbonato (es decir, existen esencialmente solo enlaces de carbonato detectables por medio de los métodos típicos tales como espectroscopía de RMN ¹H o ¹³C).

En determinadas realizaciones, el contenido de enlace de éter de las cadenas de policarbonato de la presente invención es menor de un 10 %. En algunas realizaciones, menos de un 8% de los enlaces son enlaces de éter. En determinadas realizaciones, menos de un 5% de los enlaces son enlaces de éter. En determinadas realizaciones, no más de un 3 % de los enlaces son enlaces de éter. En algunas realizaciones, menos de un 2 % de los enlaces son enlaces de éter y en algunas realizaciones, menos de un 1 % de los enlaces son enlaces de éter. En algunas realizaciones, esencialmente ninguno de los enlaces es enlace de éter (es decir, no existen esencialmente enlaces de éter detectables por medio de los métodos típicos tales como espectroscopía de RMN ¹H o ¹³C).

En determinadas realizaciones, las cadenas poliméricas pueden contener iniciadores de polimerización intercalados o pueden ser un copolímero de bloques con un segmento que no sea de policarbonato. En determinados ejemplos de estas realizaciones, el contenido total de carbonato de la cadena polimérica puede ser menor que las limitaciones descritas anteriormente de contenido de carbonato comentado. En estos casos, el contenido de carbonato se refiere únicamente a las partes copoliméricas de CO₂ de epóxido de la composición polimérica. En otras palabras, una composición de la presente invención puede contener un resto de poliéster, poliéter o poliéter-policarbonato, intercalado dentro o añadido al componente de poliol (tal como una parte de poliéter de un grupo -Y-). En algunas realizaciones, los enlaces que no son de carbonato en dichos restos no se incluyen en las limitaciones de enlace de carbonato y éter descritas con anterioridad.

En determinadas realizaciones, el óxido de propileno se puede incorporar en la cadena polimérica en crecimiento con diferentes orientaciones. La regioquímica del encadenamiento de los monómeros adyacentes en dichos casos se caracteriza por la relación de cabeza a cola de la composición. Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "cabeza a cola" se refiere a la regioquímica del encadenamiento de un epóxido sustituido en la cadena polimérica como se muestra en la figura siguiente para óxido de propileno:

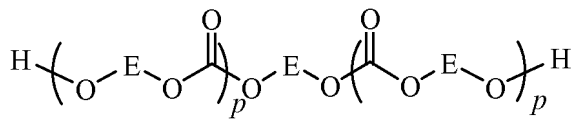


En determinadas realizaciones, una composición de poli(poliol de carbonato) proporcionada se caracteriza por que, en promedio, más de un 80 % de los enlaces entre unidades monoméricas de epóxido adyacentes son enlaces de cabeza a cola. En determinadas realizaciones, en promedio, más de un 85 % de los enlaces entre unidades monoméricas de epóxido adyacentes son enlaces de cabeza a cola. En determinadas realizaciones, en promedio, no más de un 90 % de los enlaces entre unidades monoméricas de epóxido adyacentes son enlaces de cabeza a cola. En determinadas realizaciones, más de un 95 % de los enlaces entre unidades monoméricas de epóxido adyacentes son enlaces de cabeza a cola. En determinadas realizaciones, más de un 99 % de los enlaces entre unidades monoméricas de epóxido adyacentes son enlaces de cabeza a cola.

En determinadas realizaciones, las composiciones de poli(poliol de carbonato) proporcionadas se caracterizan por que el contenido (en peso) de carbonato de propileno cíclico es menor de aproximadamente un 5 %. En determinadas realizaciones, las composiciones de poli(poliol de carbonato) proporcionadas se caracterizan por que el contenido de carbonato de propileno cíclico es menor de aproximadamente un 3 %. En determinadas realizaciones, las composiciones de poli(poliol de carbonato) proporcionadas se caracterizan por que el contenido de carbonato de propileno cíclico es menor de aproximadamente un 2%. En determinadas realizaciones, las composiciones de poli(poliol de carbonato) proporcionadas se caracterizan por que el contenido de carbonato de propileno cíclico es menor de aproximadamente un 1 %. En determinadas realizaciones, el carbonato cíclico se produce como subproducto en una cantidad menor de aproximadamente un 1 %. En determinadas realizaciones, las composiciones de poli(poliol de carbonato) se caracterizan porque no contienen esencialmente carbonato cíclico (por ejemplo, como resulta detectables por medio de RMN ¹H y/o cromatografía de líquidos (LC)). Se aprecia que las expresiones "carbonato de propileno cíclico" y "carbonato de propileno" se pueden usar de manera intercambiable.

Las composiciones de policarbonato alifático de la presente invención incluyen cadenas poliméricas procedentes de agentes de transferencia de cadena descritos con anterioridad. En determinadas realizaciones, estas cadenas poliméricas vienen indicadas por P¹. En algunas realizaciones, cuando el agente de transferencia de cadena tiene una fórmula Y-A-(Y)_n, como se ha indicado anteriormente, las cadenas poliméricas del tipo P¹ tienen la fórmula T-Y-A-(Y-T)_n, en la que Y, A, y n son como se ha definido anteriormente y cada uno de -T es una cadena de policarbonato alifático unida covalentemente a un grupo Y, en la que -T es como se ha definido con anterioridad.

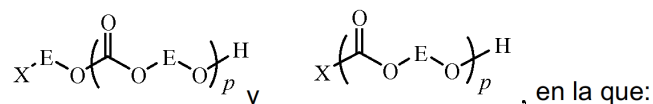
Una categoría adicional de cadenas P¹ puede surgir a partir del agua presente en las mezclas de reacción. En algunas circunstancias, en condiciones de polimerización, el agua produce la apertura de anillo de un epóxido, lo cual conduce a la formación de un glicol que corresponde a uno o más epóxidos presentes en la mezcla de reacción. En determinadas realizaciones, el glicol conduce a la formación de cadenas de tipo P^{1a} que tienen la estructura:



en la que -E- es una unidad C₃ opcionalmente sustituida procedente de óxido de propileno, y p varía de 5 a 75.

En algunas realizaciones, cada una de estas fuentes de las cadenas P¹ puede tener una estructura y las composiciones pueden incluir diversos tipos de cadena de P¹ (por ejemplo, tipo P¹ procedente de un agente de transferencia de cadena, tipo P¹ procedente de un ligando de iniciación polifuncional presente en el catalizador, y tipo P¹ procedente de aniones polifuncionales presentes como co-catalizador). En determinadas realizaciones, el agente de transferencia de cadena, ligando de iniciación y aniones de co-catalizador pueden tener la misma estructura (o ser formas iónicas de la misma estructura). En estos casos, las composiciones poliméricas pueden comprender únicamente un tipo de cadena P¹, o si el agua está presente una mezcla de un tipo individual de cadena P¹ junto con cierta cantidad de P^{1a}. En determinadas realizaciones, se puede usar un glicol que corresponde a un epóxido presente en la mezcla de reacción como agente de transferencia de cadena en cuyo caso, las cadenas poliméricas P¹ que surgen a partir del agente de transferencia de cadena P^{1a} que surge a partir de agua serán indistinguibles. En otras realizaciones, el agua queda rigurosamente excluida de la mezcla de polimerización, en cuyo caso las cadenas de tipo P^{1a} estarán sustancialmente ausentes.

Adicionalmente, en determinadas realizaciones las composiciones poliméricas de la presente invención incluyen cadenas poliméricas de tipo P². Estas cadenas tienen únicamente un grupo terminal OH. Las cadenas de tipo P² pueden surgir a partir de ligandos de iniciación monofuncionales presentes en los complejos metálicos o a partir de aniones monofuncionales presentes en los co-catalizadores iónicos. En determinados casos, dichas cadenas también pueden surgir a partir de fuentes espurias tales como alcoholes o iones de haluro presentes como impurezas en las mezclas de reacción. En determinadas realizaciones, las cadenas de tipo P² tienen una fórmula seleccionada entre el grupo que consiste en:



X es una forma ligada de un anión capaz de iniciar una cadena polimérica;

E es una unidad C₃ opcionalmente sustituida procedente de óxido de propileno; y

p varía de 5 a 75.

En determinadas realizaciones de cadenas poliméricas de tipo P², X comprende un átomo de halógeno, una azida, un grupo éster, un grupo éter, o un grupo de éster sulfónico.

En algunas realizaciones, las composiciones poliméricas de la presente invención se caracterizan por que al menos un 90 % de los extremos de cadena son -OH. En algunas realizaciones, las composiciones poliméricas de la presente invención se caracterizan por que al menos un 95 % de los extremos de cadena son -OH. En algunas realizaciones, las composiciones poliméricas de la presente invención se caracterizan por que al menos un 97 % de los extremos de cadena son -OH. En algunas realizaciones, las composiciones poliméricas de la presente invención se caracterizan por que al menos un 98 % de los extremos de cadena son -OH. En algunas realizaciones, las composiciones poliméricas de la presente invención se caracterizan por que al menos un 99 % de los extremos de cadena son -OH. En algunas realizaciones, las composiciones poliméricas de la presente invención se caracterizan por que tienen de 2 a 10 o de 2 a 6 moles de grupos hidroxilo funcionales por mol de polímero.

En algunas realizaciones, las composiciones poliméricas de la presente invención tienen una concentración de hidróxido (también indicado por [OH]) mayor o igual que un 99 % del máximo estequiométrico teórico.

En algunas realizaciones, las composiciones poliméricas de la presente invención tienen una concentración de grupos hidroxilo libres (es decir, que no han reaccionado) de > 99,5 % de la cantidad total de grupos hidroxilo del polímero. En algunas realizaciones, las composiciones poliméricas de la presente invención tienen una concentración de grupos hidroxilo libres (es decir, que no han reaccionado) de > 99,7% de la cantidad total de grupos hidroxilo del polímero. En algunas realizaciones, las composiciones poliméricas de la presente invención tienen una concentración de grupos hidroxilo libres (es decir, que no han reaccionado) de un 100 % de la cantidad total de grupos hidroxilo del polímero.

En algunas realizaciones, los polímeros tienen un número de hidroxilo de al menos 10 mg de KOH/g. Cuando se usan los polímeros de la presente invención en composiciones apropiadas para aplicación a superficie metálicas (tales como latas metálicas o bobinas) entonces en algunas realizaciones los polímeros pueden tener un número de hidroxilo de 30 a 50 mg de KOH/g. Cuando se usan los polímeros de la presente invención en composiciones apropiadas para una aplicación usada en hornos (tales como revestimientos, muebles metálicos, OEM de automoción) entonces en algunas realizaciones los polímeros pueden tener un número de hidroxilo de al menos 50, preferentemente al menos 100 mg de KOH/g. Determinadas composiciones de la invención pueden comprender componentes (tales como combinaciones de determinados polímeros y determinados agentes de reticulación) que reaccionen fácilmente en condiciones ambientales y, con ello, la composición no sea estable frente al almacenamiento. Típicamente, los componentes de dichas composiciones se mezclan únicamente justo antes de uso (denominadas por ello sistemas de dos componentes o 2C). Cuando el polímero se tiene que usar en un sistema 2C, entonces de manera apropiada, el polímero puede tener un número de hidroxilo de al menos 50 o al menos 100 mg de KOH/g.

En algunas realizaciones, los polímeros de la invención están sustancialmente libres de restos aromáticos y/o restos cíclicos.

En determinadas realizaciones, al menos un 90 % de las cadenas de la composición polimérica son de tipo P¹. En determinadas realizaciones, las cadenas de tipo P¹ son esencialmente todas iguales. En otras realizaciones, existen dos o más tipos distintos de cadena P¹ presente. En determinadas realizaciones, existen varios tipos de cadenas P¹ presentes, pero al menos un 80 % de las cadenas P¹ tienen una estructura con menor cantidad de uno o más tipos de cadena P¹ que forman el 20 % restante.

En determinadas realizaciones, las composiciones poliméricas de la presente invención incluyen más de un 95 % de cadenas de tipo P¹. En otras realizaciones, las composiciones poliméricas de la presente invención incluyen más de

un 97 % de cadenas de tipo P¹. En determinadas realizaciones, las composiciones poliméricas de la presente invención incluyen más de un 99 % de cadenas de tipo P¹. Debería apreciarse que en determinadas realizaciones, las composiciones poliméricas de la presente invención se caracterizan por que al menos un 90 % de los extremos de cadena son grupos -OH y pueden incluir mezclas que tienen menos de un 90 % de cadenas de tipo P¹, como por ejemplo, cuando se usa un agente de transferencia de cadena capaz de iniciar tres o más cadenas poliméricas. Por ejemplo, cuando se usa un triol como agente de transferencia de cadena, si un 80 % de las cadenas son el resultado de iniciación por medio del triol (tres grupos terminales -OH por cadena) y el 20 % restante de las cadenas tienen únicamente un grupo terminal -OH, la composición en su totalidad contiene más de un 90 % de grupos terminales -OH.

Agentes de Transferencia de Cadena

Los agentes de transferencia de cadena apropiados para la presente invención incluyen compuestos que tienen dos o más grupos funcionales capaces de iniciar el crecimiento de la cadena en la copolimerización de óxido de propileno y dióxido de carbono. En algunas realizaciones, el agente de transferencia de cadena comprende una o más unidades de repetición de etilen glicol o propilen glicol. Preferentemente, dichos compuestos no tienen otros grupos funcionales que interfieran con la polimerización.

En determinadas realizaciones, los agentes de transferencia de cadena de la presente divulgación tienen una estructura HO-Y_x-A(Y_x-OH)_n en la que:

cada grupo -Y comprende unidades de repetición de etilen glicol o propilen glicol;

-A- es un enlace covalente, un heteroátomo o un resto multivalente; x es de 0 a 10 (preferentemente de 1 a 10) y

n es de 1 a 10 inclusive.

En determinadas realizaciones, los agentes de transferencia de cadena de la presente divulgación tienen una estructura HO-Y-A-(Y-OH)_n, donde: cada grupo -Y comprende una o múltiples unidades de repetición de una cadena de hidrocarburos C₂₋₅ saturados, bivalente, lineal o ramificada, en la que una unidad de metileno de cada grupo de hidrocarburo está sustituido por -O-;

-A- es un enlace covalente, un heteroátomo o un resto multivalente; y

n es de 1 a 10 inclusive.

En determinadas realizaciones, los agentes de transferencia de cadena de la presente divulgación tienen una estructura HO-A(OH), en la que n y A son como se ha definido con anterioridad y se ha descrito en clases y subclases en la presente memoria.

En determinadas realizaciones, cada grupo Y es o comprende uno o múltiples grupos de repetición de un resto de éter C₁₋₄. En algunas realizaciones, el agente de transferencia de cadena usado para preparar el polímero de la invención puede ser un alquilendiol C₂₋₈. En algunas realizaciones, el agente de transferencia de cadena usado para preparar el polímero de la invención puede ser 1,4-butanodiol. En algunas realizaciones, el agente de transferencia de cadena usado para preparar el polímero de la invención puede ser 1,6-hexanodiol. En algunas realizaciones, el agente de transferencia de cadena usado para preparar el polímero de la invención es dipropilen glicol.

En algunas realizaciones, el agente de transferencia de cadena usado para preparar el polímero de la invención puede ser un poliéster y opcionalmente puede tener un peso molecular promedio expresado en número (Mn) de 500 a 5000, preferentemente de 500 a 3000, más preferentemente de 1000 a 3000 dalton. En determinadas realizaciones, cada grupo Y es o comprende una o múltiples unidades de repetición de etilen glicol o propilen glicol.

Síntesis General

Los procedimientos sintéticos generales útiles para la preparación de composiciones de poli(poliol de carbonato) de la presente invención se divulgan en la Patente Internacional Número de Solicitud WO 2010/028362.

En algunas realizaciones, los sistemas de polimerización útiles para preparar poli(poliol de carbonato) de la presente invención comprenden catalizadores de metales de transición capaces de catalizar la copolimerización de dióxido de carbono y epóxidos. En determinadas realizaciones, los sistemas de polimerización incluyen cualesquiera de los sistemas de catalizador divulgados en las Patentes de Estados Unidos Nos. 7.304.172 y 6.870.004; Patente de Estados Unidos Nº. Solicitud 2009-0299032; Solicitud de Patente Internacional Nos. Solicitud WO2010/028362, WO2010/033703, WO2010/033705, WO2008136591, WO2008150033, WO2010/062703, WO2008136591,

WO2009/137540 y WO2010/022388; y Patente China Nos. Solicitud CN200710010706 y CN200810229276

En determinadas realizaciones, las etapas de preparación de un poli(poliol de carbonato) de la presente invención además comprenden uno o más disolventes. En determinadas realizaciones, las etapas de polimerización se llevan a cabo en epóxido puro sin la adición de disolvente.

- 5 En determinados métodos, cuando está presente un disolvente de polimerización, el disolvente comprende un disolvente orgánico. En determinadas realizaciones, el disolvente comprende un hidrocarburo. En determinadas realizaciones, el disolvente comprende un hidrocarburo aromático. En determinadas realizaciones, el disolvente comprende un hidrocarburo alifático. En determinadas realizaciones, el disolvente comprende un hidrocarburo halogenado. En determinadas realizaciones, el disolvente comprende una cetona. En determinadas realizaciones, el disolvente comprende acetona. En determinadas realizaciones, el disolvente es etil metil cetona. En determinadas realizaciones, el disolvente es un éter. En determinadas realizaciones, el disolvente comprende dimetoxietano. En determinadas realizaciones, el disolvente es acetonitrilo. En determinadas realizaciones, el disolvente es dioxano. En determinadas realizaciones, el disolvente comprende una amida. En determinadas realizaciones, el disolvente comprende dimetil acetamida. En determinadas realizaciones, el disolvente comprende dimetil formamida. En determinadas realizaciones, el disolvente comprende sulfóxido de dimetilo. En determinadas realizaciones, el disolvente comprende dicloruro de etileno. En determinadas realizaciones, el disolvente comprende tolueno. En determinadas realizaciones, el disolvente comprende xileno.

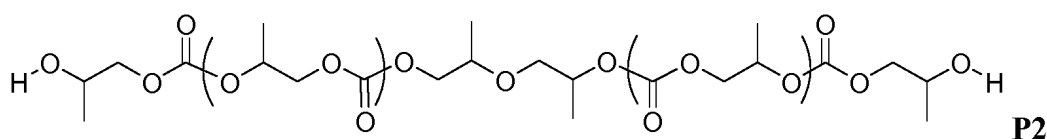
- 20 Determinadas aplicaciones termoestables pueden requerir el uso de temperatura elevada. El disolvente residual que queda en la composición de poli(poliol de carbonato) puede provocar efectos no deseados cuando se somete a temperaturas elevadas. El solicitante ha descubierto que el uso de disolventes de alto punto de ebullición en la síntesis de poli(poliol de carbonato) puede resultar ventajoso cuando se usan los poli(poliol de carbonato) en aplicaciones termoestables. En determinadas aplicaciones, el disolvente de alto punto de ebullición tiene un punto de ebullición mayor que 70 °C. En determinadas realizaciones, el disolvente de alto punto de ebullición tiene un punto de ebullición mayor que 80 °C. En determinadas realizaciones, el disolvente de alto punto de ebullición tiene un punto de ebullición mayor que 90 °C. En determinadas realizaciones, el disolvente de alto punto de ebullición tiene un punto de ebullición mayor que 100 °C.

- 30 En determinadas realizaciones, los métodos de polimerización para preparar una composición de poli(poliol de carbonato) proporcionada producen un carbonato cíclico como subproducto en una cantidad menor de un 20 %. En determinadas realizaciones, el carbonato cíclico se produce como subproducto en una cantidad menor de un 15 %. En determinadas realizaciones, el carbonato cíclico se produce como subproducto en una cantidad menor de un 10 %. En determinadas realizaciones, el carbonato cíclico se produce como subproducto en una cantidad menor de un 5 %. En determinadas realizaciones, el carbonato cíclico se produce como subproducto en una cantidad menor de un 1 %. En determinadas realizaciones, la reacción no produce ningún subproducto detectable (por ejemplo, detectable por medio de RMN-¹H y/o cromatografía de líquidos (LC)).

- 35 En determinadas realizaciones, se permite que la reacción de polimerización transcurra hasta que el peso molecular promedio expresado en número de los polímeros formados esté entre 500 y 15.000 g/mol. En determinadas realizaciones, se permite que el peso molecular promedio expresado en número alcance un valor entre 500 y 10.000 g/mol. En determinadas realizaciones, se permite que el peso molecular promedio expresado en número alcance un valor entre 500 y 5.000 g/mol. En determinadas realizaciones, se permite que el peso molecular promedio expresado en número alcance un valor entre 500 y 3.500 g/mol. En determinadas realizaciones, se permite que el peso molecular promedio expresado en número alcance un valor entre 500 y 2.500 g/mol. En determinadas realizaciones, se permite que el peso molecular promedio expresado en número alcance un valor entre 1.000 y 5.000 g/mol.

Poliol Específicos

- 45 En determinadas realizaciones, las composiciones de poli(poliol de carbonato) de la presente invención son apropiadas para la formulación en revestimientos para aplicaciones de latas y bobinas comprenden cadenas con una estructura P2:



- 50 En determinadas realizaciones, las composiciones de poliol que comprenden cadenas de fórmula P2 se caracterizan por que el Mn de la composición está dentro del intervalo de 2500 g/mol a 4000 g/mol. En determinadas realizaciones, las composiciones de poliol que comprenden cadenas de fórmula P2 tienen un Mn de aproximadamente 3000 g/mol.

En determinadas realizaciones, las composiciones de poliol que comprenden cadenas de fórmula P2 se caracterizan

por que al menos un 95 % de los enlaces entre las unidades monoméricas adyacentes en las partes de policarbonato de las cadenas son enlaces de carbonato. En determinadas realizaciones, al menos un 97 % de los enlaces son enlaces de carbonato. En algunas realizaciones, más de un 98% de los enlaces son enlaces de carbonato. En algunas realizaciones, al menos un 99 % de los enlaces son enlaces de carbonato. En algunas realizaciones, esencialmente todos los enlaces son enlaces de carbonato (es decir, existen esencialmente solo enlaces de carbonato detectables por medio de los métodos típicos tales como espectroscopía de RMN ^1H o ^{13}C).

En determinadas realizaciones, las composiciones de poliol que comprenden cadenas de fórmula P2 se caracterizan por que tienen un índice de polidispersidad de menos de 1,2. En determinadas realizaciones, las composiciones de poliol que comprenden cadenas de fórmula P2 tienen un índice de polidispersidad de menor de 1,1. En determinadas realizaciones, las composiciones de poliol que comprenden cadenas de fórmula P2 tienen un índice de polidispersidad de aproximadamente 1,05.

En determinadas realizaciones, las composiciones de poliol que comprenden cadenas de fórmula P2 se caracterizan por que tienen un contenido de carbonato de propileno cíclico menor de un 5 %. En determinadas realizaciones, las composiciones de poliol que comprenden cadenas de fórmula P2 tienen un contenido de carbonato de propileno cíclico menor de un 3 %. En determinadas realizaciones, las composiciones de poliol que comprenden cadenas de fórmula P2 tienen un contenido de carbonato de propileno cíclico menor de un 2 %. En determinadas realizaciones, las composiciones de poliol que comprenden cadenas de fórmula P2 tienen un contenido cíclico de un 1 % o menos. Se aprecia que los porcentajes anteriores de contenido de carbonato de propileno cíclico se pueden calcular bien como porcentaje en moles del polímero P2 o bien en una realización alternativa se pueden usar los mismos valores calculados como porcentaje en peso.

En determinadas realizaciones, las composiciones de poli(poliol de carbonato) proporcionadas que comprenden cadenas de fórmula P2 se caracterizan por que, en promedio, más de un 80 % de los enlaces entre unidades monoméricas adyacentes son enlaces de cabeza a cola. En determinadas realizaciones, en promedio, más de un 85 % de los enlaces entre unidades monoméricas de epóxido adyacentes son enlaces de cabeza a cola. En determinadas realizaciones, en promedio, más de un 90% de los enlaces entre unidades monoméricas de epóxido adyacentes son enlaces de cabeza a cola.

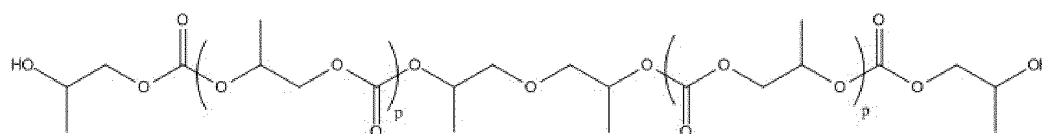
En determinadas realizaciones, las composiciones de poli(poliol de carbonato) proporcionadas que comprenden cadenas de fórmula P2 se caracterizan por que al menos un 90 % de los extremos de cadena son grupos -OH. En determinadas realizaciones, al menos un 95 % de los extremos de cadena son grupos -OH. En determinadas realizaciones, al menos un 98 % de los extremos de cadena son grupos -OH. En determinadas realizaciones, al menos un 99 % de los extremos de cadena son grupos -OH.

En algunas realizaciones, la presente invención engloba un poli(poliol de carbonato) de estructura P2 que tiene un Mn de aproximadamente 3000 g/mol y caracterizado por que al menos un 98 % de los enlaces de las cadenas de policarbonato son enlaces de carbonato, al menos un 85 % de las unidades monoméricas adyacentes están orientadas de cabeza a cola, el índice de polidispersidad es menor de 1,1, el poliol contiene menos de un 5 % de carbonato de propileno cíclico y al menos un 95 % de los extremos poliméricos comprenden grupos -OH.

En algunas realizaciones, la presente invención engloba un poli(poliol de carbonato) de estructura P2 que tiene un Mn de aproximadamente 4000 g/mol y caracterizado por que al menos un 98 % de los enlaces de las cadenas de policarbonato son enlaces de carbonato, al menos un 85 % de las unidades monoméricas adyacentes están orientadas de cabeza a cola, el índice de polidispersidad es menor de 1,1, el poliol contiene menos de un 5 % de carbonato de propileno cíclico y al menos un 95 % de los extremos poliméricos comprenden grupos -OH.

En algunas realizaciones, la presente invención engloba un poli(poliol de carbonato) de estructura P2 que tiene un Mn de aproximadamente 2000 g/mol y caracterizado por que al menos un 98 % de los enlaces de las cadenas de policarbonato son enlaces de carbonato, al menos un 85 % de las unidades monoméricas adyacentes están orientadas de cabeza a cola, el índice de polidispersidad es menor de 1,1, el poliol contiene menos de un 5 % de carbonato de propileno cíclico y al menos un 95 % de los extremos poliméricos comprenden grupos -OH.

En determinadas realizaciones, las composiciones de poli(poliol de carbonato) de la presente invención que son apropiadas para la formulación en revestimientos para aplicaciones de latas y bobinas comprenden cadenas con una estructura P2a:

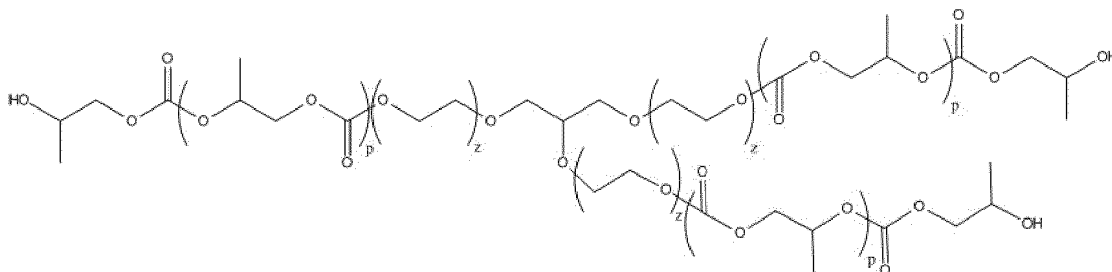


P2a

en la que cada grupo p entre paréntesis es una unidad de repetición, y las realizaciones listadas anteriormente para

la estructura P2 resultan de aplicación. En algunas realizaciones, p es de 5 a 75.

En determinadas realizaciones, las composiciones de poli(poliol de carbonato) de la presente invención que son apropiadas para la formulación en revestimientos para aplicaciones de latas y bobinas comprenden cadenas con una estructura P3:



P3

en la que cada grupo p entre paréntesis es una unidad de repetición y z es como se define a continuación. En algunas realizaciones, p es de 5 a 75.

En determinadas realizaciones de las composiciones de polioliol que tienen fórmula P3, cada z es independientemente entre 1 y 10. En determinadas realizaciones, cada z de P3 está independientemente entre 1 y 6. En determinadas realizaciones, z de P3 es, en promedio, de aproximadamente 2. En determinadas realizaciones, z de P3 es, en promedio, de aproximadamente 3. En determinadas realizaciones, z de P3 es, en promedio, de aproximadamente 4. En determinadas realizaciones, z de P3 es, en promedio, de aproximadamente 5. En determinadas realizaciones, las composiciones de polioliol que comprenden cadenas de fórmula P3 se caracterizan por que Mn de la composición está dentro del intervalo de 2500 g/mol a 6000 g/mol. En determinadas realizaciones, las composiciones de polioliol que comprenden cadenas de fórmula P3 tienen un Mn de aproximadamente 4000 g/mol.

En determinadas realizaciones, las composiciones de polioliol que comprenden cadenas de fórmula P3 se caracterizan por que al menos un 95 % de los enlaces entre las unidades monoméricas adyacentes en las partes de policarbonato de las cadenas son enlaces de carbonato. En determinadas realizaciones, al menos un 97 % de los enlaces son enlaces de carbonato. En algunas realizaciones, más de un 98 % de los enlaces son enlaces de carbonato en algunas realizaciones al menos un 99 % de los enlaces son enlaces de carbonato. En algunas realizaciones, esencialmente todos los enlaces son enlaces de carbonato (es decir, existen esencialmente solo enlaces de carbonato detectables por medio de los métodos típicos tales como espectroscopía de RMN ^1H o ^{13}C).

En determinadas realizaciones, las composiciones de polioliol que comprenden cadenas de fórmula P3 se caracterizan por que tienen un índice de polidispersidad de menos de 1,2. En determinadas realizaciones, las composiciones de polioliol que comprenden cadenas de fórmula P3 tienen un índice de polidispersidad menor que 1,1. En determinadas realizaciones, las composiciones de polioliol que comprenden cadenas de fórmula P3 tienen un índice de polidispersidad de aproximadamente 1,05.

En determinadas realizaciones, las composiciones de polioliol que comprenden cadenas de fórmula P3 se caracterizan por que tienen un contenido de carbonato de propileno menor de un 5 %. En determinadas realizaciones, las composiciones de polioliol que comprenden cadenas de fórmula P3 tienen un contenido de carbonato de propileno cíclico menor de un 3 %. En determinadas realizaciones, las composiciones de polioliol que comprenden cadenas de fórmula P3 tienen un contenido de carbonato de propileno cíclico menor de un 2 %. En determinadas realizaciones, las composiciones de polioliol que comprenden cadenas de fórmula P3 tienen un contenido cíclico de un 1 % o menos.

En determinadas realizaciones, las composiciones de poli(poliol de carbonato) proporcionadas que comprenden cadenas de fórmula P3 se caracterizan por que, en promedio, más de un 80 % de los enlaces entre unidades monoméricas adyacentes son enlaces de cabeza a cola. En determinadas realizaciones, en promedio, más de un 85 % de los enlaces entre unidades monoméricas de epóxido adyacentes son enlaces de cabeza a cola. En determinadas realizaciones, en promedio, más de un 90% de los enlaces entre unidades monoméricas de epóxido adyacentes son enlaces de cabeza a cola.

En determinadas realizaciones, las composiciones de poli(poliol de carbonato) proporcionadas que comprenden cadenas de fórmula P3 se caracterizan por que al menos un 90 % de los extremos de cadena son grupos -OH. En determinadas realizaciones, al menos un 95 % de los extremos de cadena son grupos -OH. En determinadas realizaciones, al menos un 98 % de los extremos de cadena son grupos -OH. En determinadas realizaciones, al menos un 99 % de los extremos de cadena son grupos -OH.

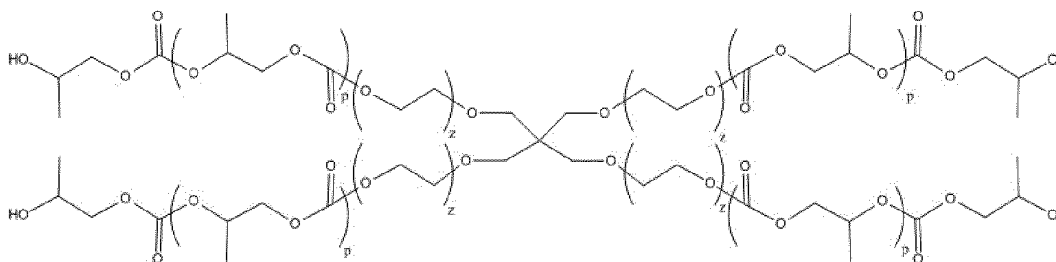
En algunas realizaciones, la presente invención engloba un poli(poliol de carbonato) de estructura P3 que tiene un Mn de aproximadamente 4000 g/mol y caracterizado por que al menos un 98 % de los enlaces de las cadenas de

polycarbonato son enlaces de carbonato, al menos un 85 % de las unidades monoméricas adyacentes están orientadas de cabeza a cola, el índice de polidispersidad es menor de 1,1, el poliol contiene menos de un 5 % de carbonato de propileno cíclico y al menos un 95 % de los extremos poliméricos comprenden grupos -OH.

5 En algunas realizaciones, la presente invención engloba un poli(poliol de carbonato) de estructura P3 que tiene un Mn de aproximadamente 6000 g/mol y caracterizado por que al menos un 98 % de los enlaces de las cadenas de polycarbonato son enlaces de carbonato, al menos un 85 % de las unidades monoméricas adyacentes están orientadas de cabeza a cola, el índice de polidispersidad es menor de 1,1, el poliol contiene menos de un 5 % de carbonato de propileno cíclico y al menos un 95 % de los extremos poliméricos comprenden grupos -OH.

10 En determinadas realizaciones, la presente invención engloba una composición de poli(poliol de carbonato) que comprende una mezcla de cadenas de poliol de fórmulas P2 y P3. En determinadas realizaciones, las composiciones de poli(poliol de carbonato) de la presente invención que son apropiadas para la formulación en aplicaciones de revestimiento de dos componentes para latas, aplicaciones para bobinas, o combinaciones de las mismas, tienen una estructura P2. En determinadas realizaciones, las composiciones de poli(poliol de carbonato) de la presente invención que son apropiadas para la formulación en aplicaciones de revestimiento de dos componentes para latas, aplicaciones para bobinas, o combinaciones de las mismas, tienen una estructura P3.

15 En determinadas realizaciones, las composiciones de poli(poliol de carbonato) de la presente invención que son apropiadas para la formulación en aplicaciones de revestimientos de dos componentes, aplicaciones para latas, aplicaciones para bobinas o combinaciones de las mismas, comprenden cadenas poliméricas que tienen una estructura P4:



P4

en la que cada grupo p entre paréntesis es una unidad de repetición y z es como se define a continuación. En algunas realizaciones, p es de 5 a 75.

25 En determinadas realizaciones de las composiciones de poliol que tienen fórmula P4, cada z es independientemente entre 1 y 10. En determinadas realizaciones, cada z de P4 está independientemente entre 1 y 6. En determinadas realizaciones, z en P4 es en promedio 2. En determinadas realizaciones, z en P4 es en promedio 3. En determinadas realizaciones, z en P4 es en promedio 4. En determinadas realizaciones, z en P4 es en promedio 5.

30 En determinadas realizaciones, las composiciones de poliol que comprenden cadenas de fórmula P4 se caracterizan por que el Mn de la composición está dentro del intervalo de 1500 g/mol a 6000 g/mol. En determinadas realizaciones, las composiciones de poliol que comprenden cadenas de fórmula P4 se caracteriza por que el Mn de la composición está dentro del intervalo de 2500 g/mol a 6000 g/mol. En determinadas realizaciones, las composiciones de poliol que comprenden cadenas de fórmula P4 tienen un Mn de 4000 g/mol.

35 En determinadas realizaciones, las composiciones de poliol que comprenden cadenas de fórmula P4 se caracterizan por que al menos un 95 % de los enlaces entre las unidades monoméricas adyacentes en las partes de polycarbonato de las cadenas son enlaces de carbonato. En determinadas realizaciones, al menos un 97 % de los enlaces son enlaces de carbonato. En algunas realizaciones, más de un 98 % de los enlaces son enlaces de carbonato en algunas realizaciones al menos un 99 % de los enlaces son enlaces de carbonato. En algunas realizaciones, esencialmente todos los enlaces son enlaces de carbonato (es decir, existen esencialmente solo enlaces de carbonato detectables por medio de los métodos típicos tales como espectroscopía de RMN ^1H o ^{13}C).

40 En determinadas realizaciones, las composiciones de poliol que comprenden cadenas de fórmula P4 se caracterizan por que tienen un índice de polidispersidad menor de 1,2. En determinadas realizaciones, las composiciones de poliol que comprenden cadenas de fórmula P4 tiene un índice de polidispersidad menor de 1,1. En determinadas realizaciones, las composiciones de poliol que comprenden cadenas de fórmula P4 tienen un índice de polidispersidad de 1,05.

45 En determinadas realizaciones, las composiciones de poliol que comprenden cadenas de fórmula P4 se caracterizan

por que tienen un contenido de carbonato de propileno menor de un 5 %. En determinadas realizaciones, las composiciones de polioliol que comprenden cadenas de fórmula P4 tienen un contenido de carbonato de propileno cíclico menor de un 3 %. En determinadas realizaciones, las composiciones de polioliol que comprenden cadenas de fórmula P4 tienen un contenido de carbonato de propileno cíclico menor de un 2 %. En determinadas realizaciones, las composiciones de polioliol que comprenden cadenas de fórmula P4 tienen un contenido cíclico de un 1 % o menos.

En determinadas realizaciones, las composiciones de poli(polioliol de carbonato) proporcionadas que comprenden cadenas de fórmula P4 se caracterizan por que, en promedio, más de un 80 % de los enlaces entre unidades monoméricas adyacentes son enlaces de cabeza a cola. En determinadas realizaciones, en promedio, más de un 85 % de los enlaces entre unidades monoméricas de epóxido adyacentes son enlaces de cabeza a cola. En determinadas realizaciones, en promedio, más de un 90 % de los enlaces entre unidades monoméricas de epóxido adyacentes son enlaces de cabeza a cola.

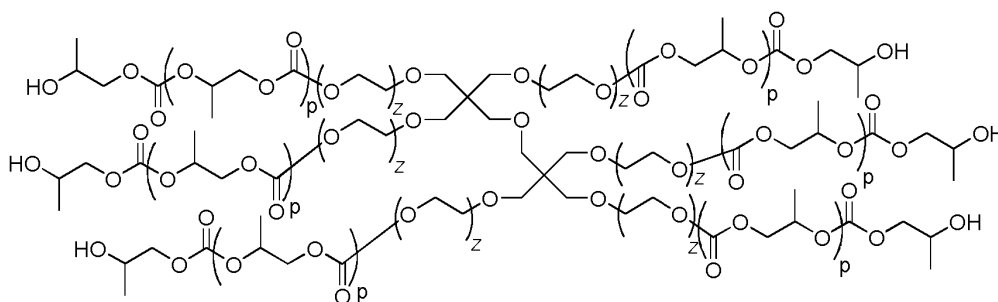
En determinadas realizaciones, las composiciones de poli(polioliol de carbonato) proporcionadas que comprenden cadenas de fórmula P4 se caracterizan por que al menos un 90 % de los extremos de cadena son grupos -OH. En determinadas realizaciones, al menos un 95 % de los extremos de cadena son grupos -OH. En determinadas realizaciones, al menos un 98 % de los extremos de cadena son grupos -OH. En determinadas realizaciones, al menos un 99 % de los extremos de cadena son grupos -OH.

En algunas realizaciones, la presente invención engloba un poli(polioliol de carbonato) de estructura P4 que tiene un Mn de aproximadamente 4000 g/mol y caracterizado por que al menos un 98 % de los enlaces de las cadenas de policarbonato son enlaces de carbonato, al menos un 85 % de las unidades monoméricas adyacentes están orientadas de cabeza a cola, el índice de polidispersidad es menor de 1,1, el polioliol contiene menos de un 5 % de carbonato de propileno cíclico y al menos un 95 % de los extremos poliméricos comprenden grupos -OH.

En algunas realizaciones, la presente invención engloba un poli(polioliol de carbonato) de estructura P4 que tiene un Mn de aproximadamente 3000 g/mol y caracterizado por que al menos un 98 % de los enlaces de las cadenas de policarbonato son enlaces de carbonato, al menos un 85 % de las unidades monoméricas adyacentes están orientadas de cabeza a cola, el índice de polidispersidad es menor de 1,1, el polioliol contiene menos de un 5 % de carbonato de propileno cíclico y al menos un 95 % de los extremos poliméricos comprenden grupos -OH.

En algunas realizaciones, la presente invención engloba un poli(polioliol de carbonato) de estructura P4 que tiene un Mn de aproximadamente 2500 g/mol y caracterizado por que al menos un 98 % de los enlaces de las cadenas de policarbonato son enlaces de carbonato, al menos un 85 % de las unidades monoméricas adyacentes están orientadas de cabeza a cola, el índice de polidispersidad es menor de 1,1, el polioliol contiene menos de un 5 % de carbonato de propileno cíclico y al menos un 95 % de los extremos poliméricos comprenden grupos -OH.

En determinadas realizaciones, las composiciones de poli(polioliol de carbonato) de la presente invención que son apropiadas para la formulación en aplicaciones de revestimientos de dos componentes comprenden cadenas poliméricas que tienen una estructura P6:

**P6**

en la que cada grupo p entre paréntesis es una unidad de repetición y z es como se define a continuación. En algunas realizaciones, p es de 5 a 75.

En determinadas realizaciones de las composiciones de polioliol que tienen fórmula P6, cada z es independientemente entre 1 y 10. En determinadas realizaciones, cada z de P6 está independientemente entre 1 y 6. En determinadas realizaciones, z de P6 es, en promedio, de aproximadamente 2. En determinadas realizaciones, z de P6 es, en promedio, de aproximadamente 3. En determinadas realizaciones, z de P6 es, en promedio, de aproximadamente 4. En determinadas realizaciones, z de P6 es, en promedio, de aproximadamente 5.

En determinadas realizaciones, las composiciones de polioliol que comprenden cadenas de fórmula P6 se caracterizan por que el Mn de la composición está dentro del intervalo de 2500 g/mol a 6000 g/mol. En determinadas realizaciones, las composiciones de polioliol que comprenden cadenas de fórmula P6 tienen un Mn de aproximadamente 4000 g/mol.

- En determinadas realizaciones, las composiciones de poli(ol de carbonato) que comprenden cadenas de fórmula P6 se caracterizan por que al menos un 95 % de los enlaces entre las unidades monoméricas adyacentes en las partes de policarbonato de las cadenas son enlaces de carbonato. En determinadas realizaciones, al menos un 97 % de los enlaces son enlaces de carbonato. En algunas realizaciones, más de un 98 % de los enlaces son enlaces de carbonato. En algunas realizaciones, esencialmente todos los enlaces son enlaces de carbonato (es decir, existen esencialmente solo enlaces de carbonato detectables por medio de los métodos típicos tales como espectroscopía de RMN ^1H o ^{13}C).
- En determinadas realizaciones, las composiciones de poli(ol de carbonato) que comprenden cadenas de fórmula P6 se caracterizan por que tienen un índice de polidispersidad de menos de 1,2. En determinadas realizaciones, las composiciones de poli(ol de carbonato) que comprenden cadenas de fórmula P6 tienen un índice de polidispersidad de menor de 1,1. En determinadas realizaciones, las composiciones de poli(ol de carbonato) que comprenden cadenas de fórmula P6 tienen un índice de polidispersidad de aproximadamente 1,05.
- En determinadas realizaciones, las composiciones de poli(ol de carbonato) que comprenden cadenas de fórmula P6 se caracterizan por que tienen un contenido de carbonato de propileno menor de un 5 %. En determinadas realizaciones, las composiciones de poli(ol de carbonato) que comprenden cadenas de fórmula P6 tienen un contenido de carbonato de propileno cíclico menor de un 3 %. En determinadas realizaciones, las composiciones de poli(ol de carbonato) que comprenden cadenas de fórmula P6 tienen un contenido de carbonato de propileno cíclico menor de un 2 %. En determinadas realizaciones, las composiciones de poli(ol de carbonato) que comprenden cadenas de fórmula P6 tienen un contenido cíclico de un 1 % o menos.
- En determinadas realizaciones, las composiciones de poli(poli(ol de carbonato) proporcionadas que comprenden cadenas de fórmula P6 se caracterizan por que, en promedio, más de aproximadamente un 80 % de los enlaces entre unidades monoméricas adyacentes son enlaces de cabeza a cola. En determinadas realizaciones, en promedio, más de un 85 % de los enlaces entre unidades monoméricas de epóxido adyacentes son enlaces de cabeza a cola. En determinadas realizaciones, en promedio, más de un 90 % de los enlaces entre unidades monoméricas de epóxido adyacentes son enlaces de cabeza a cola.
- En determinadas realizaciones, las composiciones de poli(poli(ol de carbonato) proporcionadas que comprenden cadenas de fórmula P6 se caracterizan por que al menos un 90 % de los extremos de cadena son grupos -OH. En determinadas realizaciones, al menos un 95 % de los extremos de cadena son grupos -OH. En determinadas realizaciones, al menos un 98 % de los extremos de cadena son grupos -OH. En determinadas realizaciones, al menos un 99 % de los extremos de cadena son grupos -OH.
- En algunas realizaciones, la presente invención engloba un poli(poli(ol de carbonato) de estructura P6 que tiene un Mn de aproximadamente 4000 g/mol y caracterizado por que al menos un 98 % de los enlaces de las cadenas de policarbonato son enlaces de carbonato, al menos un 85 % de las unidades monoméricas adyacentes están orientadas de cabeza a cola, el índice de polidispersidad es menor de 1,1, el poli(ol) contiene menos de un 5 % de carbonato de propileno cíclico y al menos un 95 % de los extremos poliméricos comprenden grupos -OH.
- En algunas realizaciones, la presente invención engloba un poli(poli(ol de carbonato) de estructura P6 que tiene un Mn de aproximadamente 3000 g/mol y caracterizado por que al menos un 98 % de los enlaces de las cadenas de policarbonato son enlaces de carbonato, al menos un 85 % de las unidades monoméricas adyacentes están orientadas de cabeza a cola, el índice de polidispersidad es menor de 1,1, el poli(ol) contiene menos de un 5 % de carbonato de propileno cíclico y al menos un 95 % de los extremos poliméricos comprenden grupos -OH.
- En algunas realizaciones, la presente invención engloba un poli(poli(ol de carbonato) de estructura P6 que tiene un Mn de aproximadamente 2500 g/mol y caracterizado por que al menos un 98 % de los enlaces de las cadenas de policarbonato son enlaces de carbonato, al menos un 85 % de las unidades monoméricas adyacentes están orientadas de cabeza a cola, el índice de polidispersidad es menor de 1,1, el poli(ol) contiene menos de un 5 % de carbonato de propileno cíclico y al menos un 95 % de los extremos poliméricos comprenden grupos -OH.
- En determinadas realizaciones, la presente invención engloba composiciones de poli(poli(ol de carbonato) que comprenden una mezcla de cadenas de poli(poli(ol de carbonato) de estructura P4 con una o más cadenas de poli(poli(ol de carbonato) seleccionadas entre las estructuras P2 y P3. En determinadas realizaciones, la presente invención engloba una composición de poli(poli(ol de carbonato) que comprende una mezcla de cadenas de poli(ol de fórmulas P2 y P4.
- En determinadas realizaciones, la presente invención engloba composiciones de poli(poli(ol de carbonato) que comprenden una mezcla de cadenas de poli(poli(ol de carbonato) de estructura P6 con una o más cadenas de poli(poli(ol de carbonato) seleccionadas entre las estructuras P2, P3 y/o P4. En determinadas realizaciones, la presente invención engloba una composición de poli(poli(ol de carbonato) que comprende una mezcla de cadenas de poli(ol de fórmulas P2 y P6.
- Procedimiento representativo para preparar poli(poli(oles de carbonato) CO_2 /epóxido

Se añadieron óxido de propileno, un agente de transferencia de cadena (CTA), un catalizador de cobalto y un co-catalizador a un autoclave de acero inoxidable (PC-3) de 2 galones (7,6 l) (PC-1, 2, 4-14) o 25 galones (94,6 l) (PC-

3) y se llevó a cabo la polimerización de acuerdo con las condiciones divulgadas en el documento WO 2010028362. Una vez adjudicado el tiempo de reacción, se inactivó la reacción y se purificó el polioliol de acuerdo con las condiciones divulgadas en el documento WO 2010033705 y el documento WO 2010033703, respectivamente. Los CTAs usados para preparar los poli(polioles de carbonato) se listan a continuación:

5

Poliol 1	Agente de Transferencia de Cadena
PC-1	Dipropilenglicol
PC-2	Dipropilenglicol
PC-3	Dipropilenglicol
PC-4	Dipropilenglicol
PC-5	Poliol Perstorp
PC-6	Dipropilenglicol
PC-7	Dipropilenglicol
PC-8	Poliol Perstorp 3611
PC-9	Poliol Perstorp 4640
PC-10	Poliol Perstorp 3611
PC-11	Poliol Perstorp 4640
PC-12	Poliol Perstorp 3165
PC-13	Poliol Perstorp 4290
PC-14	400 g/mol de poli(etilen glicol)
PC-33	Poliol Perstorp R6405

Los datos analíticos representativos para los polioles PC-1 a PC-14 se proporcionan en las Figuras 1-56. El uso de estas y otras composiciones de poli(poliol de carbonato) para producir polímeros superiores y las propiedades de los materiales resultantes se describen de forma adicional a continuación.

10 Polímeros Superiores

Los materiales útiles se pueden preparar por medio de reticulación de cualquiera de las composiciones poliméricas de poli(poliol de carbonato) anteriores. En determinadas realizaciones, dichos materiales reticulados comprenden poliuretanos. En determinadas realizaciones, dichos poliuretanos reticulados comprenden revestimientos y adhesivos. En particular, las poli(resinas de carbonato) formadas a partir de polioles PPC de la presente invención son útiles en aplicaciones de "lata y bobina" (por ejemplo, revestimientos duros, flexibles para metal revestido antes de la formación para dar lugar a bienes terminados tales como electrodomésticos, paneles metálicos y latas revestidas) y aplicaciones de "dos componentes" (por ejemplo, revestimientos para aplicaciones industriales).

En determinadas realizaciones, los polímeros descritos en la presente memoria se pueden usar como polioliol o polímero con funcionalidad hidroxil (principalmente) en sistemas "1C" con materiales tales como melamina, sistemas fenólicos y/o isocianatos con forma de bloques.

En determinadas realizaciones, los polímeros descritos en la presente memoria se pueden usar con otros ingredientes en sistemas "2C" tales como aplicaciones industriales de isocianato para sustratos de revestimiento tales como latas, bobinas, sustratos para automóvil y/o madera usada en aplicaciones industriales.

Generalmente, se usa el sistema "1C" o curado (o curado de componente individual) en la presente memoria para indicar revestimientos que experimentan curado sin reactivos adicionales, por ejemplo, mediante el uso de humedad material ambiental y/o humedad mientras que se usa un sistema "2C" o curado (o curado de dos componentes) en la presente memoria para indicar revestimientos que experimentan curado cuando reaccionan dos componentes uno con el otro (por ejemplo, cuando se ponen juntos in situ).

De este modo, la presente divulgación engloba polímeros superiores procedentes de poli(poliol de carbonato) descritos anteriormente en la presente memoria. En determinadas realizaciones, los agentes de reticulación que incluyen grupos funcionales reactivos frente a grupos hidroxilo están seleccionados, por ejemplo, entre grupos epoxi e isocianato. En determinadas realizaciones, se forma un polímero superior por medio de reacción de un poli(poliol de carbonato) con un agente de reticulación multifuncional. En determinadas realizaciones, dichos agentes de reticulación son poliisocianatos. En determinadas realizaciones, dichos agentes de reticulación son derivados de melamina tales como oligómeros de formaldehído de melamina (eterificados). En determinadas realizaciones, dichos agentes de reticulación son oligómeros de fenol-formaldehído.

En determinadas realizaciones, dichos agentes de reticulación son poliisocianatos. En algunas realizaciones, un isocianato difuncional o con funcionalidad superior está seleccionado entre di-isocianatos, biurets y cianuratos de diisocianatos y aductos de diisocianatos hasta polioles. Generalmente, los diisocianatos apropiados tienen de 4 a 22 átomos de carbono. Típicamente, los diisocianatos están seleccionados entre diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, por ejemplo, 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1,2-, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 2,4- y 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano, 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano, diisocianato de isoforona (1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano), diisocianato de 2,4- y 2,6-tolileno, diisocianato de tetrametilen-p-xilileno (1,4-bis(2-isocianatoprop-2-il)benceno), 4,4'-diisocianatodifenilmetano, preferentemente 1,6-diisocianatohexano diisocianatohexano y diisocianato de isoforona y mezclas de los mismos.

En determinadas realizaciones, los compuestos de reticulación comprenden los cianuratos y biurets de diisocianatos alifáticos. En determinadas realizaciones, los compuestos de reticulación son di-isocianurato y el biuret de diisocianato de isoforona, y el isocianato y el biuret de 1,6-diisocianatohexano. Los ejemplos de aductos de diisocianatos hasta polioles son los aductos de los diisocianatos anteriormente mencionados hasta glicerol, trimetiloletano y trimetilolpropano, por ejemplo, el aducto de diisocianatos de tolileno hasta trimetilolpropano, o los aductos de 1,6-diisocianatohexano o diisocianato de isoforona hasta trimetilolpropano y/o glicerol.

En algunas realizaciones, un poliisocianato usado puede, por ejemplo, ser un poliisocianato aromático tal como diisocianato de tolileno, diisocianato de difenilmetano o isocianato de polimetileno y polifenilo, un poliisocianato alifático tal como diisocianato de hexametileno, diisocianato de xilileno, diisocianato de dicitlohexilmetano, diisocianato de lisina o diisocianato de tetrametilxilileno, un poliisocianato alicíclico tal como diisocianato de isoforona o un producto modificado de los mismos.

En algunas realizaciones, un producto modificado de un poliisocianato es un producto modificado con prepolímero que es un producto de reacción de un diol de bajo peso molecular con un triol de bajo peso molecular, un producto de biuret que es un producto de reacción con agua, o un trímero que tiene una cadena principal de isocianurato.

El prepolímero con terminación de grupo isocianato se puede producir haciendo reaccionar una cantidad en exceso estequiométrico de un poliisocianato hasta la composición de polioli. Se puede producir por medio de reacción térmica de la composición de polioli con el poliisocianato a una temperatura de 60 a 100 °C de 1 a 30 horas en una corriente de nitrógeno seco en presencia o ausencia de un disolvente y opcionalmente en presencia de un catalizador de formación de uretano. En algunas realizaciones, el catalizador de formación de uretano es un compuesto organometálico de estaño, plomo o titanio. En algunas realizaciones, el catalizador de formación de uretano es un compuesto orgánico de estaño, tal como dilaurato de dibutilestaño, dioctoato de dibutilestaño u octoato estannoso.

Un prepolímero con terminación de grupo isocianato de la presente invención se puede usar para usos conocidos en la técnica y resulta familiar para el artesano experto. En algunas realizaciones, se puede usar para una composición apta para curado por humedad que se cura por medio de reacción con la humedad del aire, una composición apta para curado en dos partes para reacción con un agente de curado tal como una poliamina, un polioli o un polioli de bajo peso molecular, un elastómero de poliuretano para colada u otras aplicaciones.

La presente invención también proporciona una poli(resina de uretano) obtenida por medio de reacción de la composición de polioli anterior con un poliisocianato. Dicha poli(resina de uretano) se puede producir por medio de un método conocido, y se puede usar opcionalmente un agente de curado tal como una poliamina o un polioli de bajo peso molecular, o el catalizador de formación de uretano anteriormente mencionado. En la producción de poliuretanos, se pueden hacer reaccionar los polioles de la invención con poliisocianatos usando técnicas convencionales que se han descrito completamente en la técnica anterior. Dependiendo de si el producto es homogéneo o un elastómero microcelular, una espuma rígida o flexible, un adhesivo, un revestimiento u otra forma, la mezcla de reacción puede contener otros aditivos convencionales, tales como prolongadores de cadena, por ejemplo, 1,4-butanodiol o hidrazina, catálisis, por ejemplo, aminas terciarias o compuestos de estaño, tensioactivos, por ejemplo copolímeros de siloxano-oxialquileno, agentes de soplado, por ejemplo agua y triclorofluorometano, agentes de reticulación, por ejemplo trietanolamina, materiales de relleno, pigmentos, retardadores de llama y similares.

Para acelerar la reacción entre los grupos reactivos de isocianato de la resina de polioli y los grupos isocianato del agente de reticulación, es posible usar catalizadores conocidos, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño, octoato de

estaño (II), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano o aminas tales como trietilamina. En algunas realizaciones, dichos catalizadores se usan en una cantidad de 10^{-5} a 10^{-2} , basado en el peso del agente de reticulación. En algunas realizaciones, dichos catalizadores se usan en una cantidad de 0,01 a 0,5 por ciento en peso, basado en el peso de la parte sólida del agente de reticulación y la resina de polioli.

- 5 La densidad de reticulación se puede controlar variando la funcionalidad del poliisocianato, la relación molar del poliisocianato con respecto a la resina de polioli, o mediante el uso adicional de compuestos monofuncionales reactivos frente a los grupos isocianato, tales como alcoholes monohídricos, por ejemplo, etilhexanol o propilheptanol.

- 10 Generalmente, se usa un agente de reticulación en una cantidad que corresponde a una relación de equivalentes NCO:OH de 0,5 a 2, preferentemente de 0,75 a 1,5 y lo más preferentemente de 0,8 a 1,2.

- 15 Dichos agentes de reticulación apropiados también son compuestos epoxi que tienen al menos dos grupos epóxido en la molécula, y sus productos de extensión formados por medio de extensión preliminar (prepolímeros para resinas epoxi, como se describe, por ejemplo en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, 2000, Electronic Release, en el capítulo "Resinas Epoxi"). Los compuestos epoxi que tienen al menos dos grupos epóxido en la molécula incluyen, en particular:

- (i) Poli(ésteres glicídicos) y poli(β-metilglicídicos) que se pueden obtener por medio de reacción de un compuesto que tiene al menos dos grupos carboxilo, tales como un poli(ácido carboxílico) alifático o aromático, con epiclorhidrina o beta-metilepiclorhidrina. La reacción se lleva a cabo, preferentemente, en presencia de una base. Los poli(ácidos carboxílicos) alifáticos apropiados son ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido linolénico dimerizado o trimerizado, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico o ácido 4-metilhexahidroftálico. Los poli(ácidos carboxílicos) aromáticos apropiados son, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico.

- (ii) Poli(éteres glicídicos) o poli(β-metilglicídicos) que proceden, por ejemplo, de alcoholes acíclicos, tales como etilen glicol, dietilen glicol, poli(oxietilen) glicoles, propano-1,2-diol, poli(oxipropilen)glicoles, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, poli(oxitetrametilen)glicoles, pentan-1,5-dioles, hexan-1,6-diol, hexan-2,4,6-triol, glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol; o alcoholes cíclicos tales como 1,4-ciclohexanodimetanol, bis(4-hidroxiciclohexil)metano o 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano; o comprenden anillos aromáticos, tales como N,N-bis(2-hidroxietil)anilina o p,p-bis(2-hidroxietilamino)difenilmetano. Los éteres de glicídicos también pueden proceder de fenoles monocíclicos tales como resorcinol o hidroquinona, o fenoles policíclicos, tales como bis(4-hidroxifenil)metano, 4,4'-hidroxibifenilo, bis(4-hidroxifenil)sulfona, 1,1,2,2-tetraquis(4-hidroxifenil)etano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano o a partir de novolacas que se pueden obtener por medio de condensación de aldehídos, tales como formaldehído, acetaldehído, cloral o furfural, con fenoles, tales como fenol, 4-clorofenol, 2-metilfenol, 4-terc-butilfenol o bisfenoles.

- (iii) Los compuestos de poli(N-glicidilo) que se pueden obtener por medio de deshidrocloración de los productos de reacción de epiclorhidrina con aminas que tienen al menos dos átomos de hidrógeno de amina, tales como anilina, n-butilamina, bis(4-aminofenil)metano, m-xilendiamina o bis(4-metilaminofenil)metano. Los compuestos de poli(N-glicidilo) también incluyen isocianuratos de triglicidilo, derivados de N,N'-diglicidilo de alquilenureas tales como etilenurea o 1,3-propilenurea, y derivados diglicídicos o hidantoínas tales como 5,5-dimetilhidantoína.

- (iv) Compuestos de poli(S-glicidilo) tales como derivados de di-S-glicidilo que proceden de tioles, tales como etano-1,2-ditioil o éter bis(4-mercaptopmetilfenílico).

(v) Compuestos epoxi cicloalifáticos tales como éter bis(2,3-epoxiciclopentílico), éter 2,3-epoxiciclopentílico, 1,2-bis(2,3-epoxiciclopentilo)etano o 3',4'-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo; o compuestos epoxi alifáticos-cicloalifáticos mixtos tales como diepóxido de limoneno.

- 45 En determinadas realizaciones, el agente de reticulación comprende grupos amino, grupos isocianato, grupos fenoxi, resina fenólica o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el agente de reticulación está seleccionado entre benzoguanamina, melamina y resina de urea-formaldehído. En algunas realizaciones, un agente de reticulación está seleccionado entre resinas de novolaca, resoles y bisfenol A.

- En determinadas realizaciones, el agente de reticulación comprende grupos isocianato en forma de bloques. En algunas realizaciones, el agente de reticulación está seleccionado entre diisocianato de hexametileno, diisocianato de tolueno, diisocianato de isoforona, diisocianato de tetrametilhexileno, 3,4-isocianatometil-1-metilciclohexiisocianato y dímeros y trímeros de los mismos.

- 50 En algunas realizaciones, la presente divulgación engloba polímeros superiores formados con resinas de polioli de la presente invención que adicionalmente comprenden un polímero que confiere tenacidad que comprende unidades de (met)acrililo y/o vinilaromáticas. La tenacidad se puede obtener por medio de polimerización por radicales libres de monómeros (met)acrílicos o monómeros vinilaromáticos. Los ejemplos de monómeros apropiados son estireno, estirenos alquilados con anillo con preferentemente radicales alquilo C_{1-4} tales como α-metilestireno, p-metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida o metacrilamida, acrilatos de alquilo y metacrilatos que tienen de 1 a 4 átomos

5 de carbono en el radical alquílico, en particular metacrilato de metilo. Se otorga preferencia al uso de monómeros y mezclas monoméricas que dan lugar a un polímero o copolímero que tiene una temperatura de transición vítrea de más de 20 °C y preferentemente más de 50 °C. El polímero que confiere tenacidad puede, aparte de los monómeros vinilaromáticos o monómeros (met)acrílicos, comprender diversos monómeros. Los monómeros (met)acrílicos o vinilaromáticos conforman generalmente al menos un 20 % en peso, preferentemente al menos un 50 % en peso, en particular al menos un 70 % en peso, de los monómeros constitutivos.

Las composiciones poliméricas superiores englobadas pueden comprender adicionalmente sustancias auxiliares habituales tales como materiales de relleno, diluyentes o estabilizadores.

10 Los materiales de relleno apropiados son, por ejemplo, sílice, sílice coloidal, carbonato cálcico, negro de carbono, dióxido de titanio, mica y similares.

Los diluyentes apropiados son, por ejemplo, polibuteno, polibutadieno líquido, polibutadieno hidrogenado, aceite de parafina, naftenatos, polipropileno atáctico, ftalatos de dialquilo, diluyentes reactivos, por ejemplo, alcoholes y oligoisobutenos.

15 Los estabilizadores apropiados son, por ejemplo, sulfuro de 2-benzotiazolilo, benzotiazol, tiazol, acetilendicarboxilato de dimetilo, acetilendicarboxilato de dietilo, BHT, butilhidroxianisol, vitamina E.

Los artículos de fabricación que comprenden las composiciones de poli(poliol de carbonato) y/o poliuretano proporcionadas se pueden usar empleando métodos y procedimientos conocidos descritos en la técnica. El artesano experto, tras la lectura de la presente divulgación, será capaz de fabricar dichos artículos usando protocolos y técnicas bien conocidas.

20 En algunas realizaciones, una formulación basada en una cantidad de sólidos comprende:

Resina	entre 70 y 85 partes
Fenólicos	entre 30 y 15 partes
Catalizador	entre 0-0,8 %
Aditivo de flujo	aproximadamente 0,2 %
Cera	aproximadamente 0,5 %
Disolventes	dependiendo de la viscosidad deseada del revestimiento

Propiedades de la Formulación

25 Las composiciones (tales como composiciones de revestimiento) que comprenden polímeros de la presente invención pueden exhibir un rendimiento mejorado como se define en la presente memoria, por ejemplo, pueden exhibir dureza, flexibilidad, resistencia a la corrosión y/o durabilidad a la intemperie mejoradas. Los revestimientos curados que comprenden los polímeros de la presente invención pueden exhibir una amplia gama de propiedades protectoras tales como una o más de: excelente dureza, flexibilidad, aptitud de procesado, resistencia frente a disolvente, manchas, corrosión y/o captación de suciedad, estabilidad hidrolítica frente a la humedad y/o esterilización y/o durabilidad a la intemperie.

30 Dichas propiedades mejoradas pueden ser al menos una, preferentemente una pluralidad, más preferentemente tres o más de esas propiedades enumeradas a continuación. Los polímeros y/o composiciones preferidos y/o las composiciones de revestimiento pueden exhibir propiedades comparables en una o más, preferentemente una pluralidad, más preferentemente tres o más, lo más preferentemente, del resto de propiedades enumeradas numéricamente en la presente memoria.

PROPIEDADES:

35 1. Dureza (Konig, Persoz y/o dureza de lapicero medida como se describe en DIN 53157/1-87 (Konig), DIN 53157/11-87 (Persoz) y/o ISO 3270 - 1984, DIN EN 13523- 4, ECCA T4 y/o ISO 15184:1998 (dureza de lapicero) y/o de otro modo como se describe en la presente memoria).

2. Flexibilidad (se puede medir usando un ensayo de plegado en T como se describe en la norma europea EN 13523-7:2001 y/o de otro modo como se describe en la presente memoria).

40 3. Resistencia a la corrosión (medida como se describe en la presente memoria) se determina visualmente como se describe en la presente memoria y se puntúa de 1-5.

4. Resistencia a la hidrólisis (de acuerdo con los métodos descritos en la presente memoria para determinar la hidrólisis de revestimientos tal y como se describe en la presente memoria).

5. Resistencia a la esterilización (de acuerdo con los métodos descritos en la presente memoria para esterilizar los revestimientos o latas tal como se describe en la presente memoria).

6. Durabilidad a la intemperie (por ejemplo, con respecto a resistencia UV-A y UV-B tal como en el ensayo QUV (una simulación de laboratorio de las fuerzas meteorológicas que causan daño, con el fin de predecir la durabilidad relativa de los revestimientos/materiales expuestos en el entorno externo y descritos en ASTM G 53-95 y/o de otro modo como se describe en la presente memoria)).

7. Resistencia Química (a etil metil cetona (MEK) en el ensayo de frotado doble MEK como se describe en la presente memoria)

10 La resistencia a hidrólisis es una propiedad general útil para todos los revestimientos aunque normalmente la esterilización solo resulta útil para tipos específicos de revestimientos tales como los usados para revestir latas. La resistencia a la esterilización es un tipo específico de resistencia a hidrólisis.

Los porcentajes en peso se calculan, con respecto al peso inicial del polímero. Cuando resulta aplicable, todas las propiedades anteriores hacen referencia a mediciones sobre un polímero curado. El polímero y/o la composición de referencia conocida para estas comparaciones son:

a) Para una propiedad relacionada con el polímero, el poli(macrodíol de carbonato) alifático procedente de 2,2-dialquil-1,3-propanodiol, disponible comercialmente en Perstorp bajo el nombre comercial de Oxymer® M-112.

b) Para una propiedad relacionada con la composición, la composición en la que el polímero de la invención se ha sustituido por el mismo % en peso de Oxymer® M-112. Algunas propiedades del policarbonato comparativo Oxymer® M-112 son: Aspecto a temperatura ambiente - líquido viscoso transparente; Grupos Reactivos 2 hidroxilo; valor de OH 112 mg HOH/g; peso molecular 1.000 g/mol; viscosidad 1,8 mPas (75 °C); Tg (DSC) -23 °C.

Las diferencias en porcentaje para propiedades mejoradas y comparables en la presente memoria se refieren a diferencias fraccionarias entre el polímero y/o la composición de la invención y el polímero y/o la composición conocidos donde la propiedad se mide en las mismas unidades de la misma forma (es decir, si el valor objeto de comparación también se mide como porcentaje no indica una diferencia absoluta).

Los polímeros de la invención se pueden usar para preparar una composición de revestimiento que comprende:

a) un polímero de policarbonato con funcionalidad hidroxilo termoestable de la presente invención como se describe en la presente memoria; y

b) un agente de reticulación capaz de curar el polímero.

30 Los ejemplos de agentes de reticulación apropiados incluyen compuestos que contienen grupos amino, compuestos que contienen grupos isocianato, compuestos que contienen grupos fenoxi, compuestos que contienen una resina fenólica y/o una mezcla de cualesquiera de ellos. El agente de reticulación puede estar seleccionado dependiendo del uso deseado.

Los ejemplos de agentes de reticulación de amino resina apropiados son benzoguanamina, melamina y resinas de urea-formaldehído.

Los ejemplos de agentes de reticulación fenólicos son resinas de novolaca, resoles y bisfenol A.

Los ejemplos de agentes de reticulación apropiados que contienen grupos de isocianato en forma de bloques son diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), 3,4-isocianatometil-1-metil-ciclohexilisocianato (IMCI) y sus dímeros y trímeros. Preferentemente, los agentes de reticulación están en forma de bloques.

Las composiciones de revestimiento que comprenden polímeros de la invención pueden estar sustancialmente libres de diluyentes (tales como disolvente orgánico y/o agua) o pueden comprender disolventes adicionales apropiados (por ejemplo, un disolvente orgánico y/o agua).

Las composiciones de revestimiento preferidas (cuando se aplican in situ tras el curado) que comprenden polímeros de la invención tienen una o más de las siguientes propiedades:

i) una dureza de König de al menos 100; y/o

ii) una flexibilidad de plegado en T de 0,5 a 2,0 T.

Las composiciones más preferidas que comprenden polímeros de la invención producen revestimientos que tienen una dureza de König de 100 a 250, lo más preferentemente de 150 a 200.

Las composiciones más preferidas que comprenden polímeros de la invención producen revestimientos que tienen una flexibilidad de 0 a 1,5 T, lo más preferentemente de 0 a 0,5 T.

Las composiciones de revestimiento preferidas que comprenden polímeros de la invención pueden estar en forma de polvos o líquidos (por ejemplo, un disolvente o basado en agua) y/o se pueden usar como revestimientos y/o adhesivos.

Las composiciones preferidas que comprenden los polímeros de la invención pueden ser filmógenas y/o se pueden curar de forma reactiva y/o por medio de radiación.

Los usos finales preferidos de los polímeros de la invención son revestir superficies metálicas (tales como latas metálicas o bobinas) y/o como revestimientos para su uso en aplicaciones de artes gráficas.

Los polímeros de la presente invención se pueden usar en un método para obtener un artículo y/o un sustrato revestido y curado, comprendiendo el método las etapas de:

A) aplicar una composición de revestimiento que comprende polímeros de la invención a un artículo y/o un sustrato para formar un revestimiento sobre el mismo;

B) curar dicho revestimiento para formar un artículo y/o sustrato revestido y curado.

Los revestimientos preferidos que comprenden los polímeros de la invención cuando están sobre dichos artículos y/o sustratos (es decir, después del curado) tienen una o más de las siguientes propiedades:

i) una dureza de König de al menos 210 o al menos 150

ii) una flexibilidad de plegado en T de 0,5 T.

Los polímeros de la invención y/o la composición que comprende los polímeros de la invención se pueden usar para producir un artículo y/o sustrato que tenga una o más propiedades mejoradas como se describe en la presente memoria, obtenido y/o que se puede obtener por medio de los métodos descritos en la presente memoria.

Los polímeros de la invención también se pueden usar (por ejemplo para preparar cualesquiera de las composiciones descritas en la presente memoria) en combinación con otros policarbonatos preparados por medio de cualquier método apropiado. De manera ventajosa, dichos otros policarbonatos se obtienen y/o se pueden obtener como se describe en cualesquiera de los documentos US 2009-0299032-A, WO 2010-028362, WO 2010-033703, WO 2010-033705, WO 2010-062703, WO 2010-075232.

Ensayos de Aplicación

Escala de puntuación visual

El grado de daño sobre el revestimiento en diversos ensayos de la presente memoria se determina visualmente en base a las siguientes puntuaciones en las que 5 es lo mejor y 0 es lo peor:

5 = muy bueno: sin daño o degradación/decoloración apreciable;

4 = únicamente se aprecia ligero daño o niebla / florecimiento;

3 = daño o niebla / florecimiento claro;

2 = revestimiento parcialmente disuelto;

1 = el revestimiento está disuelto casi por completo;

0 = muy pobre: el revestimiento está completamente disuelto.

Dureza Superficial (dureza de König)

Se determinó la dureza de König siguiendo DIN 53157 NEN5319 usando un equipo de medición de dureza de Erichsen. Los valores se proporcionan en segundos y cuanto más elevado es el valor más duro es el revestimiento.

Una dureza de König por encima de 100 y combinada con un plegado con forma de T de 1T o menor se considera muy bueno.

Dureza Superficial (dureza de lapicero)

Se determinó la dureza de lapicero siguiendo ISO 15184:1998 usando un conjunto de lapiceros de dibujo KOH-I-NOR en el siguiente intervalo: 6B - 5B - 4B - 3B - 2B - B - HB - F - H - 2H - 3H - 4H - 5H - 6H (blando a duro). El más duro que no penetra en el revestimiento determina el grado de dureza. La mínima dureza necesaria es 1H. Cuando se obtiene una dureza de al menos 3H con un plegado con forma de T de 1T o menor, esto se considera muy

bueno.

Flexibilidad (plegado con forma de T)

Se puede medir usando un ensayo de plegado con forma de T tal y como se describe en la norma europea EN 13523-7:2001. Un plegado con forma de T de 1T o menor se considera muy flexible. En general, se persigue una

Flexibilidad (plegado cuneiforme)

También se mide la flexibilidad usando un ensayo de plegado cuneiforme. El ensayo de plegado cuneiforme se usa para medir la flexibilidad de un revestimiento sobre un sustrato metálico por medio de deformación rápida. El sustrato metálico revestido y plegado se somete a una fuerza de impacto prescrita. La parte no dañada del revestimiento sobre el pliegue resulta decisiva. El aparato usado es un dispositivo de ensayo de impacto y plegado de Erichsen, modelo 471; paneles revestidos, 50 mm x 140 mm. Los reactivos usados son una disolución de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 100,0 %; ácido cítrico 50,0 %, ácido clorhídrico 37 % (1,37 %) y agua-DM desmineralizada (1000).

El panel revestido se pliega lentamente sobre una barra pequeña y se une una herramienta de impacto a la parte superior del dispositivo de ensayo. El panel plegado se dobla sobre un yunque con un lado tocando la plancha de detención. El panel se deforma por medio de la herramienta de impacto en caída libre. La herramienta de impacto se elevada desde el yunque, y se retira el panel deformado y se sumerge en la disolución de sulfato de cobre durante 5 minutos.

La parte no dañada del revestimiento sobre el pliegue resulta decisiva y esta se define como el porcentaje libre de fisuras de un revestimiento que se calcula como se muestra a continuación.

$$\% \text{ libre de fisuras} = \frac{\text{mm. sin fisuras}}{\text{longitud del revestimiento sobre el panel (118 mm.)}} \times 100\%$$

Se determina una "línea de corrosión" como se muestra a continuación. El punto de partida de la medición es el pliegue menos agudo y el punto final de la medición es el extremo del área fisurada (indicado por un color rojo-marrón a partir de la reacción de sulfato de cobre con la plancha de estaño).

$$\text{mm sin fisuración} = \text{longitud del panel} - \text{longitud de "línea de corrosión"}$$

Un porcentaje libre de fisuras mayor de un 80 % se considera muy flexible.

Flexibilidad (Caja Asimétrica)

Se puede medir la flexibilidad usando un ensayo de Caja Asimétrica. Se elimina una lámina de la caja de manera que la deformación sea diferente a la del ensayo de plegado cuneiforme. En la mayoría de los casos, la caja asimétrica también se esteriliza en diferentes entornos, para evaluar la flexibilidad. Resulta aceptable, para una composición de revestimiento apropiada para aplicación universal, que el borde más agudo de la caja pueda verse dañado. La evaluación es en una escala visual en la que 5 indica que el borde más agudo no se ve dañado, 4 indica que el borde más agudo está dañado, y 3 indica que el borde siguiente también se ve dañado.

Flexibilidad (impacto inverso)

La resistencia a la deformación rápida o impacto inverso es otro ensayo de flexibilidad. Se mide de acuerdo con ECCA-T5. Un resultado de 70 libras por pulgada (12250 N/m) u 8 J, sobre paneles de aluminio, se considera bueno.

Resistencia a la esterilización y resistencia a la pasteurización

Se pueden evaluar los revestimientos destinados a contacto directo con alimentos con el fin de controlar su resistencia. Los revestimientos se exponen a soluciones y temperaturas convencionales que simulan las condiciones reales de pasteurización práctica de recipientes llenos. El aparato usado para evaluar la resistencia a la esterilización son un autoclave PBI Beta 25 y un autoclave PBI Mini-Matic. El aparato usado para evaluar la resistencia a la pasteurización son el sensor de temperatura electrónico IKA-Werke ETS-D4 fussy y una plancha caliente. Los reactivos usados son: Agua potable: 2 % de ácido láctico en agua (DM); 2 % de ácido cítrico en agua DM; 2 % de ácido acético en agua-DM; 3 % de ácido acético en agua-DM; 3 % de NaCl en agua-DM; 2 % de NaCl + 3 % de ácido acético en agua-DM; y otras disoluciones necesarias.

La resistencia a la esterilización se somete a ensayo en las siguientes condiciones (1 hora a $130^\circ\text{C} \pm 1,8 \text{ bar}$) y el método es como se muestra a continuación. Se preparan paneles (una anchura de al menos 35 mm), copas o extremos de latas para esterilización. Se coloca un recipiente de autoclave con el material de ensayo en el interior del autoclave. Se llena parcialmente el autoclave con agua, de manera que los paneles planos queden sumergidos por mitades en el agua. Las copas deberían quedar completamente sumergidas. Cuando se usan reactivos

diferentes de agua, el autoclave no se debería llenar (directamente) con estas disoluciones. En lugar de colocar el material en un recipiente de vidrio, el recipiente se coloca en el autoclave que posteriormente se rellena con agua hasta alcanzar el mismo nivel que las disoluciones del recipiente. El borde y la válvula de presión del autoclave se cierran, se conecta el suministro energético, se ajusta la secuencia de esterilización necesaria y se da comienzo. Se libera presión tras la esterilización mediante la apertura de la válvula de presión, y se retiran el recipiente y los paneles del autoclave.

La resistencia a la pasteurización se somete a ensayo en las siguientes condiciones (45 minutos a 80 °C) y el método es el siguiente. Se preparan paneles (una anchura de al menos 35 mm), copas o extremos de latas para pasteurización. Se llena un vaso con agua potable que se calienta con una placa caliente 80 °C (tal y como se mide por medio del sensor de temperatura electrónico). Se colocan los objetos de ensayo en agua durante 45 minutos y se permite la pasteurización y posteriormente se retiran los paneles de ensayo del agua.

Se evalúan tanto esterilización como la pasteurización de manera visual de la misma forma. Se retiran los paneles de la disolución caliente, se aclaran con agua del grifo inmediatamente, a continuación, se secan y se colocan con el lado revestido hacia abajo sobre una toalla. Se evalúan la fase de vapor y la fase líquida en cuanto a enrojecimiento, formación de ampollas, diferencias de color, reblandecimiento y adhesión. El enrojecimiento, la formación de puntos, la corrosión y la adhesión se evalúan cada uno por separado usando una escala visual descrita en la presente memoria (5 = mejor, 1 = peor). Se evalúan los extremos de lata únicamente para la fase líquida. También se mide la porosidad (pequeñas fisuras) del revestimiento antes y después de la esterilización a través de la medición de la corriente eléctrica.

Para el extremo de lata, la porosidad inicialmente y tras la esterilización es < 10 mA.

Para el extremo de lata la corrosión es > 4, la adhesión es > 4, el enrojecimiento es > 4.

Para la plancha lisa en la fase gas > 4,5.

Para la plancha lisa en la fase líquida > 4 para todos los entornos.

Resistencia Química (frotados con MEK)

Se determina el grado de reticulación de un revestimiento por medio de su resistencia al frotado con un trapo que se humedece con un disolvente orgánico fuerte. El aparato usado es una máquina de ensayo de frotado MED DJH Designs y almohadillas Greenson 4x4. El reactivo usado es etil metil cetona (MEK). El panel revestido objeto de ensayo es al menos 13x3 cm y se pega o fija sobre la máquina. Se humedece la almohadilla automáticamente con aproximadamente 2 ml de MEK. Se mueve automáticamente la almohadilla humedecida durante una longitud de aproximadamente 12 cm hacia adelante y hacia atrás en un movimiento, que se repite de forma continua con una presión de 3 kg y un tiempo de ciclo de aproximadamente 1 segundo. Un frotado doble es un ciclo y el procedimiento se repite durante 100 ciclos o hasta que el revestimiento se rompe o se disuelve y el metal desnudo (o la capa de imprimación) se hace visible. Los revestimientos mates se vuelven brillantes durante el ensayo MEK pero esto no se puntúa como daño al revestimiento. Después del ensayo, se examina visualmente el revestimiento en el medio de la zona frotada y se puntúa de 5 a 1 como se ha indicado con anterioridad. Para resultar aceptable para su uso en muchas aplicaciones, típicamente los revestimientos tienen una resistencia química de 100 frotados dobles de MEK. Para las latas con revestimiento, la resistencia MEKM no constituye un criterio relevante.

Durabilidad a la intemperie (ensayo QUV)

El ensayo QUV es una simulación de laboratorio de las fuerzas meteorológicas que provocan daño, con el fin de predecir la durabilidad relativa de los revestimientos/materiales expuestos a un ambiente de intemperie de acuerdo con ASTM G 53-95. El aparato usado es un dispositivo de alteración a la intemperie acelerada Q.U.V. y ocho lámparas fluorescentes UV-B 313. El reactivo usado es agua desmineralizada. Se revistieron los paneles/materiales de tamaño 75 x 150 mm con los revestimientos de ensayo y se expusieron a ciclos de ensayo durante cuatro horas de radiación UV a 50 °C con humedad relativa de un 40 %. Se montan los paneles de ensayo/materiales en las hileras de muestras de ensayo con las superficies de ensayo mirando hacia las lámparas UV. Se rellenan los espacios vacíos con paneles de blanco para mantener las condiciones de ensayo dentro de la cámara. El tiempo total de exposición se mide por medio del aparato. Se miden los valores de brillo a 20°, 60° y L*, a*, b* y se concluye el ensayo cuando para los revestimientos de alto brillo: brillo a 20° es < 20 % y para el revestimiento de semibrillo: brillo a 60° es 50 % del brillo original. De acuerdo con ECCA T10, se obtienen 2000 horas QUV-A para un buen sistema duradero a la intemperie. De acuerdo con ECCA T10, se obtienen 1000 horas QUV-B para un buen sistema duradero a la intemperie.

Ensayo de Pulverización de Sal

Se sometió a ensayo la resistencia a una niebla de pulverización de sal usando un método de ensay T8 ECCA. Se usó una niebla de pulverización de sal neutra de un 5 % de disolución de NaCl. Se diseñó la muestra de acuerdo con la Opción 2 en el método de ensayo. Se protegieron los bordes y la parte trasera por medio de cinta adhesiva. Después de 1000 horas, se comprobó la pérdida de adhesión, el arraste y la formación de burbujas. Un paso del

ensayo de pulverización de sal de 1000 horas se considera bueno.

Polímeros sometidos a ensayo

5 Se sometieron a ensayo determinados polímeros indicados como PC 1 a PC 36 y se proporcionan los datos de ensayo para algunos de estos polímeros (polímeros PC2 y PC9 también se sometieron a ensayo de forma similar para lograr resultados similares aunque los datos no se muestren a continuación).

Polímeros apropiados para revestir latas metálicas o bobinas

También se formulan los siguientes polímeros en cualesquiera de las composiciones de revestimiento descritas en la presente memoria, para producir composiciones mejoradas que pueden ser particularmente apropiadas para revestir el interior de una lata metálica y/o una bobina metálica o el exterior de una lata metálica.

10 Tabla 1.

Entrada	Ejemplo	Iniciador	f	Mn(g/mol)	PDI (M _w /M _n)	Tg (°C)	Nº OH teor.	Nº ácido	% en moles ¹ PPC	% en moles ¹ PC
1	PC15	DPG	2	1500	1,03	15	74,8	< 1	98 %	1 %
2	PC4	DPG	2	2400	1,05	10	47	2	97 %	2 %
3	PC16	DPG	2	2700	1,07	9	42	1	97 %	2 %
4	PC17	DPG	2	2900	1,04	14	39	< 1	97 %	2 %
5	PC18	DPG	2	3000	1,04	-17	37	< 1	87 %	5 %
6	PC19	DPG	2	3000	1,04	4	37	< 1	96 %	1 %
7	PC1	DPG	2	3000	1,04	11	37	< 1	97 %	1 %
8	PC14	Aldrich PEG 400 diol	2	3000	1,05		37	< 1	98 %	2 %
9	PC20	DPG	2	3100	1,05	3	36	1	98 %	1 %
10	PC21	DPG	2	3100	1,08	6	36	1	97 %	2 %
11	PC22	DPG	2	3151	1,04	-13	36	< 1	89 %	4 %
12	PC3	DPG	2	3370	1,03	15	33	< 1	98 %	1 %
13	PC23	DPG	2	3700	1,6	7	30	< 1		1 %
14	PC6	DPG	2	5800	1,03	22	19	< 1		< 1 %

Entrada	Ejemplo	Iniciador	f	Mn(g/mol)	PDI (M _w /M _n)	Tg (°C)	Nº OH teor.	Nº ácido	% en moles¹ PPC	% en moles¹ PC
15	PC7	DPG	2	11700	1,02	27	10	<1		<1 %
16	PC24		3	1500	1,05	15	112	<1		
17	PC8	Poliol 3611	3	1900	1,05	-4	89	1	95 %	4 %
18	PC8r	Poliol 3611	3	1900	1,05		89	<1	99 %	1 %
19	PC25	propoxilato de glicerol	3	2000	1,06	0	84	<1	98 %	2 %
20	PC10	Poliol 3611	3	2800	1,07	3	60	<1	97 %	2 %
21	PC5	Poliol 3611	3	4000	1,05	3	42	1	94 %	4 %
22	PC12	Poliol 3165	3	4300	1,05	-8	39	<1	97 %	2 %
23	PC26	Poliol 3611	3	6300	1,03	22	27	<1		<1 %
24	PC27	Poliol 3611	3	11200	1,02	23	15	<1		<1 %
25	PC28	Polyol4640	4	2000	1,06	-6	112	<1	97 %	3 %
26	PC29	Polyol4640	4	2000	1,06		112	<1	99 %	<1 %
27	PC11	Polyol4640	4	2900	1,09	4	77	<1	98 %	2 %
28	PC30	Polyol4640	4	3900	1,05	0	58	1	94 %	4 %
29	PC13	Polyol4290	4	4100	1,08	-2	55	<1	96 %	2 %
30	PC31		4	6500	1,06	8	35			
31	PC32		4	8500	1,06	12	26			
32	PC33	Poliol R6405	6	3100	1,2	-7	109		96 %	2 %

Entrada	Ejemplo	Iniciador	f	Mn(g/mol)	PDI (M _w /M _n)	Tg (°C)	Nº OH teor.	Nº ácido	% en moles ⁱ PPC	% en moles ⁱ PC
33	PC34	Poliol R6405	6	3400	1,2	-2	99		97 %	3 %
34	PC35		6	5000	1,1	4	67,3			
35	PC36		6	8500	1,2	8	39,6			

ⁱ El disolvente residual representa cualquier porcentaje restante de material no tenido en cuenta por el % en moles de PPC + % en moles de PC.

Composiciones de revestimiento sometidas a ensayo

Ejemplo 1. Composición de revestimiento

Se disolvieron 39,8 partes en peso de resina Novomer PC8 en 17,1 partes en peso de una mezcla de disolvente Naphtha 150/éster dibásico (en una relación en peso de 1:1), 10,2 partes sólidas en peso de resina fenólica, 0,17 partes sólidas en peso de ácido fosfórico como catalizador y 24,5 partes en peso de disolvente (metoxi propilacetato/éster dibásico 1:1).

Revestimiento comparativo - Ejemplo A

Se disolvieron 31,8 partes en peso de Uralac SH978 en 31,8 partes en peso de una mezcla de disolvente Naphtha 100/éster dibásico (en una relación en peso de 1:1), 7,9 partes sólidas en peso de resina fenólica, 0,2 partes sólidas en peso de ácido fosfórico como catalizador y 4,5 partes en peso de disolvente (disolvente Naphtha 150/éster dibásico 1:1).

Se aplicaron los revestimientos con un dispositivo de revestimiento de rodillos a un material ETP usado para preparar las latas de metal. La Tabla 2 muestra a continuación las condiciones de horno y peso de revestimiento:

Tabla 2.

	Ejemplo 1	Ejemplo A
Viscosidad, copa Din 4 (norma DIN 53211)	100"	110"
Contenido de Sólidos:	50 %	50 %
Condiciones de horno:	10 minutos a 200 °C	10 minutos a 200 °C
Peso de revestimiento mg/cm ²	7-8	7-8

Las propiedades de estos revestimientos se proporcionan en la Tabla 3.

Tabla 3.

	Ejemplo 1	Ejemplo A
Aspecto de película	OK	OK
Frotados dobles MEK	55	20
% libre de fisuras en plegado cuneiforme	80	100
Flexibilidad copa DSM (antes/después éster)	5/5-	5/5
Ester. agua del grifo (fase líquida/fase gas)	4,5sp/5-	5/5
3 % NaCl (fase líquida/fase gas)	5/5	5bl/5sp bl
2 % Ácido Láctico (fase líquida/fase gas)	5bl/4+	4bl/5sp
3 % Ácido ac./2 % de NaCl (fase líquida/fase gas)	5bl4,5	5bl/5

Se esterilizó cada revestimiento durante 1 hora a una temperatura de 130 °C en diferentes medios. Se evaluaron las propiedades de esterilización visualmente donde 1 = muy mala, 5 = excelente. Sp indica puntos sobre el revestimiento, bl indica enrojecimiento.

Las resinas de la invención se pueden curar con resinas fenólicas para obtener revestimientos que se pueden usar para revestir el interior de latas metálicas.

Composición de revestimiento transparente

Se diluyeron los polímeros de la invención con una mezcla de Solvesso 150 ND y Ésteres Dibásicos (DBE) hasta un contenido de sólidos de un 60 %. La disolución de resina obtenida de este modo (77,1 partes) se mezcló con 8,2 partes en peso de agente de reticulación de melamina Cymel 303, 0,5 partes en peso del agente de flujo afinado al 50 % Urad dd27, 0,5 partes de catalizador de ácido dinonilnaftalen disulfónico Nacure 155 y 13,7 partes en peso de una mezcla de disolventes Solvesso 150ND y DBE para producir una composición de revestimiento transparente que se usó en los siguientes ensayos.

Se aplicó una composición de revestimiento transparente a una panel de aluminio con una barra de alambre y se curó en un horno hasta una temperatura máxima de metal (PMT) de 216 °C. Se determinaron las siguientes partes:

Tabla 4.

Revestimiento transparente PCarb./HMMM relación 85/15			
Ctg basado en	A416	A41E	M112
Espesor de Película Seca	12 mu	12 mu	11 mu
MEK-res	100-4	100-4	100-3
Dureza de Koenig	239	244	31
Plegado con forma de T	0,5T	1 T	0 - 0,5T

Revestimiento transparente PCarb./HMMM relación 85/15				
Ctg basado en	A482	F954F	A4E0	A530
Espesor de Película Seca	27 mu	26 mu	25 mu	24 mu
MEK-res	100/3	100/3	100/4	100/2
Dureza de Koenig	217	211	218	235
Plegado con forma de T	0,5 T	0,5 T	0,5 T	0,5 T
Dureza de lapicero	4H	3H	3H	3H

Preparación de una composición de revestimiento transparente con policarbonato/isocianato

Se mezcló una disolución de resina de policarbonato al 60 % con el agente de reticulación HDI Uradur YB147. Se determinó la cantidad del presente agente de reticulación, estequiométrica, en base al número de OH de la resina y el contenido de NCO del isocianato. A esta mezcla, se añadieron un agente de flujo Urad DD27 y el catalizador de tipo dilaurato de di-n-butilestano Metatin 712 ES. Se disolvió la mezcla obtenida de este modo con una mezcla 1:1 de Solvesso 150 ND y DBE, para formar una composición de revestimiento que tenía un 55 % de contenido de sólidos. Se sometió a ensayo el revestimiento como se describe en la presente memoria.

Preparación de un revestimiento blanco

Se formó una pasta de pigmento a escala de laboratorio por medio de trituration con perlas de vidrio en un recipiente de vidrio con el uso de un agitador de alta velocidad (Dispermat). La pasta comprendió: una disolución al 60 % de la resina objeto de ensayo, pigmento de TiO₂ (Kronos 2160), coadyuvante de dispersión (Disperbyk 180) y disolvente (disolvente naphtha 150 ND y DBE). Tras la trituration, se separó la pasta de las perlas de vidrio con un tamiz para producir una pasta triturada.

Se preparó un vehículo de mezcla por medio de mezcla: una disolución al 60 % de la resina objeto de ensayo, un agente de reticulación (ya sea el agente de reticulación HMMM Cymel 303 o el agente de reticulación de isocianato Uradur YB147) un catalizador de ácido (ya sea un catalizador de ácido dinonilnaftalen disulfónico Nacure 155 o un catalizador DBTDL Metatin 712 ES) y disolvente (Solven naphtha 150 ND y DBE).

Se añadió el vehículo de mezcla a la pasta triturada y se agitó para producir una mezcla homogénea dando como resultado una composición de revestimiento blanca brillante usada en los ensayos descritos en la presente memoria. Para producir revestimientos semibrillantes se añadió un agente de mateado (Syloid C809) a la composición de revestimiento agitada para formar una mezcla homogénea.

5 Tabla 5.

	Poliéster blanco Revestimiento protector	Policarbonato Revestimiento protector blanco	Policarbonato Revestimiento protector blanco
Pasta	PE/HMMM	Polycarb./HMMM	Polycarb./NCO
Uralac SN841 S2G3-60 ND	19,2		
Novomer Polycarbonate A482(60 %)	-	18,5	15,6
Kronos 2160	34,5	33,3	28,0
Urad DD27 (50 % en K176/S12 3/1)	0,3	-	-
Disperbyk 180	0,0	2,6	0,8
Solvent Naphta 150 ND	4,7	3,9	3,3
Butilglicol	1,6	-	-
DBE	-	3,9	3,3
	60,3	62,2	

Se trituró la pasta durante 15 minutos a 2000 rpm y 10 minutos a 1000 rpm

Vehículo de mezcla			
Uralac SN841 S2G3-60 ND	28,9		
Novomer Polycarbonate A482(60 %)		28,7	24,1
Cymel 303	5,2	5,0	
Uradur YB147	-	-	13,6
Nacure 1419	0,3	-	-
Nacure 155	-	0,3	-
Metatin 712 ES	-	-	0,4
Syloid C809	(1,5)	(1,5)	(1,5)
Solvent Naphta 150 ND	4,1	-	-
Butil glicol	1,4	1,9	5,5
DBE	-	1,9	5,5
Peso Total	100,0	100,0	100,0

10 Se aplicaron revestimientos blancos a un sustrato de aluminio con una barra de alambre. Se curaron los sistemas de poliéster a una temperatura media máxima (PMT) de 232 °C y se curaron los sistemas de policarbonato a 210 °C.

Tabla 6: Propiedades de los revestimientos protectores blancos sobre aluminio.

	A482/HMMM	A482/NCO	SN841/HMMM	A482/HMMM	A482/NCO	SN841/HMMM
	Sin agente de mateado			Con agente de mateado		
Relación	85/15	70/30	85/15	85/15	70/30	85/15
Unión./CL						
Pigmento/Aglutinante	1	1	1	1	1	1
PMT	210 °C	210 °C	232 °C	210 °C	210 °C	232 °C
Espesor de película seca	23 micrómetros	20 micrómetros	21 micrómetros	23 micrómetros	22 micrómetros	21 micrómetros
MEK-res.	>100 DR	>100 DR	>100 DR	>100 DR	>100 DR	>100 DR
Dureza	157	144	134	125	123	129
Koenig						
Dureza de lapicero	5 H	3H	H	3H	2H	2H
Plegado con forma de T	1 T	1 T	0,5 T	1 T	1 T	1 T

Preparación de una imprimación

- 5 Se preparó una pasta de imprimación de pigmento a partir de los siguientes ingredientes: una parte de la resina de aglutinante, un pigmento de TiO₂ (Kronos 2190), un pigmento anticorrosión (Heucophos SRPP), un material de relleno (Tale AT1), un agente de mateado (Aerosil R972) y un disolvente. Se trituraron estos ingredientes con perlas

de vidrio en un dispositivo de agitación de alta velocidad (Dispermat). Tras triturar, se separaron las perlas de vidrio de la pasta por medio de un tamiz.

- 5 Se preparó un vehículo de mezcla a partir de los siguientes ingredientes: la parte restante de la resina de aglutinante, un agente de reticulación de melamina (Cymel 303), un agente de flujo (Urad DD27), catalizadores (co-catalizador de ácido fosfórico en forma de bloques epoxi y/o ácido sulfónico) y un disolvente. El vehículo de mezcla se añadió a la pasta y se agitó la mezcla de manera homogénea.

Tabla 7.

Pasta	Imprimación de poliéster	Imprimación de policarbonato
Uralac SN989	18,1	
Novomer A462		18,55
Kronos 2190	7,5	7,68
Heucophos SRPP	5,1	5,20
Tale AT1	2,1	2,18
Aerosil R972	0,9	0,92
Solv.150/BG 3/2	8,0	0,00
Solv.150/DBE 1/1		8,25
	41,72	42,79
Se trituró la pasta durante 15 minutos a 2000 rpm y 10 minutos a 1000 rpm		
Vehículo de mezcla	Imprimación de poliéster	Imprimación de policarbonato
Uralac SN989	29,4	-
Novomer A462	-	30,16
Cymel 303	5,0	5,14
Ácido fosfórico con forma de bloques epoxi	9,6	9,82
Co-catalizador de ácido sulfónico	2,3	2,33
Urad dd27	0,5	0,46
Solv.150/BG 3/2	11,6	0,00
Solv.150/DBE 1/1		9,30
Peso Total	100	100

Ácido fosfórico con forma de bloques epoxi

Co-catalizador de ácido sulfónico

Solvesso 150	34,50	Solvesso 150	42,75
Butil glicol	23,00	Butil glicol	28,5
Epikote 828	22,20	Epikote 828	8,72
Phosphorzuur 85 %	9,10	Cycat 600*	20,03
n-Butanol	11,20		
	100,00		100,00

Cycat 600 = 70 % en alcohol isopropílico

Propiedades de imprimación en un sistema con revestimiento protector de poliéster

Tabla 8.

Sustrato	Acero HDG		Acero Galfan	
Imprimación basada en	SN989	Novomer A482	SN989	Novomer A482
Revestimiento protector SG blanco	PE	PE	PE	PE
Imprimación PMT	216 °C	216 °C	216 °C	216 °C
Revestimiento protector PMT	241 °C	241 °C	241 °C	241 °C
Imprimación DFT	4-6 μ	4-6 μ	4-6 μ	4-6 μ
Revestimiento protector DFT	+/- 20 μ	+/- 20 μ	+/- 20 μ	+/- 20 μ
MEK-res. Sistema	>100 DR	>100 DR	100 DR	100 DR
Dureza de Koenig	150	153	140	144
Plegado con forma de T	1 T	1 T	0T	0,5 T
1000 horas pulverización de sal	++	++	--	++

Se sometieron a ensayo determinados polímeros indicados PC 1a a PC 12a de la presente memoria en los Ejemplos I a XV para ilustrar la invención

5

Tabla 9.

Polímero	Iniciador	f	Mn ¹ (g/mol)	PDI (M _w /M _n)	Tg ² (°C)	Teor. N°. OH	% en peso PPC ³	% en peso PC ⁴
PC1a	DPG	2	3000	1,04	11	37	97 %	1 %
PC2a	DPG	2	2400	1,05	10	47	97 %	2 %
PC3a	DPG	2	3370	1,03	15	33	98 %	1 %
PC4a	Poliol Perstorp 3611	3	4000	1,05	3	42	94 %	4 %
PC5a	DPG	2	11700	1,02	27	10		< 1 %
PC6a	Hexanodiol	2	2800	1,08	9	40	98 %	2 %
PC7a	Butanodiol	2	3000	1,04	8	37	98 %	< 1 %
PC8a	Poliol Perstorp 3611	3	1900	1,05	-4	89	95 %	4 %
PC9a	Poliol Perstorp 4640	4	2900	1,09	4	77	98 %	2 %
PC10a	Poliol Perstorp 4290	4	4100	1,08	-2	55	96 %	2 %
PC11a	Poliol Perstorp R6405	6	3400	1,2	-2	99	97 %	3 %
PC12a	PE1700 ⁵	3	3100	1,7	-14	36	96 %	4 %

¹ Peso molecular Mn tal y como se mide con Cromatografía de Permeabilidad de Gel usando un patrón de poliestireno

² Temperatura de transición vítrea medida con un Calorímetro de Barrido Diferencial Mettler Toledo DSC1, usando dos ciclos térmicos de 20 °C/minuto desde 25-180 °C y midiendo la temperatura de aparición de transición vítrea del segundo ciclo térmico.

^{3,4} Polio(poliol de carbonato de propileno) (PPC) y carbonato de propileno (PC) se miden en relevancia usando RMN ¹H. El pico PPC es el metino (multiplete amplio, 1 H) a 5,0 ppm; el pico de carbonato cíclico de diagnóstico es un pico de metileno diasterotópico (tripleto, 1H) a 4,55 ppm. Normalmente, PPC + PC no es un 100 % ya que un pequeño porcentaje de disolvente también está presente pero no se menciona en este caso.

⁵ PE 1700 es un poliéster que contiene un 16 % en moles de dietilen glicol, un 28 % en moles de hexanodiol, un 14 % en moles de trimetilolpropano, un 21 % en moles de ácido tereftálico y un 21 % en moles de ácido isoftálico, y que tiene un peso molecular Mn de 1700 g/mol.

20 Composiciones de revestimiento sometidas a ensayo

Ejemplo I a V Composición de revestimiento transparente

Se diluyó el polímero PC1a, PC2a, PC3a, PC4a o PC5a de la invención con una mezcla de Solvesso 150 ND (Exxon) y Ésteres Dibásicos (DBE, Rhodia) hasta un contenido de sólidos de un 60 % en peso. La disolución de resina obtenida de este modo (77,1 partes) se mezcló con 8,2 partes en peso de agente de reticulación de melamina

Cymel 303LF (Cytec), 0,5 partes en peso del agente de flujo Urad dd27 (DSM) afinado al 50 % en Solvesso 150 ND, 0,5 partes de catalizador de ácido dinonilnaftalen disulfónico Nacure 155 (King Industries) y 13,7 partes en peso de una mezcla de disolventes Solvesso 150 ND y DBE para producir una composición de revestimiento transparente.

Ejemplo Comparativo A: Composición de revestimiento transparente

- 5 Se preparó una composición de revestimiento transparente de acuerdo con el procedimiento, cantidades y materiales del Ejemplo I a V, donde PC1a, PC2a, PC3a, PC4a o PC5a se sustituyó por el polímero M112 (Perstorp).

Se aplicó la composición de revestimiento transparente a un panel de aluminio cromado con una barra de alambre y se curó en un horno hasta una temperatura máxima de metal (PMT) de 216 °C. Se determinaron las siguientes propiedades:

- 10 Tabla 10. Propiedades de revestimiento transparente de las composiciones de revestimiento de los Ejemplos I a V y Ejemplo Comparativo A.

Ejemplo	A	I	II	III	IV	V
Ctg basado en	M112	PC1a	PC2a	PC3a	PC4a	PC5a
Espesor de Película Seca	11 mu	12 mu	26 mu	26 mu	25 mu	24 mu
MEK-res	100/3	100/4	100/3	100/3	100/4	100/2
Dureza de Koenig	31	239	211	211	218	235
Plegado con forma de T	0-0,5T	0,5T	0,5 T	0,5 T	0,5 T	0,5 T
Dureza de lapicero			3H	3H	3H	3H

El Ejemplo I muestra en comparación con el Ejemplo Comparativo A que poli(carbonato de propileno) poliol PC 1a tiene una dureza de Koenig muy mejorada.

- 15 El Ejemplo II a V muestran que poli(carbonato de propileno) poliol PC2a, PC3a, PC4a, PC5a, que varían en peso molecular Mn de 2400 a 11700, y varían en Tg de 3 a 27 °C, y varían en A (como se ha mostrado anteriormente) de dipropilén glicol y trimetilolpropano, tienen excelentes propiedades de dureza y flexibilidad.

Los Ejemplos I a V conducen a propiedades que hacen al poli(carbonato de propileno) poliol de la presente invención muy apropiado para aplicaciones de revestimiento de bobinas.

- 20 Ejemplo VI Composición de revestimiento blanco

Se formó una pasta de pigmento por medio de trituración con perlas de vidrio en un recipiente de vidrio con el uso de un agitador de alta velocidad (Dispermat). La pasta comprendió: un 60 % en disolución de DBE de PC3a, pigmento de TiO₂ (Kronos 2160), dispersión de coadyuvante Disperbyk 180 (BYK), Solvesso 150ND y DBE. Tras la trituración, se separó la pasta de las perlas de vidrio con un tamiz para producir una pasta triturada.

- 25 Se preparó un vehículo de mezcla por medio de mezcla: 60 % en disolución BDE de PC3a objeto de ensayo, un agente de reticulación de isocianato Uradur YB147 (DSM), catalizador Metatin 712 ES (Rohm and Haas), Solvesso 150 ND, butilglicol (DOW) y DBE.

Se añadió el vehículo de mezcla a la pasta triturada y se agitó para producir una mezcla homogénea dando como resultado una composición de revestimiento blanca brillante usada en los ensayos descritos en la presente memoria.

- 30 Ejemplo VII Composición de revestimiento blanco

Se preparó una composición de revestimiento blanco a partir de PC3a de manera similar a lo descrito en el ejemplo VI, con la excepción del agente de reticulación, catalizador y las cantidades. Como agente de reticulación, se usó Cymel 303LF y como catalizador Nacure 155. Las cantidades usadas se listan en la Tabla 11.

Ejemplo VIII Composición de revestimiento blanco

- 35 Se preparó una mezcla de poli(carbonato de propileno) que contenía PC6a y que contenía un 20 % de PC6a que se modificó con anhídrido de ácido succínico. Para obtener el PC3a modificado, se hizo reaccionar un 3,5 % en peso de anhídrido de ácido succínico con PC6a a 85 °C durante 2 horas y usando un 0,1 % en peso de 1,1,3,3-tetrametilguanidina. El PC3a modificado tuvo un valor de ácido teórico de 20 mg de KOH/g.

- 40 Se formó una pasta de pigmento por medio de trituración con perlas de vidrio en un recipiente de vidrio con el uso de un agitador de alta velocidad. La pasta comprendió: un 60 % en disolución DBE de mezcla de poli(poliol de carbonato de propileno), Kronos 2160 y 1-metoxi-2-propilacetato (MPA, BASF). Tras la trituración, se separó la pasta de las perlas de vidrio con un tamiz para producir una pasta triturada.

Se preparó un vehículo de mezcla por medio de mezcla: un 60 % en disolución de DBE de mezcla de poli(poliol de carbonato de propileno), un agente de reticulación de melamina Cymel 303LF, un catalizador Nacure 155 y DBE. Se añadió el vehículo de mezcla a la pasta triturada y se agitó para producir una mezcla homogénea dando como resultado una composición de revestimiento blanca brillante usada en los ensayos descritos en la presente memoria.

Ejemplo IX Composición de revestimiento blanco

Se preparó una composición de revestimiento blanco a partir de PC7a de manera similar a lo descrito en el ejemplo VIII, y donde PC6a se sustituyó por PC7a.

Se aplicaron las composiciones de revestimiento blanco a un sustrato de aluminio con una barra de alambre y se curó a una temperatura máxima de metal (PMT) de 232 °C para el Ejemplo VIII y IV y 210 °C para el Ejemplo VI y VIE.

Tabla 11. Composición de revestimiento blanco y propiedades de revestimiento

Ejemplo	VI	VII	VIII	IX
Composición basada en	PC3a	PC3a	Mezcla PC6a	Mezcla PC7a
Pasta				
Polycarbonatopoliol (60 %)	15,6	18,5	19,8	19,8
Kronos 2160	28,0	33,3	35,6	35,6
Disperbyk 180	0,8	2,6	-	-
Solvesso 150ND	3,3	3,9	-	-
MPA	-	-	8,3	8,3
DBE	3,3	3,9	-	-

Se trituro la pasta durante 15 minutos a 2000 rpm y 10 minutos a 1000 rpm

Vehículo de mezcla				
Polycarbonatopoliol (60 %)	24,1	28,7	30,7	30,7
Cymel 303LF	-	5,0	5,4	5,3
Uradur YB147	13,6	-	-	-
Nacure 155	-	0,35	0,13	0,15
Metatin 712 ES	0,4	-	-	-
Butil glicol	5,5	1,9	-	-
DBE	5,5	1,9	-	-
Peso Total	100	100	100	100
Propiedades de revestimiento				
Espesor de Película Seca	22 µ	23 µ	22 µ	24 µ
MEK-res	>100 DR	>100 DR	>100 DR	>100 DR
Dureza de Koenig	144	157	137	155
Plegado con forma de T	1 T	1 T	0,5 T	0,5 T
Dureza de lapicero	3H	5H	4H	6H
Impacto inverso		pequeñas fisuras	pasa	pasa
QUV-A			2000 horas	
QUV-B			2170 horas	

El Ejemplo VI muestra que el poli(poliol de carbonato de propileno) en composiciones de revestimiento blanco se puede curar con un isocianato como agente de reticulación obteniéndose un revestimiento flexible con elevada dureza.

El Ejemplo VII, VIII y IX muestran que diferentes agentes de transferencia de cadena, dipropilen glicol, butanodiol y hexanodiol, en composiciones de revestimiento blanco conducen a una excelente combinación de flexibilidad y dureza.

- 5 El Ejemplo VIII muestra que el poli(poliol de carbonato de propileno) PC6a basado en los resultados QUV es muy apropiado para aplicaciones de exterior, que en el presente ejemplo es una aplicación de bobina exterior.

El Ejemplo VIII y IX muestran que la omisión del agente de dispersión, la modificación del tipo de disolvente y la adición de poli(poliol de carbonato de propileno) modificado con anhídrido de ácido succínico, exhibe también una muy buena combinación de flexibilidad y dureza. Estos ejemplos muestran que son posibles diferencias en la formulación y que la combinación de flexibilidad y dureza sigue siendo muy buena.

10 Ejemplo X a XIII: Composición de revestimiento para latas

- 15 Se disolvieron 31,3 partes en peso de resina PC8a, PC9a, PC10a o PC11a en 13,4 partes en peso de DBE. Se obtuvo una composición de curado de un 40 % en sólidos mediante la adición de 12 partes en peso de resina fenólica (SFC112-65 65 % en sólidos, Grupo SI), 0,2 partes en peso de ácido fosfórico (un 85 %, Hoechst) como catalizador, 0,1 partes en peso de Resiflow FL2 (Worlée), y 40,6 partes en peso de una mezcla de disolventes 62,5:37,5 de MPA y butanol.

Ejemplo XIV: Composición de revestimiento para latas

Se preparó una composición de revestimiento para lata a partir de PC 12a, de manera similar a los Ejemplos X a XIII. En lugar de la mezcla de disolventes MPA y butanol, se usó DBE.

- 20 Se aplicaron estas composiciones de revestimiento con un dispositivo de revestimiento de rodillos a una Plancha de Estaño Electrolítica (ETP, T52 E2,8/2,8 acabado de piedra) con un espesor de capa de 30 μ . Se curaron las composiciones aplicadas usando condiciones de horno de 12 minutos a 200 °C. Las propiedades resultantes de listan en la Tabla 12.

Tabla 12. Propiedades de revestimiento de latas

Ejemplo	X	XI	XII	XIII	XIV
Poli(poliol de carbonato de propileno)	PC8a	PC9a	PC 10a	PC11a	PC12a
Aspecto de película	OK	OK	OK	OK	OK
Frotados dobles MEK	55				100/1
% libre de fisuras en plegado cuneiforme	80	82	91	82	82
Caja asimétrica (antes/después de la esterilización)	5/5-	5-/5-	5-/5-	4+/4+	4/
Esterilización con agua del grifo (fase líquida/fase gas)	4,5sp/5-	5/5	5/5	5/5	5/5
Esterilización con NaCl al 3 % (fase líquida/fase gas)	5/5	5/5	5/5	5/5	5/5bl
Esterilización con ácido láctico al 2 % (fase líquida/fase gas)	5bl/4bl	5- bl/4+ru	4,5slbl/ 4,5slru	5slbl/ 4,5slru	4bl/5
Esterilización con ácido cítrico 3 %/NaCl al 2 % (fase líquida/fase gas)	5bl/4,5	4,5bl/5	5slbl/5	4,5slbl/ 5	5bl/5

b1 indica enrojecimiento, sp indica puntos, si indica ligeramente, y ru indica óxido

- 25 Los Ejemplos X a XIII muestran que los poli(poliol de carbonato de propileno) que varían en cuanto a peso molecular Mn de 1900 a 4100 g/mol, y los diferentes agentes de transferencia de cadena etoxilados trimetilolpropano, pentaeritritol etoxilado, poliéster PE1700 y dipentaeritritol etoxilado, muestran buenas propiedades de esterilización y buena flexibilidad y son apropiados para su uso en aplicaciones de revestimiento para latas.

Ejemplo XV Composición de revestimiento de imprimación

- 30 Se preparó una pasta de imprimación de pigmento como se muestra a continuación. 18,6 partes en peso de una disolución de PC3a al 60 % en DBE, 7,7 partes en peso de un pigmento de TiO₂ (Kronos 2190), 5,2 partes en peso de un pigmento anticorrosión (Heucophos SRPP, Heubach), 2,1 partes en peso de un material de relleno (Micro tale, AT1, Norwegian tale), 0,9 partes en peso de un agente de mateado (Aerosil R972, Evonik) y 8,3 partes en peso de una mezcla de disolventes 1:1 Solvesso 150 ND:DBE. Se trituraron estos ingredientes 15 minutos a 2000 rpm y
35 10 minutos a 1000 rpm con perlas de vidrio en un agitador de alta velocidad (Dispermat). Tras triturar se separaron las perlas de vidrio de la pasta por medio de un tamiz.

5 Se preparó un vehículo de mezcla a partir de los siguientes ingredientes: 30,2 partes en peso de una disolución de PC3a al 60 % en DBE, 5,1 partes en peso de un agente de reticulación de melamina (Cymel 303LF), 0,5 partes en peso de un agente de flujo Urad dd27 al 50 % afinado en Solvesso 150 ND, 9,3 partes en peso de una mezcla de disolventes 1:1 Solvesso 150 ND:DBE y 12,1 partes en peso de una disolución de catalizadores. La disolución de catalizadores consistió en 4,4 partes en peso de Solvesso 150 ND, 2,9 partes en peso de butil glicol, 2,4 partes en peso de Epitoke 828 (Shell), 0,95 partes en peso de ácido fosfórico, 1,1 partes en peso de n-butanol y 0,46 partes en peso de Cycat 600 (Cytec).

El vehículo de mezcla se añadió a la pasta y se agitó la mezcla de manera homogénea.

10 Se preparó un revestimiento protector blanco de manera similar. La pasta consistió en: 19,2 partes en peso de SN844 de poliéster (DSM), 34,5 partes en peso de un agente de Kronos 2160, 0,3 partes en peso de un agente de flujo Urad dd27 al 50 % afinado en Solvesso 150 ND, 4,7 partes en peso de Solvesso 150 ND y 1,6 partes en peso de butil glicol. Tras la trituration, se preparó un vehículo de mezcla a partir de los siguientes ingredientes: 28,9 partes en peso de SN844, 5,1 partes en peso de Cymel 303LF, 0,25 Nacure 1419 (King Industries), 4,1 partes en peso de Solvesso 150 ND y 1,4 partes en peso de butil glicol. El vehículo de mezcla se añadió a la pasta y se agitó la mezcla de manera homogénea.

Se aplicó la composición de imprimación sobre acero Galfan pretratado con Bonder 1303 y sobre acero galvanizado sumergido en caliente (HDG) con una barra de alambre y se curó a un valor de PMT de 216 °C. Después de esto, se aplicó el revestimiento protector con una barra de alambre y se curó a un valor de PMT de 241 °C.

20 Tabla 13. Propiedades de la imprimación de poli(poliol de carbonato de propileno) usando un poliéster

Revestimiento protector

Sustrato	Acero HDG	Acero Galfan
Imprimación espesor de Película Seca	4-6 μ	4-6 μ
Revestimiento protector espesor de Película Seca	20 μ	20 μ
Resistencia MEK	>100 DR	>100 DR
Dureza de Koenig	153	144
Plegado con forma de T	1 T	0,5 T
1000 horas pulverización de sal	pasa	pasa

Este ejemplo muestra que el uso de PC3a es apropiado para su uso en una composición de imprimación que ofrece buenas propiedades de resistencia a la corrosión y que muestra un excelente equilibrio de dureza/flexibilidad.

25 Lo anterior ha sido una descripción de determinadas realizaciones no limitantes de la invención. Por consiguiente, se comprende que las realizaciones de la invención de la presente memoria descritas son meramente ilustrativas de la aplicación de los principios de la invención. La referencia en la presente memoria a los detalles de las realizaciones ilustradas no pretende limitar el alcance de las reivindicaciones, las cuales citan aquellas características referidas como esenciales para la invención.

30

REIVINDICACIONES

1. Una composición de poli(poliol de carbonato de propileno) caracterizada por que la composición tiene:

i. al menos un 95 % de grupos terminales -OH;

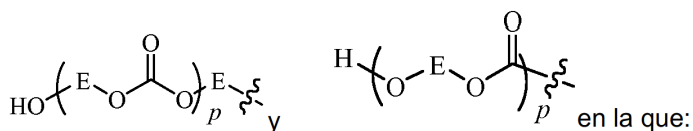
ii. una temperatura de transición vítrea (T_g) de -20 °C a 60 °C, determinada como se indica en la memoria descriptiva;

iii. un índice de polidispersidad (PDI) menor de 2;

iv. un Mn menor de 15 kDa (determinado como se indica en la memoria descriptiva);

v. más de un 95 % de enlaces de carbonato entre las unidades monoméricas adyacentes en las cadenas de policarbonato; y la composición comprende cadenas poliméricas indicadas como P¹ que tienen la fórmula T-Y-A-(Y-T)_n en la que:

cada -T es una cadena de policarbonato que tiene una fórmula independientemente seleccionada entre el grupo que consiste en:



E es una unidad C₃ procedente de óxido de propileno;

p varía de 5 a 75;

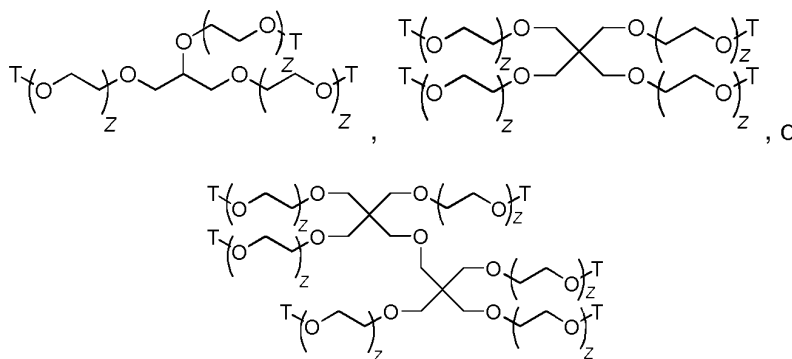
cada grupo Y comprende una o múltiples unidades de repetición de etilen glicol;

-A- es un resto multivalente; y

n es de 2 a 10 inclusive; y

el resto -Y-A-(Y-)_n procede de un polioli que tiene tres, cuatro, cinco o seis grupos hidroxilo.

2.- La composición de poli(poliol de carbonato de propileno) de la reivindicación 1, en la que las cadenas poliméricas P¹ tienen la fórmula:



en la que z es independientemente de 1 a 10.

3.- La composición de poli(poliol de carbonato de propileno) de una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que el porcentaje en peso de poli(carbonato de propileno) en la composición es mayor de un 90 %, preferentemente caracterizada por que el porcentaje en peso de poli(carbonato de propileno) en la composición es mayor de un 92 %, preferentemente caracterizada por que el porcentaje en peso de poli(carbonato de propileno) en la composición es mayor de un 93 %, preferentemente caracterizada por que el porcentaje en peso de poli(carbonato de propileno) en la composición es mayor de un 95 %, preferentemente caracterizada por que el porcentaje en peso de poli(carbonato de propileno) en la composición es mayor de un 97 %, preferentemente caracterizada por que el porcentaje en peso de poli(carbonato de propileno) en la composición es mayor de un 98 %, preferentemente caracterizada por que el porcentaje en peso de poli(carbonato de propileno) en la composición es mayor de un 99 %.

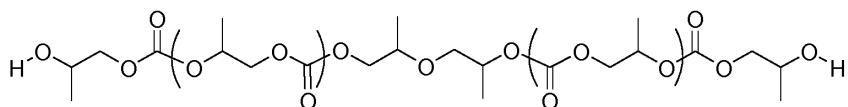
4.- La composición de poli(poliol de carbonato de propileno) de una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que el porcentaje en peso de carbonato de propileno en la composición es menor de un 10 %, preferentemente caracterizada por que el porcentaje en peso de carbonato de propileno en la composición es menor de un 5 %, preferentemente caracterizada por que el porcentaje en peso de carbonato de propileno en la composición es menor de un 3 %, preferentemente caracterizada por que el porcentaje en peso de carbonato de propileno en la composición es menor de un 2 %, preferentemente caracterizada por que el porcentaje en peso de carbonato de propileno en la composición es menor de un 1 %.

5.- La composición de poliol(carbonato de propileno) de una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que la composición tiene un Tg de -20 °C a 30 °C, preferentemente caracterizada por que la composición tiene un Tg de 0 °C a 30 °C, preferentemente caracterizada por que la composición tiene un Tg de -10 °C a 20 °C, preferentemente caracterizada por que la composición tiene un Tg de 5 °C a 15 °C.

6.- La composición de poli(carbonato de propileno) de una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que la composición tiene un PDI menor de 1,7, preferentemente caracterizada por que la composición tiene un PDI menor de 1,5, preferentemente caracterizada por que la composición tiene un PDI menor de 1,4, preferentemente caracterizada por que la composición tiene un PDI menor de 1,3, preferentemente caracterizada por que la composición tiene un PDI menor de 1,2, preferentemente caracterizada por que la composición tiene un PDI menor de 1,1, preferentemente caracterizada por que la composición tiene un PDI menor de 1,05.

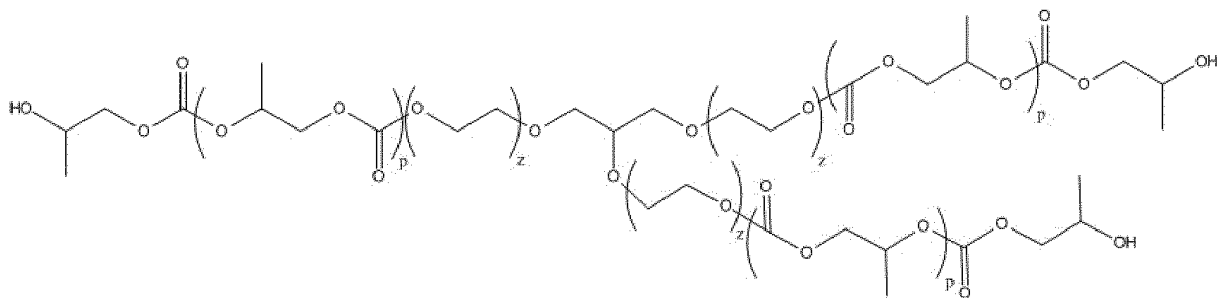
7.- La composición de poli(poliol de carbonato de propileno) de una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que la composición tiene un Mn menor de 10 kDa, preferentemente caracterizada por que la composición tiene un Mn de 1 kDa a 8 kDa, preferentemente caracterizada por que la composición tiene un Mn de 3 kDa.

8.- La composición de poli(poliol de carbonato de propileno) de la reivindicación 1, que tiene la estructura:



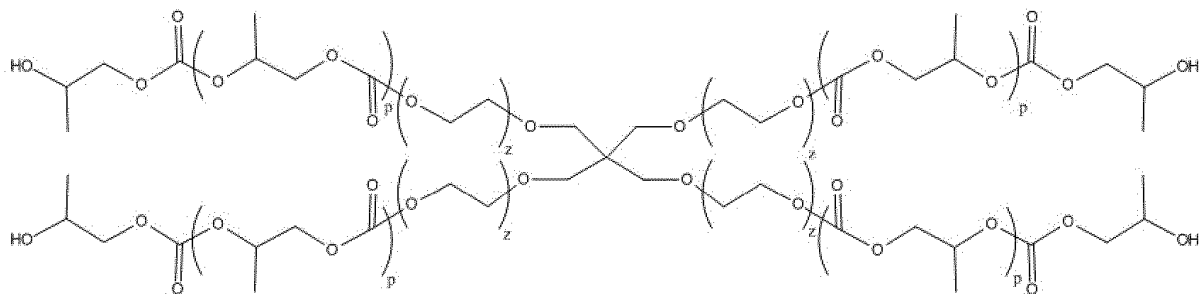
en la que Mn de la composición está dentro del intervalo de 2,5 kDa a 4 kDa, o:

la composición de poli(poliol de carbonato de propileno) de la reivindicación 2, que tiene la estructura:



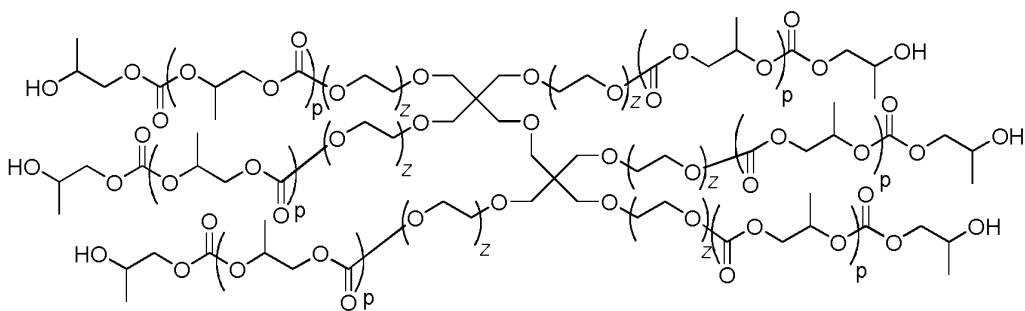
en la que cada z es independientemente de 1 a 10, cada p es independientemente de 5 a 75, y el Mn de la composición está dentro del intervalo de 2,5 kDa a 6 kDa, o:

la composición de poli(poliol de carbonato de propileno) de la reivindicación 2, que tiene la estructura:



en la que cada z es independientemente de 1 a 10, cada p es independientemente de 5 a 75, y el M_n de la composición está dentro del intervalo de 2,5 kDa a 6 kDa; o:

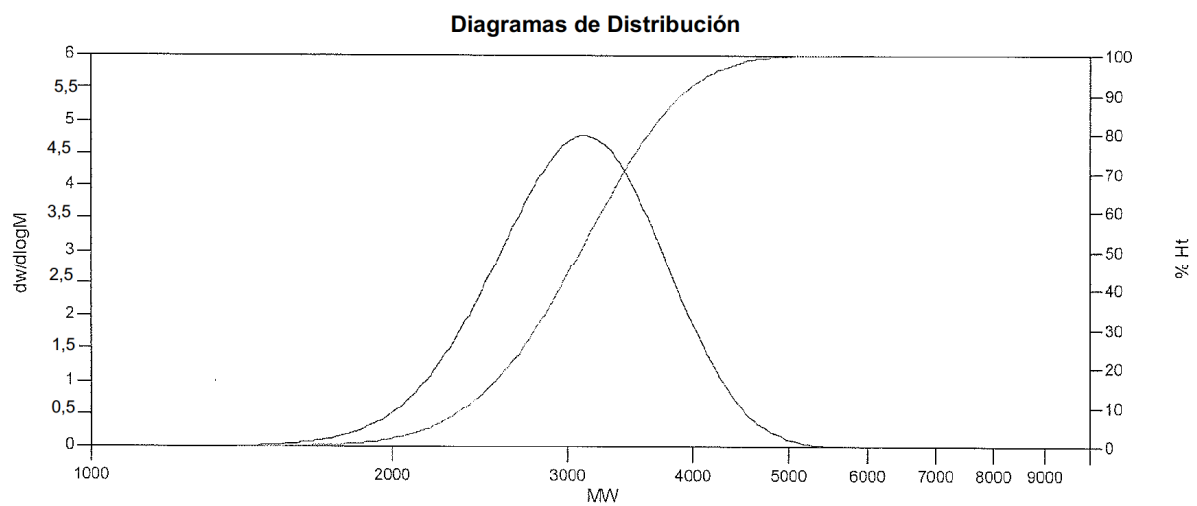
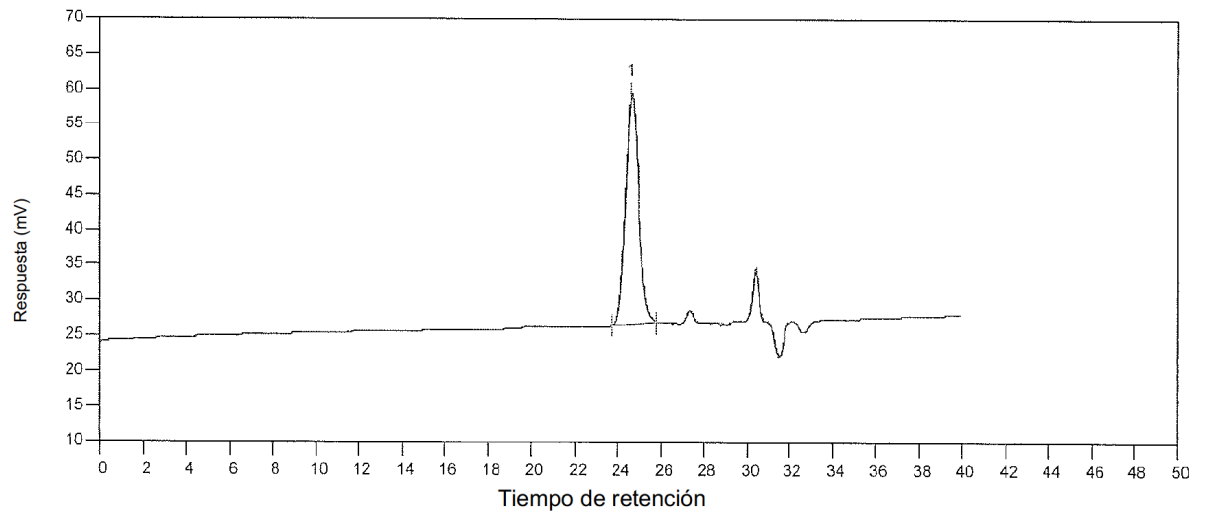
- 5 la composición de poli(poliol de carbonato de propileno) de la reivindicación 2, que tiene la estructura:



en la que cada z es independientemente de 1 a 10, cada p es independientemente de 5 a 75, y el M_n de la composición está dentro del intervalo de 2,5 kDa a 6 kDa.



FIGURA 2



MW Promedios

Pico N.º	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	3123	2987	3101	3215	3327	3084	1,03817

Picos Procesados

Pico N.º	Nombre	RT Com. (mins)	RT Max (mins)	RT Final (mins)	Altura Pico (mV)	% Altura	Área (mV·s)	% Area
1		23,70	24,63	25,80	32,762	100	1444,1	1000

FIGURA 3

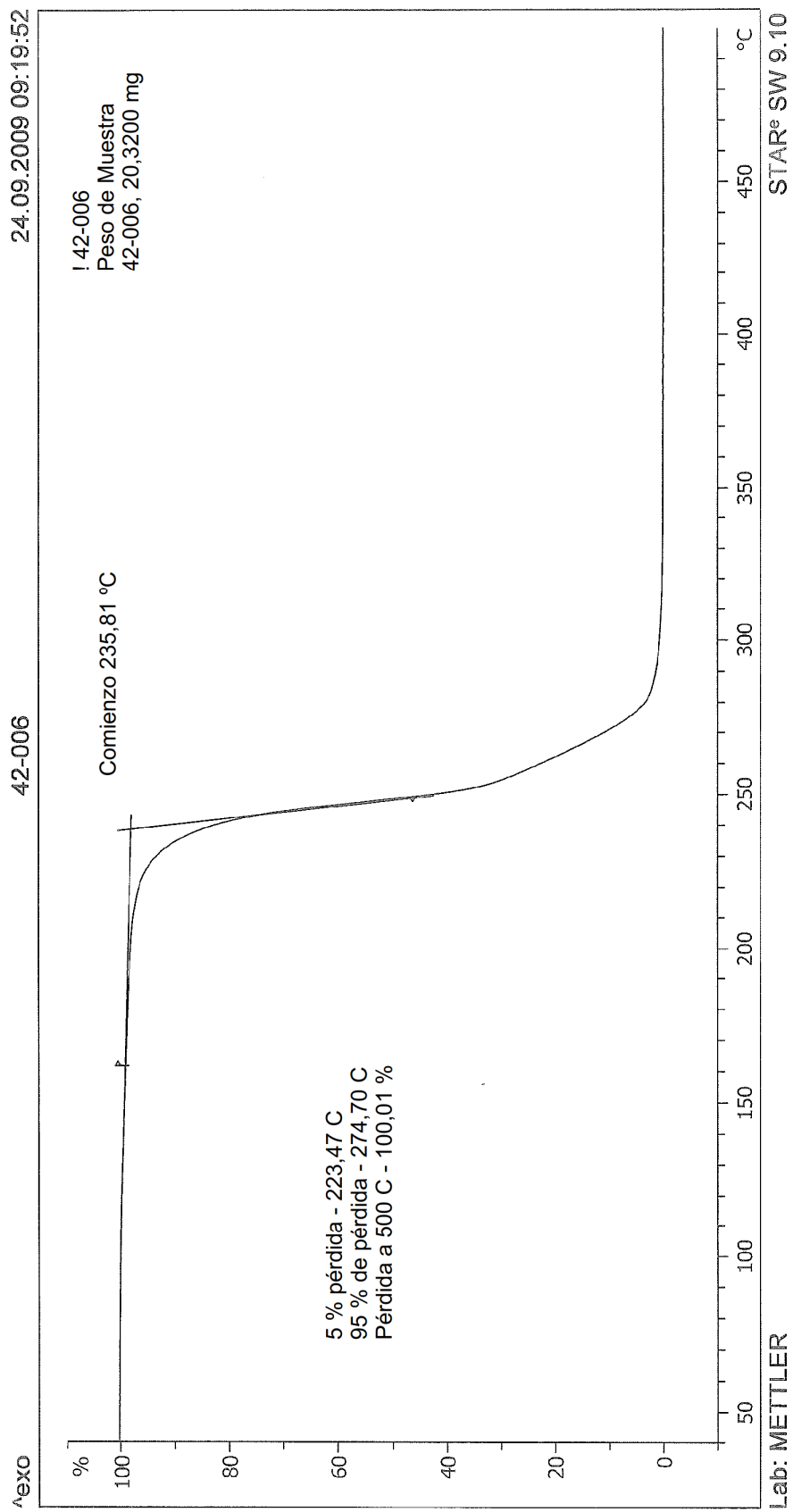


FIGURA 4

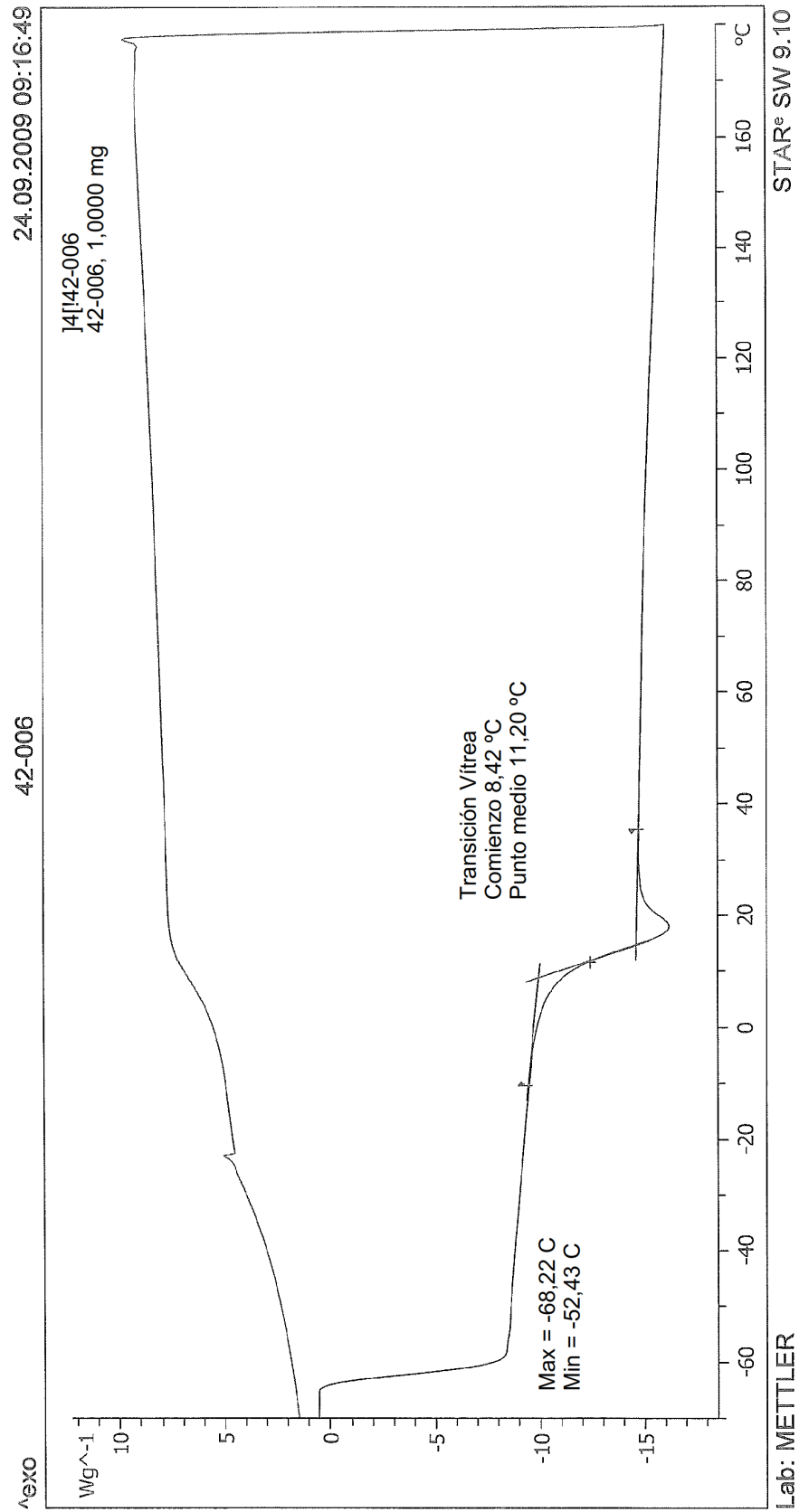


FIGURA 5

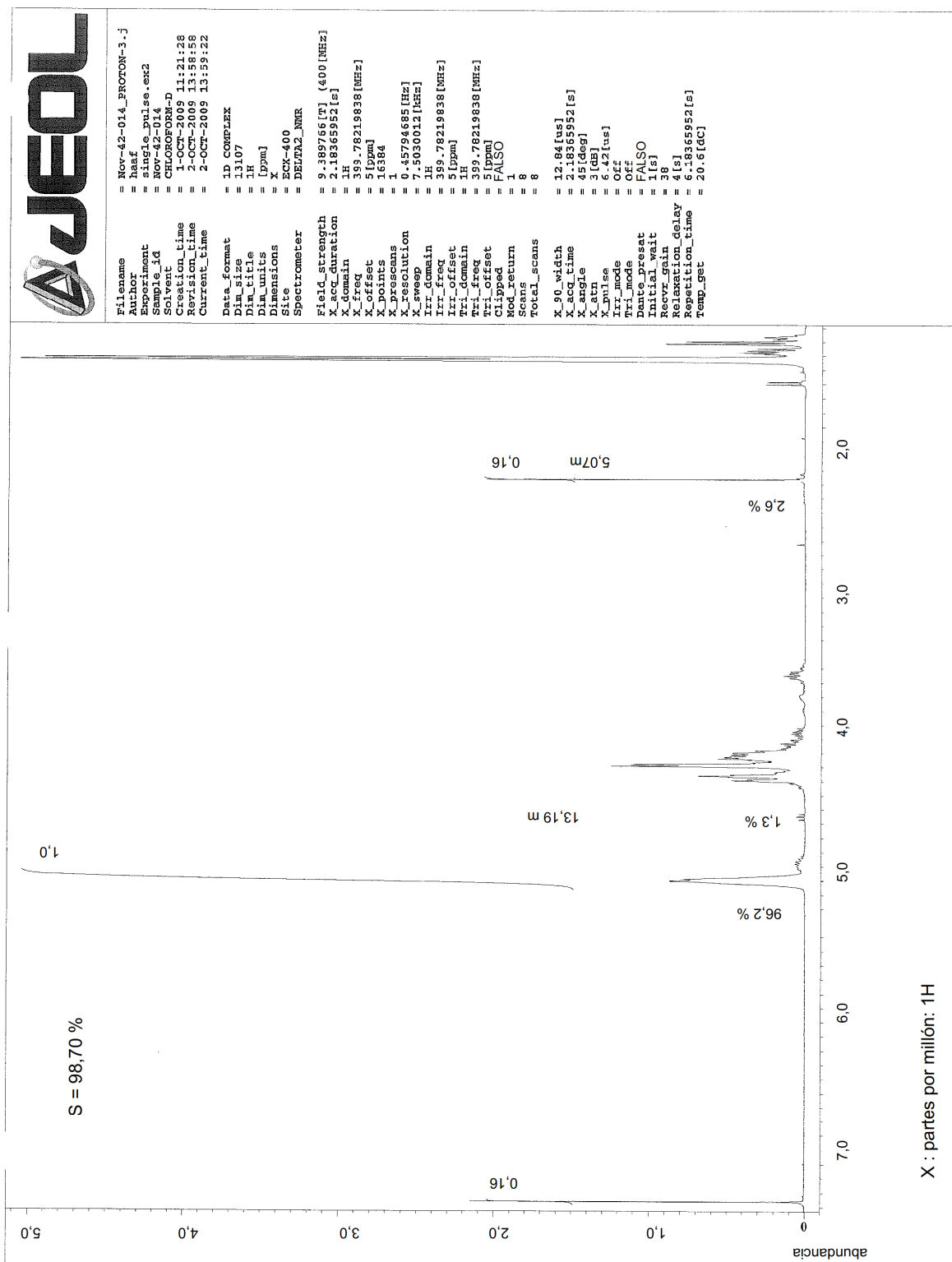
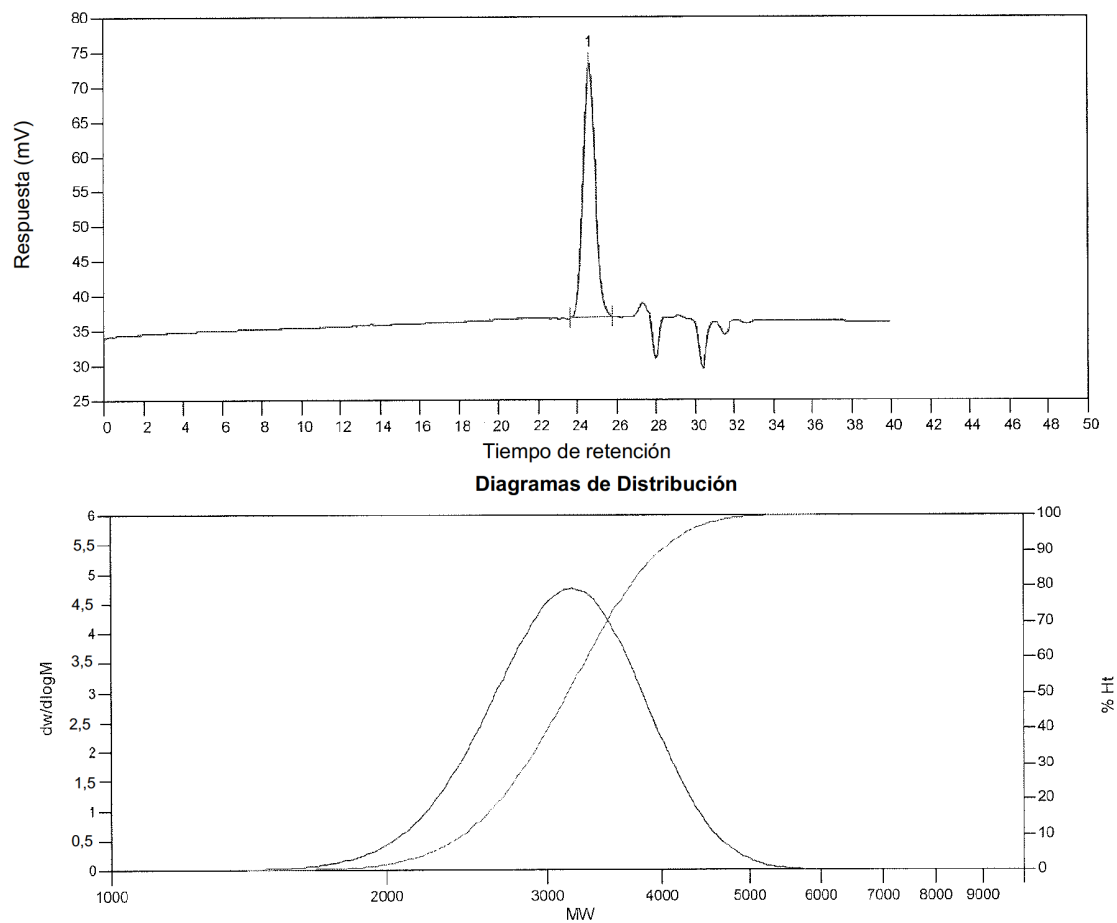


FIGURA 6

**MW Promedios**

Pico N°.	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	3192	3056	3176	3294	3412	3158	1,03927

Picos procesados

Pico N°.	Nombre	RT Com (mins)	RT Max (mins)	RT Final (mins)	Altura Pico (mV)	% Altura	Area (mV. s)	% Área
1		23,62	24,58	25,78	36,6409	100	1625,74	100

FIGURA 7

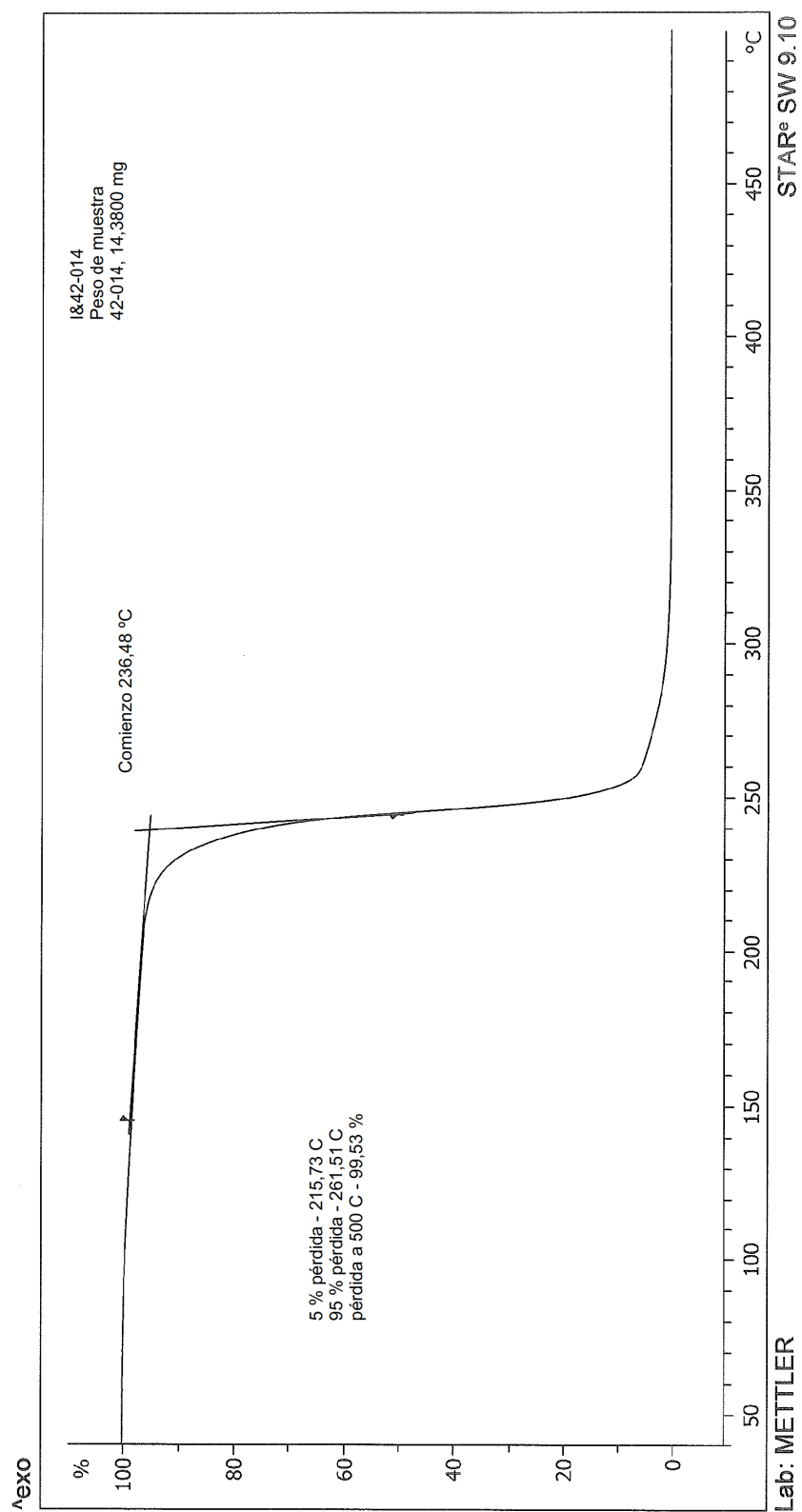


FIGURA 8

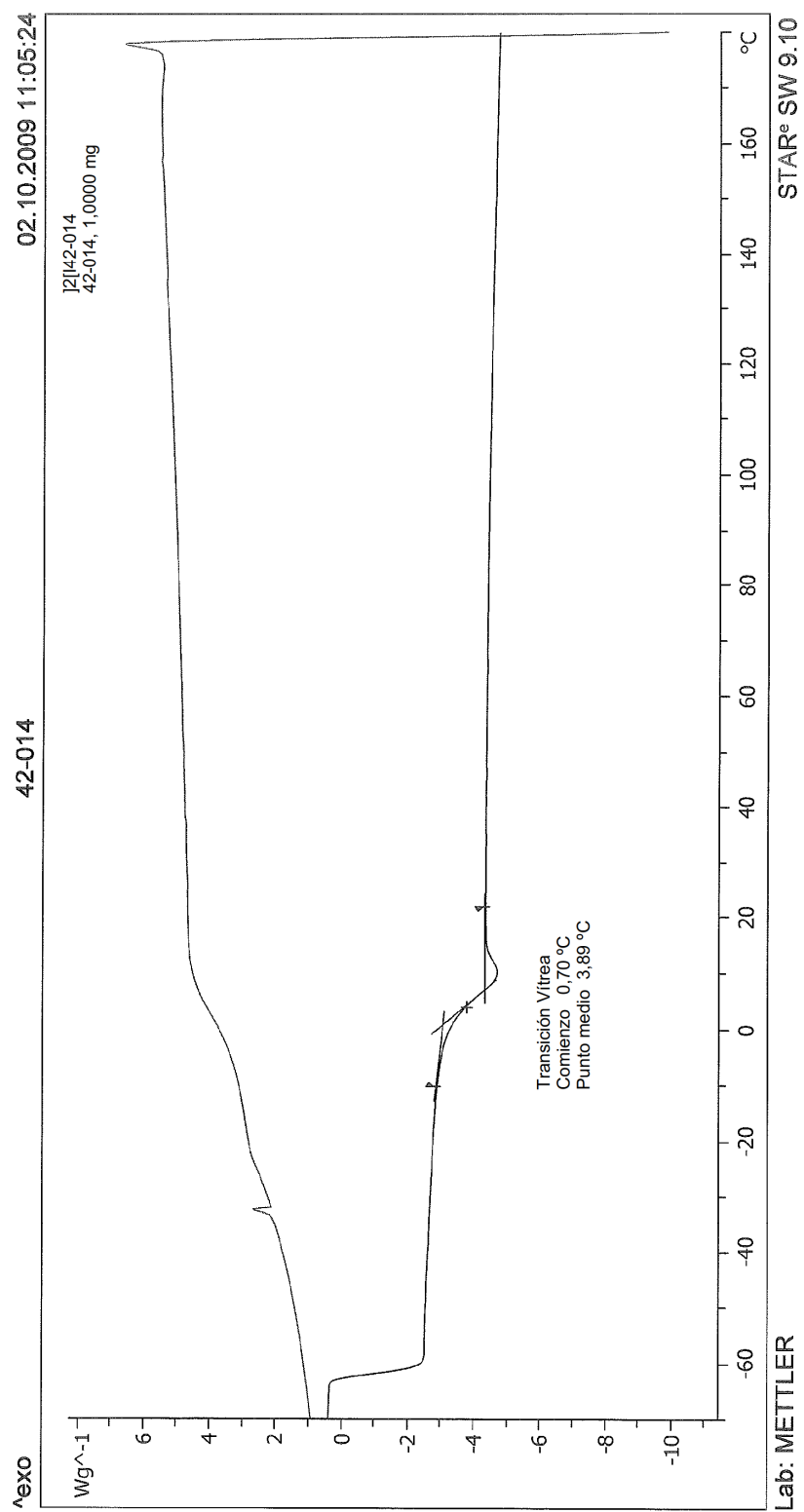
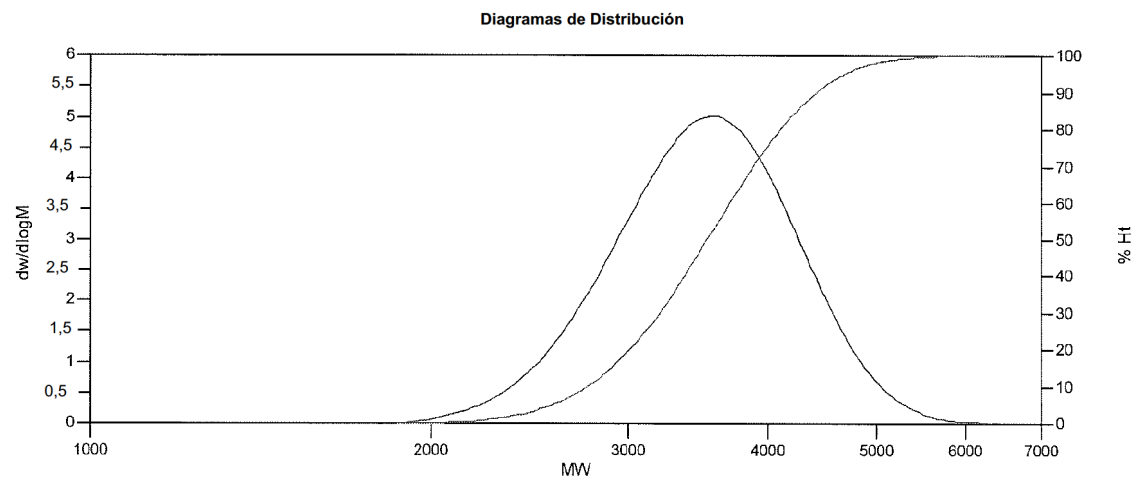
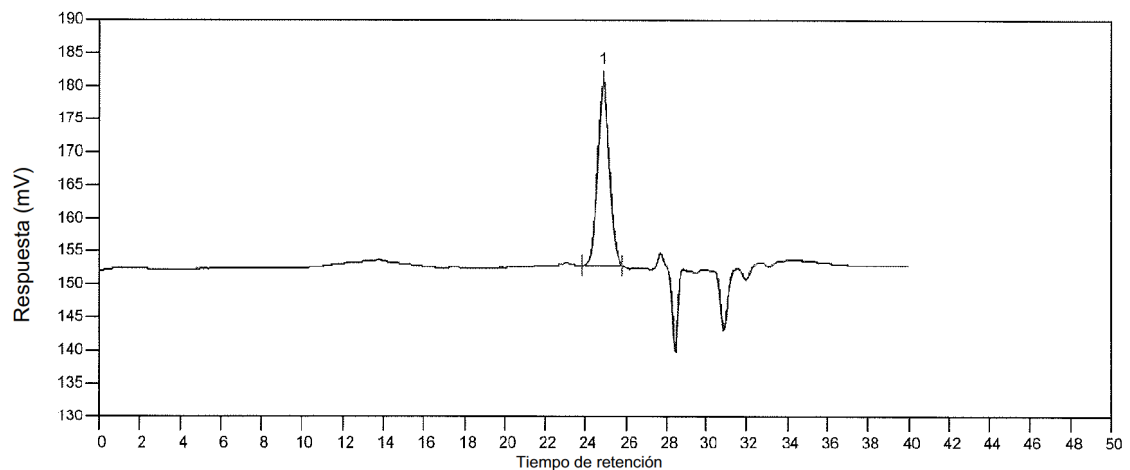




FIGURA 10



MW Promedios

Pico N°.	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	3547	3434	3550	3665	3780	3532	1,03378

Picos procesados

Pico N°.	Nombre	RT Com. (mins)	RT Max (mins)	RT Final (mins)	Altura Pico (mV)	% Altura	Área (mV. s)	% Área
1		23,87	34,87	25,82	27,8171	100	1203,51	100

FIGURA 11

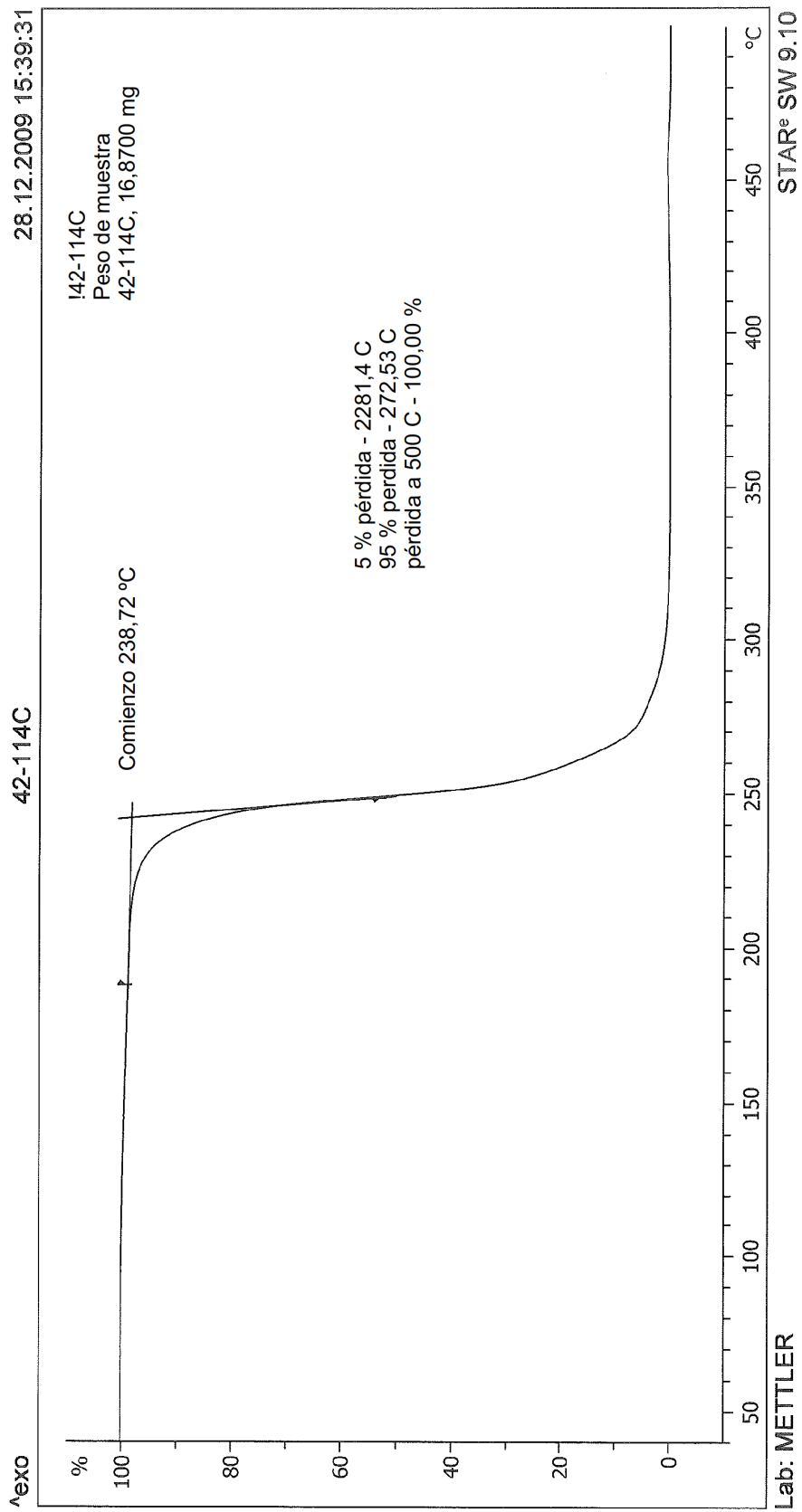


FIGURA 12

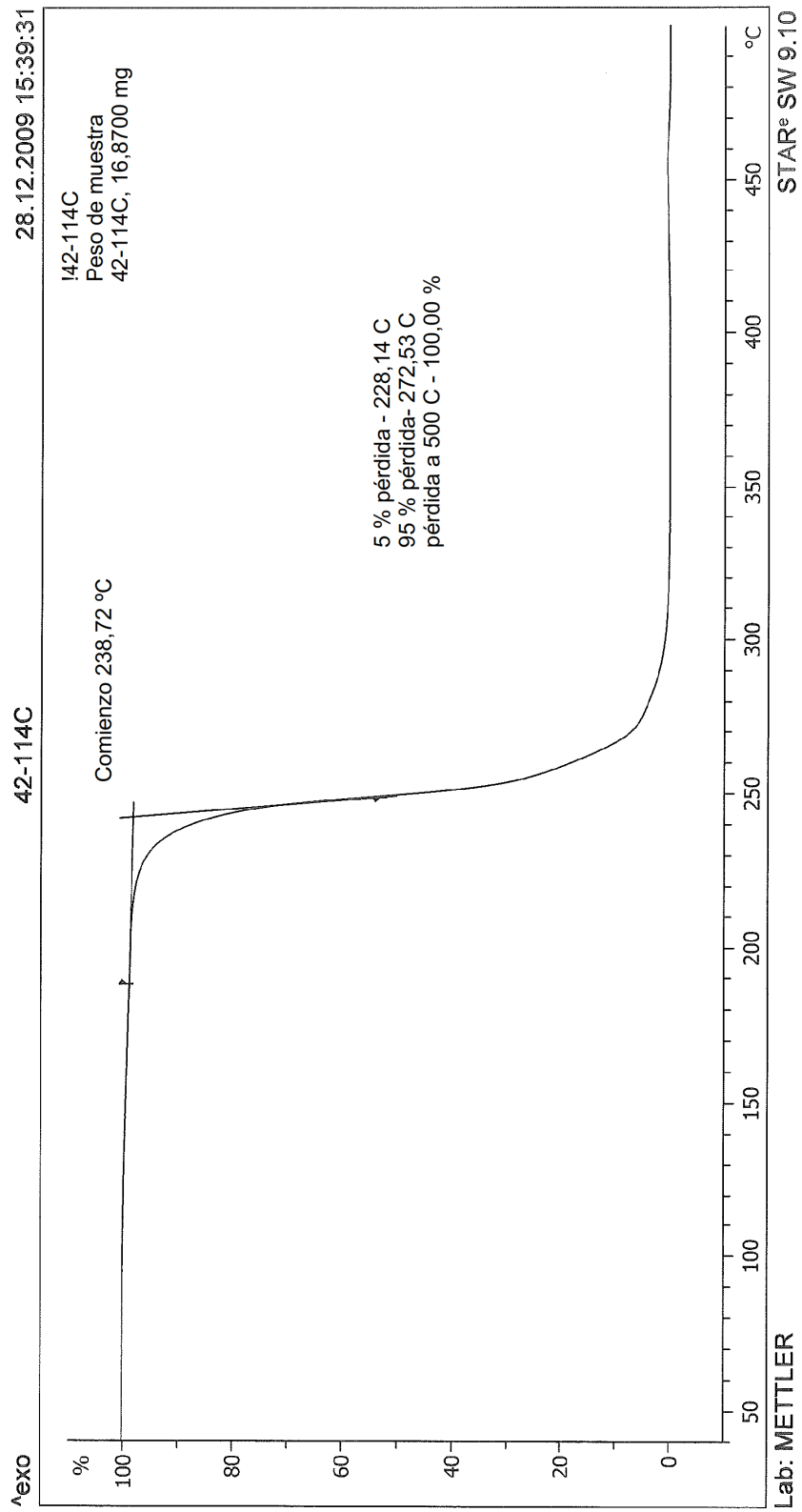


FIGURA 13

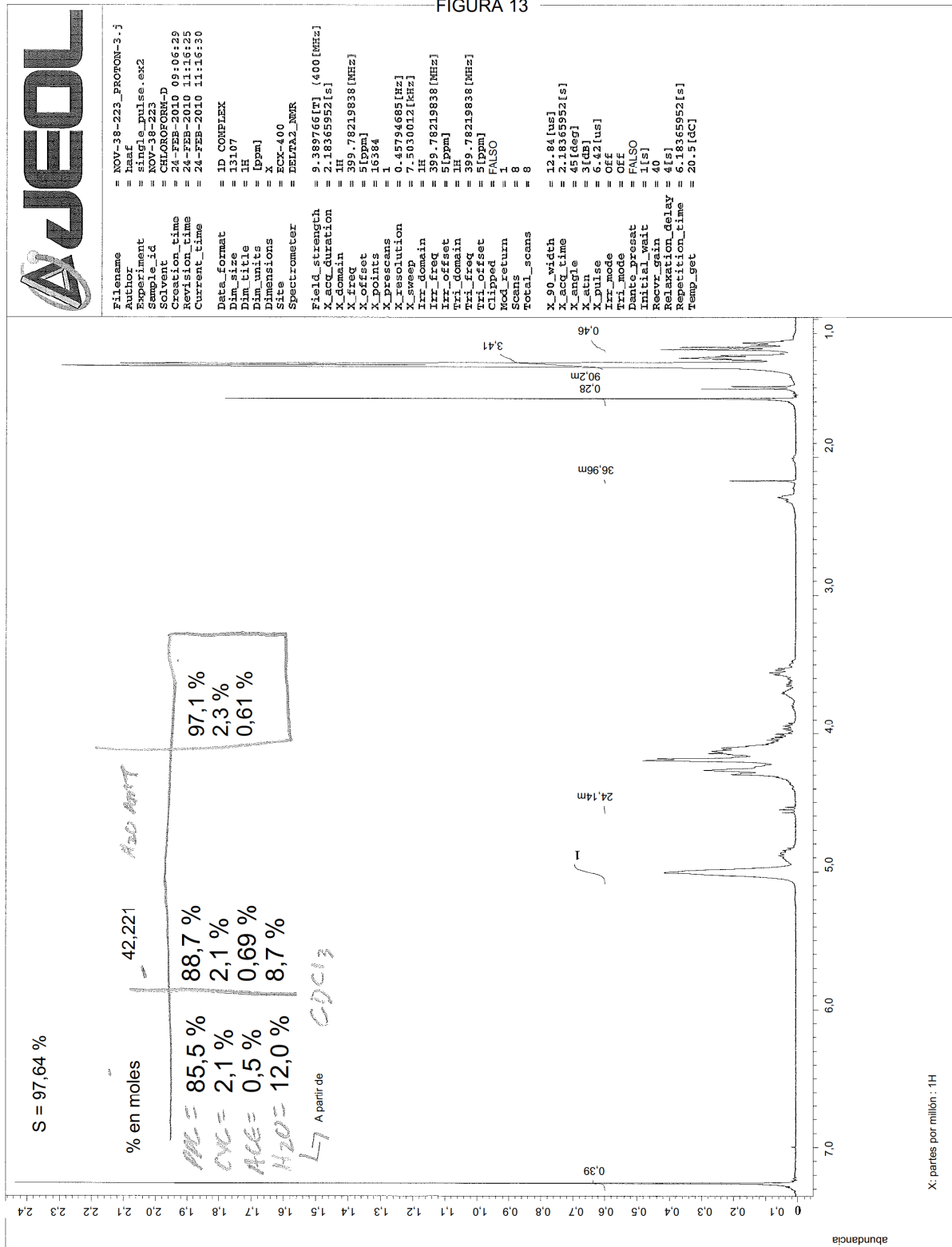
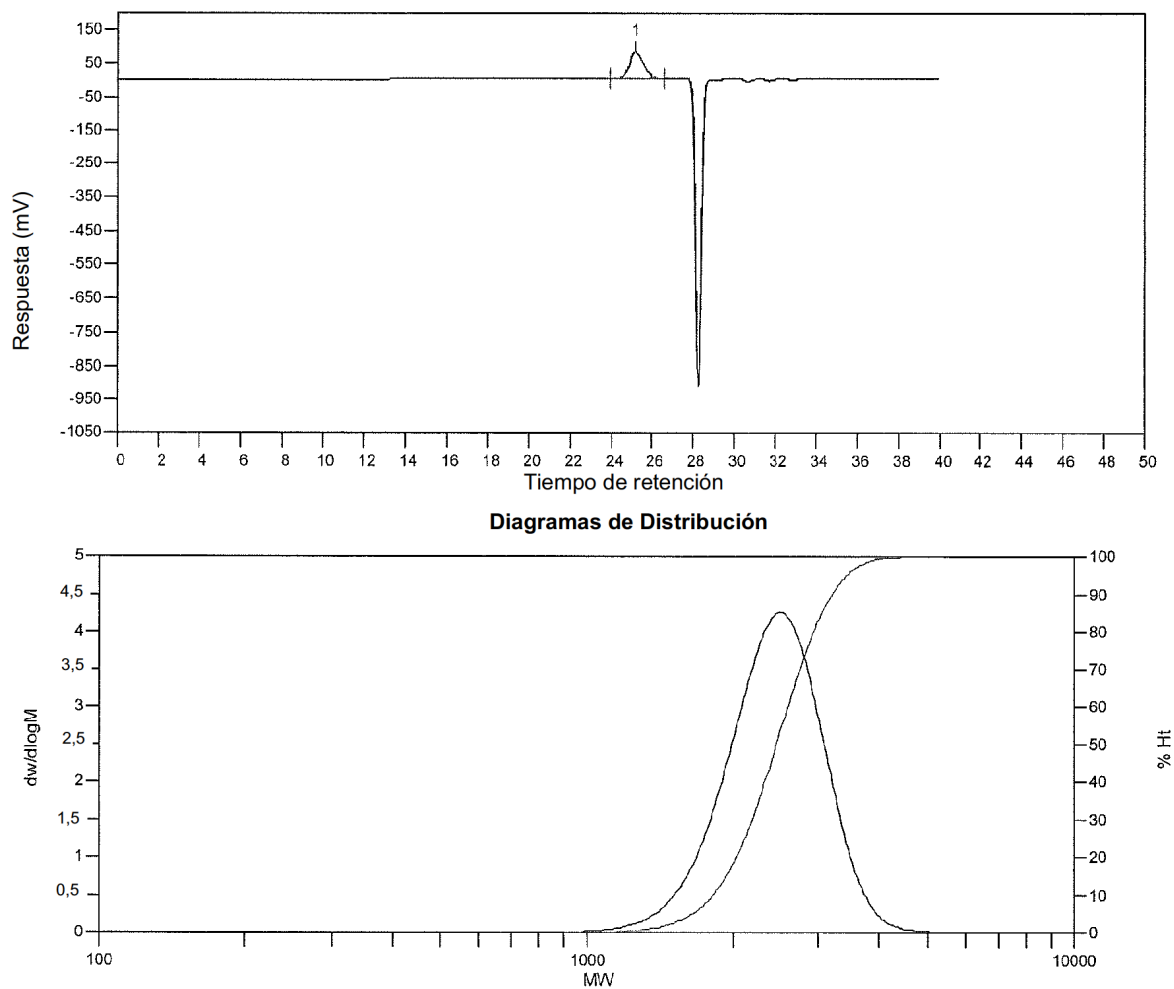


FIGURA 14

**MW Promedios**

Pico N.º	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	2481	2360	2481	2600	2717	2463	1,05127

Picos procesados

Pico N.º	Nombre	RT Com. (mins)	RT Max. (mins)	RT Final (mins)	Altura Pico (mV)	% Altura	Área mV.s)	% Área
1		23,97	25,20	26,63	79,6605	100	3942,9	100

FIGURA 15

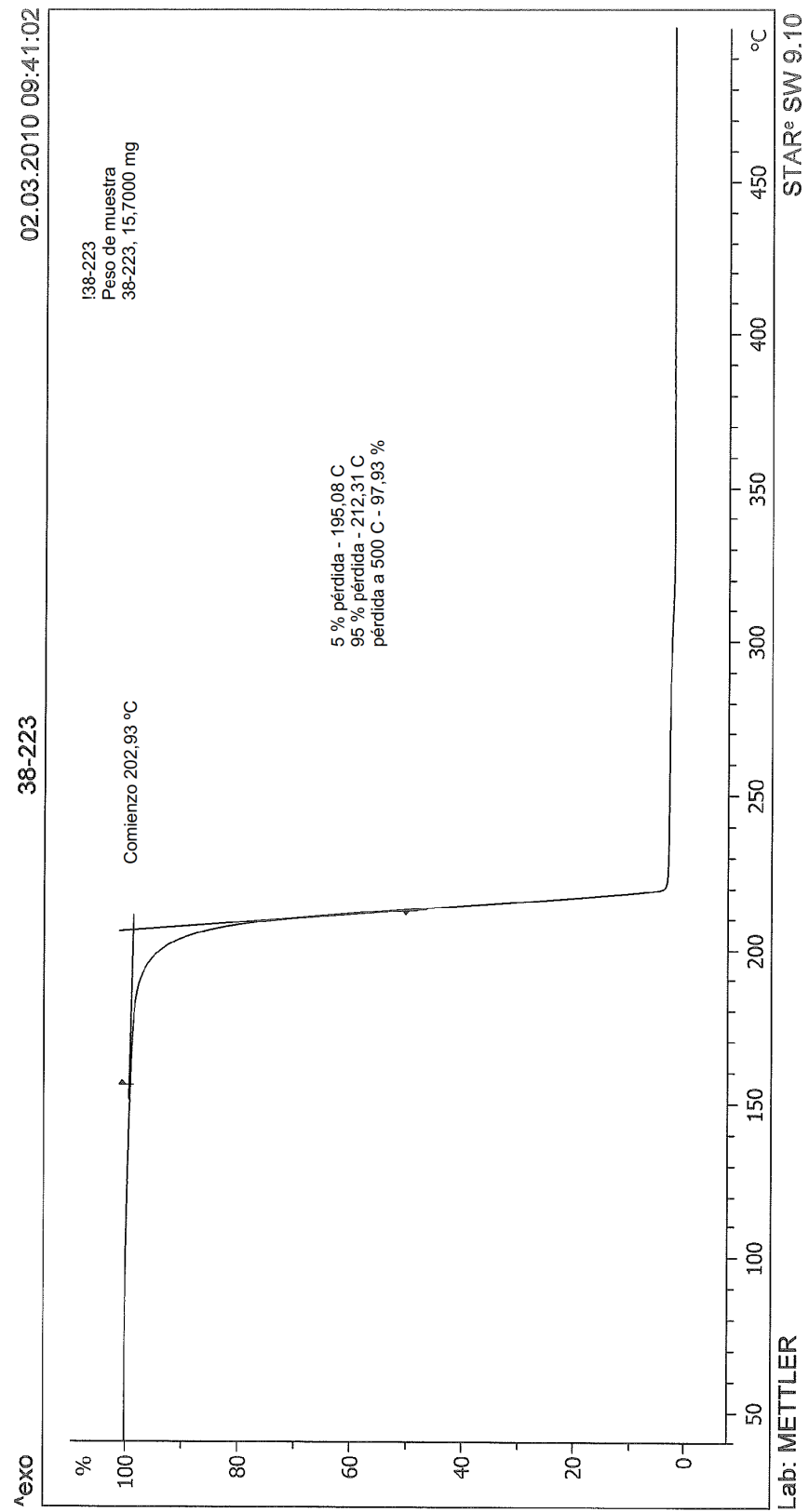
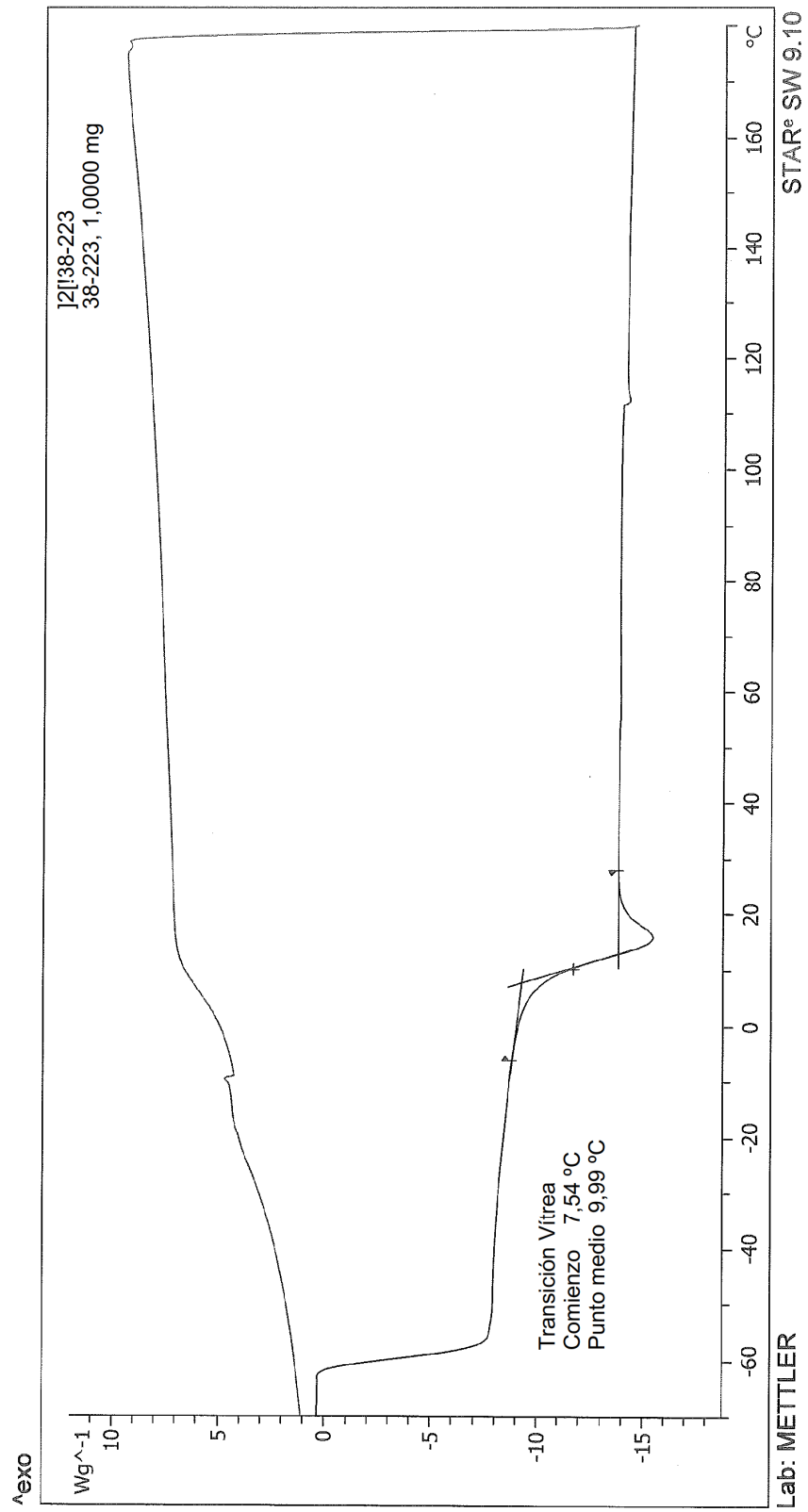


FIGURA 16



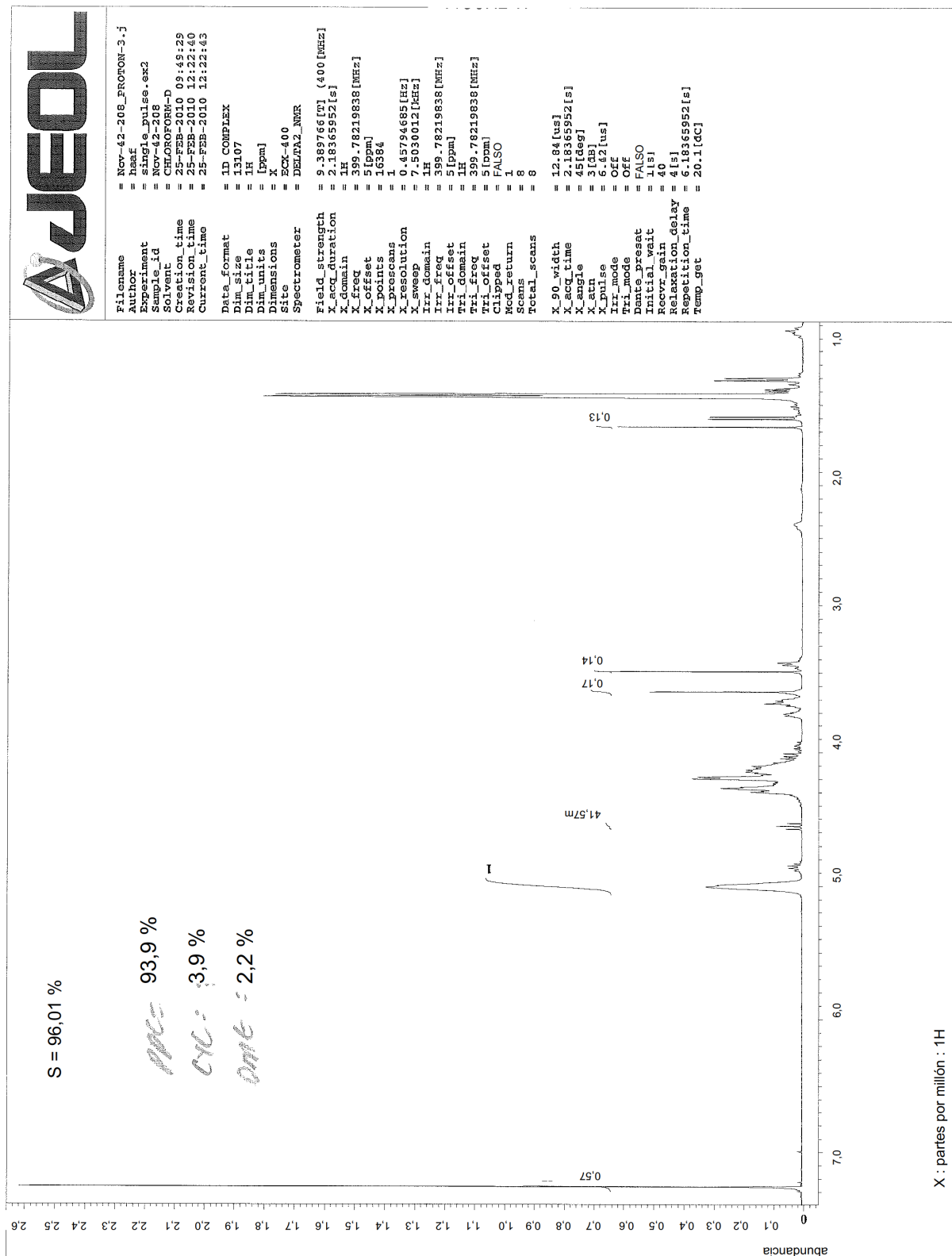
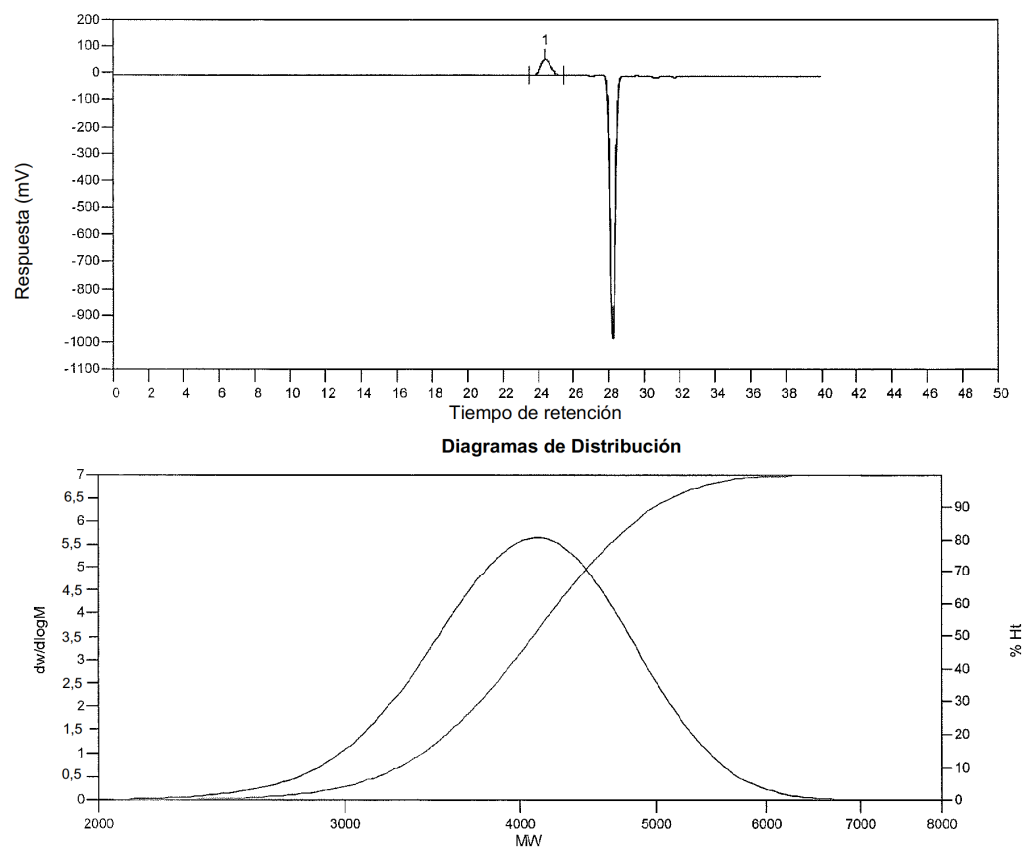


FIGURA 18



MW Promedios

Pico N.º	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	4099	3981	4092	4201	4308	4075	1,02788

Picos procesados

Pico N.º	Nombre	RT Com. (mins)	RT Max (mins)	RT Final (mins)	Altura Pico (mV)	% Altura	Área (mV.s)	% Área
1		23,55	24,42	25,48	60,9101	100	2371,6	100

FIGURA 19

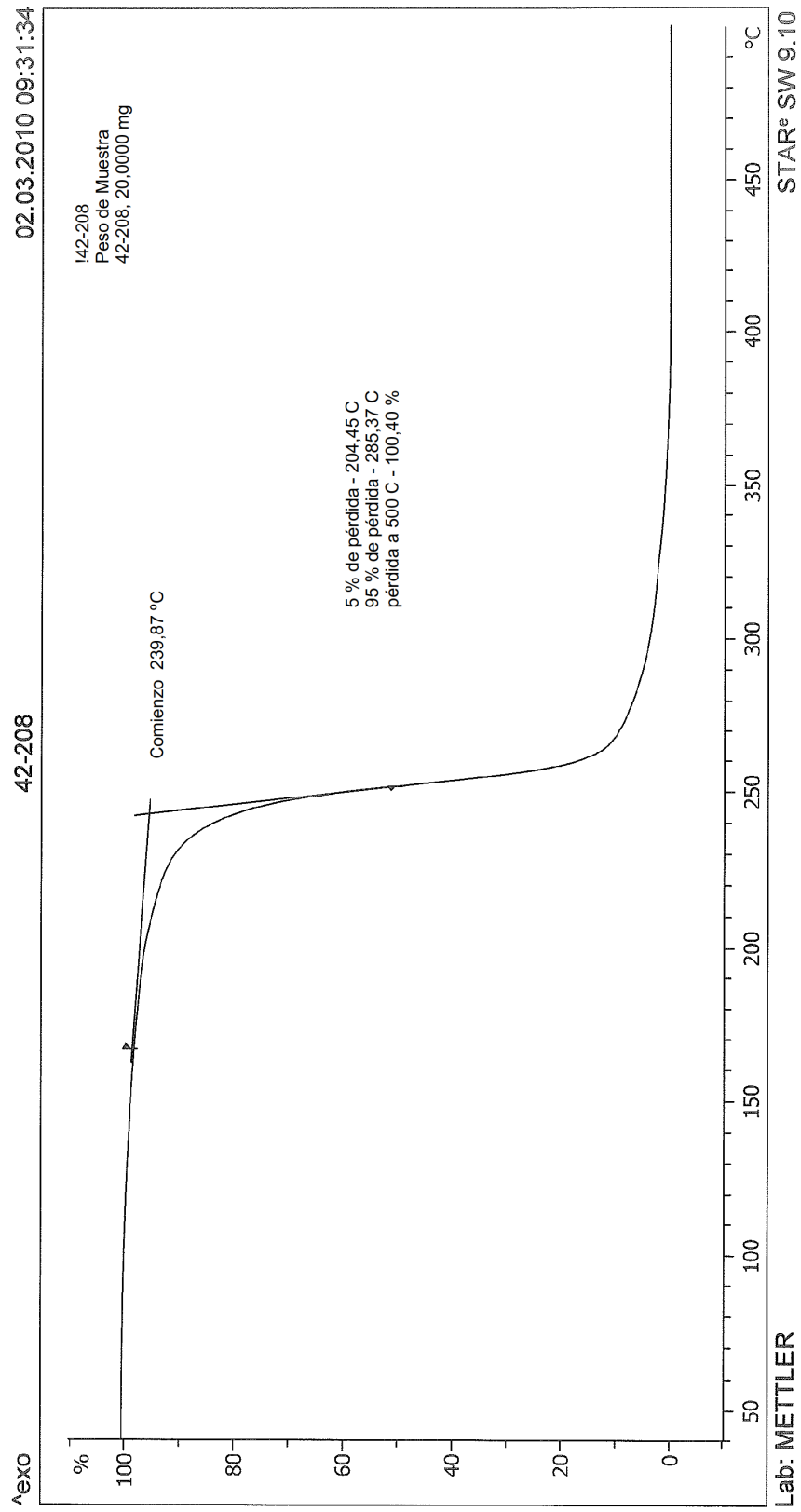


FIGURA 20

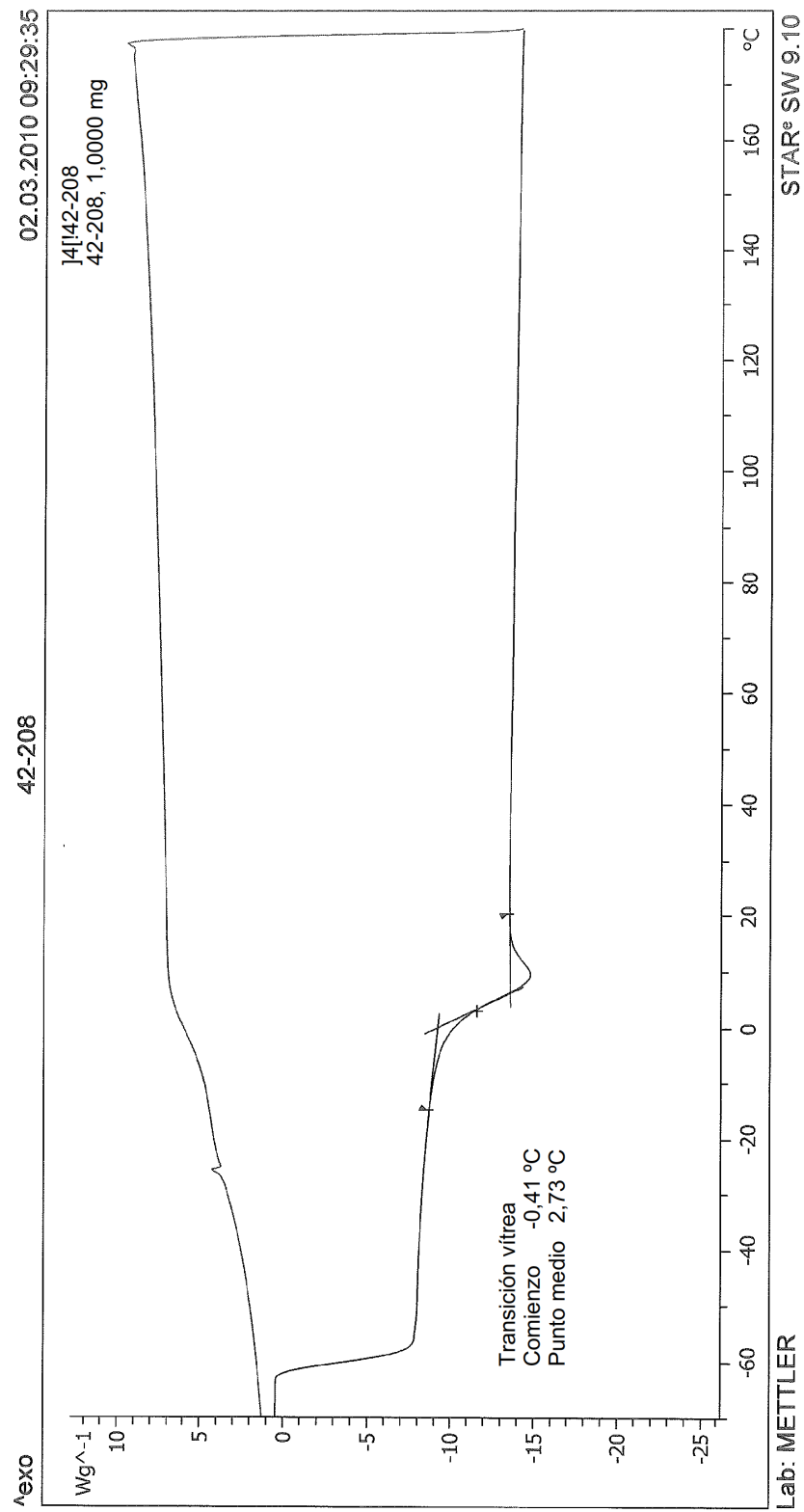


FIGURA 21

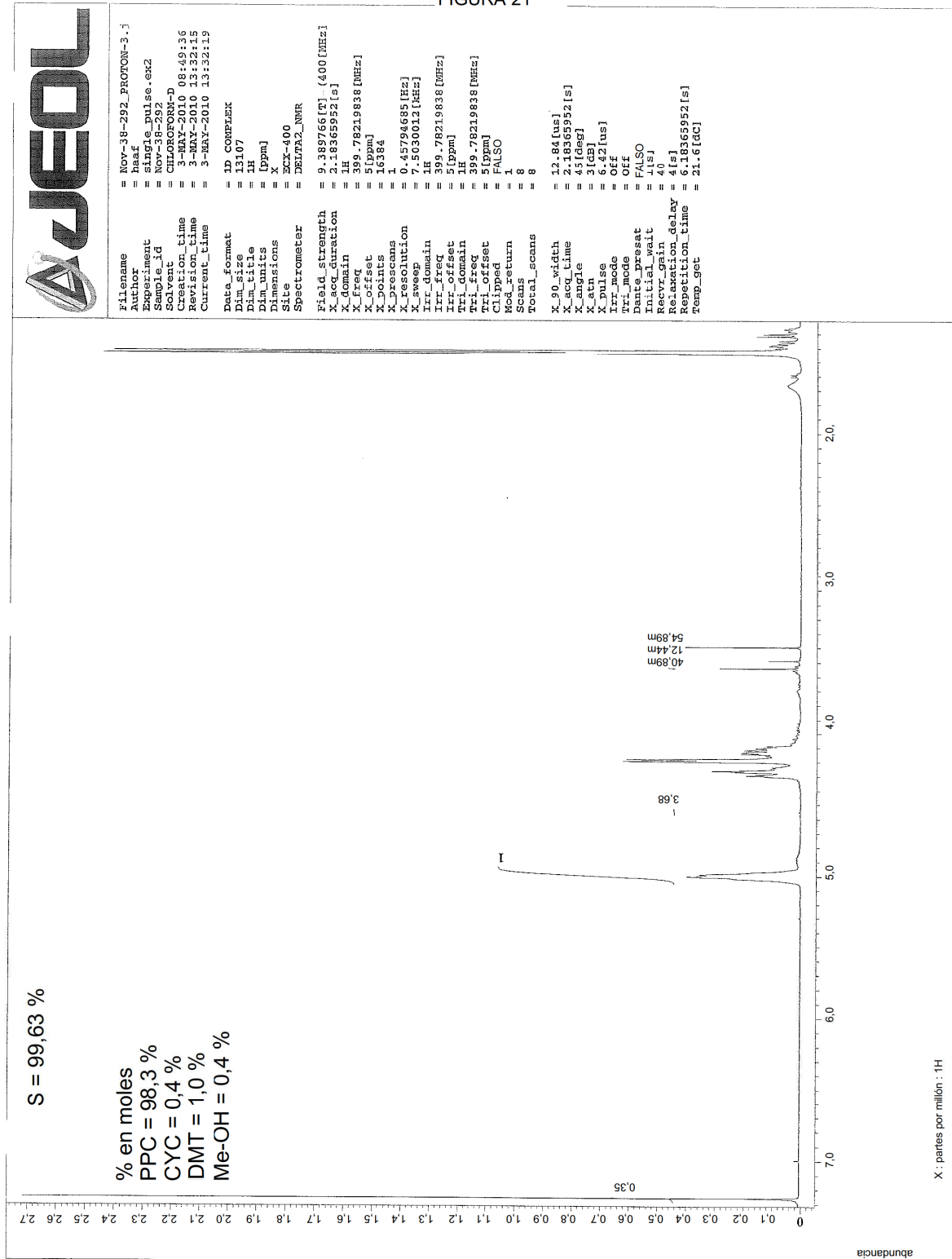
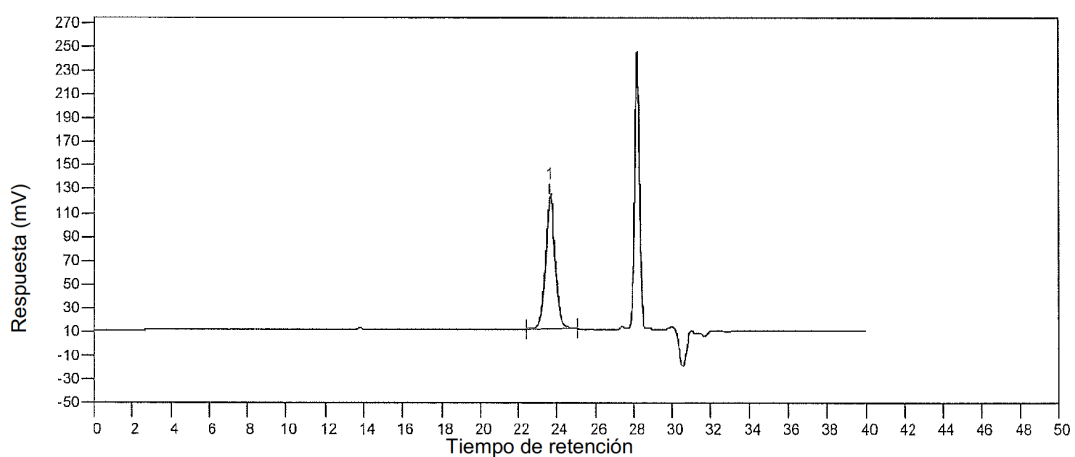
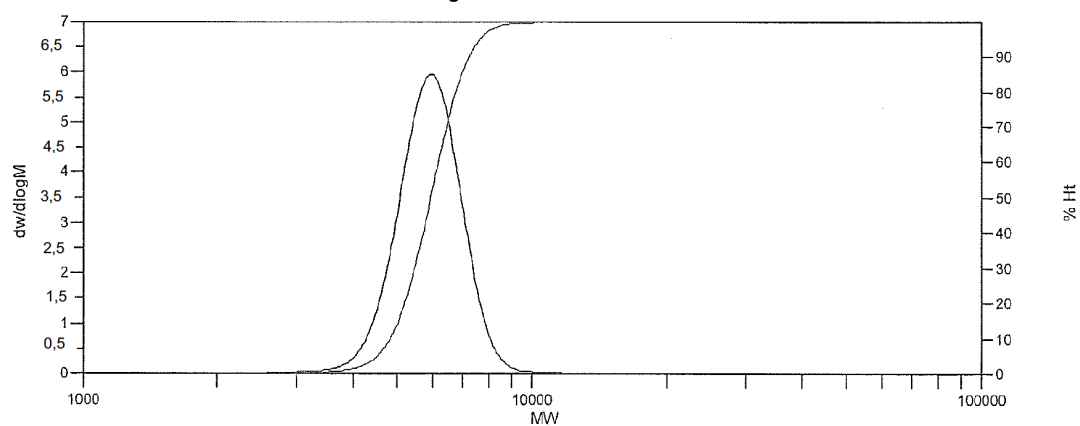


FIGURA 22



Diagramas de distribución

**MW Promedios**

Pico N.º	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	5977	5809	5969	6128	6289	5946	1,02754

Picos procesados

Pico N.º	Nombre	RT Com. (mins)	RT Max (mins)	RT Final (mins)	Altura Pico (mV)	% Altura	Área (mV.s)	% Área
1		22,42	23,65	25,13	116,628	100	4251,11	100

FIGURA 23

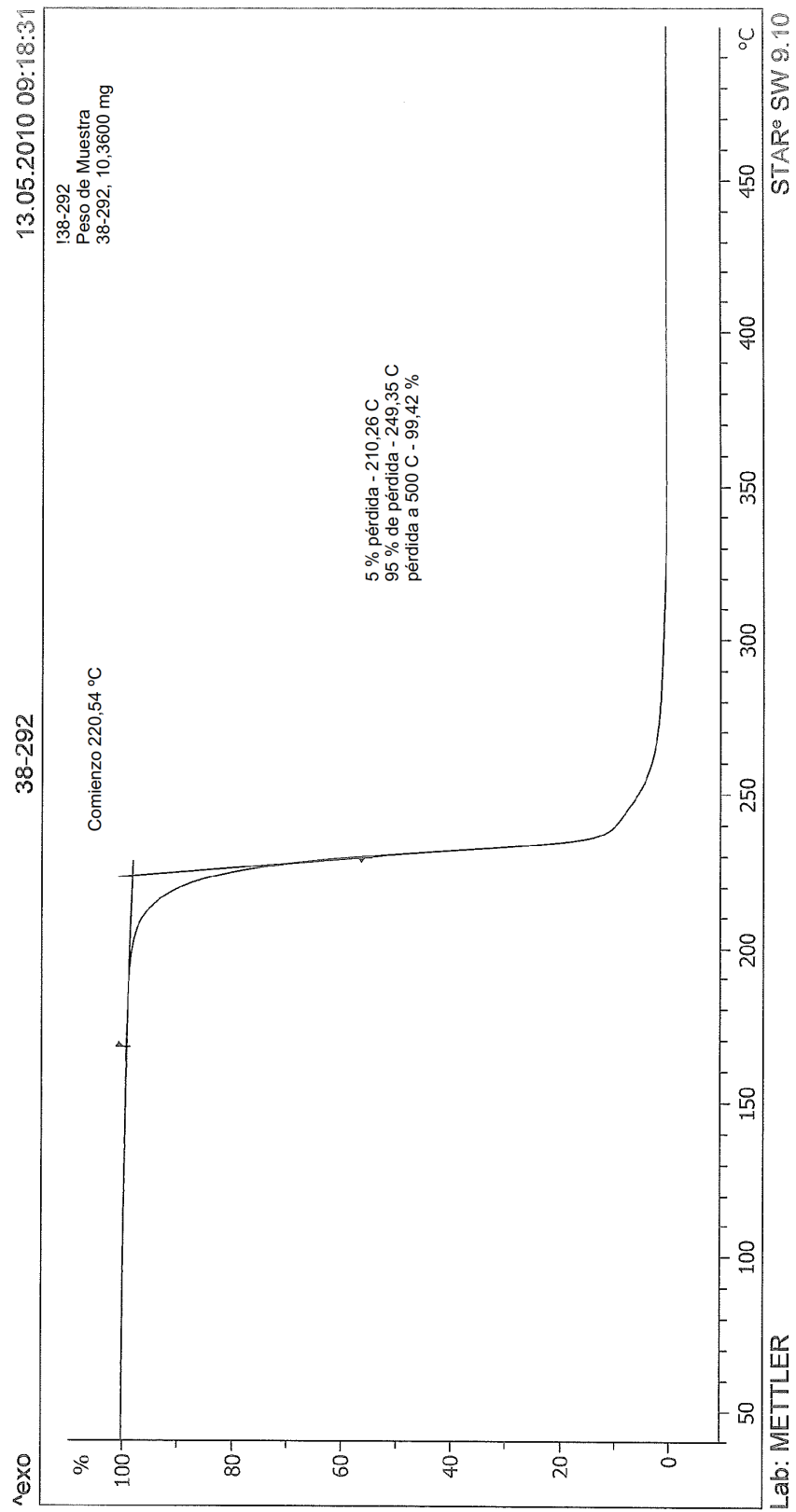


FIGURA 24

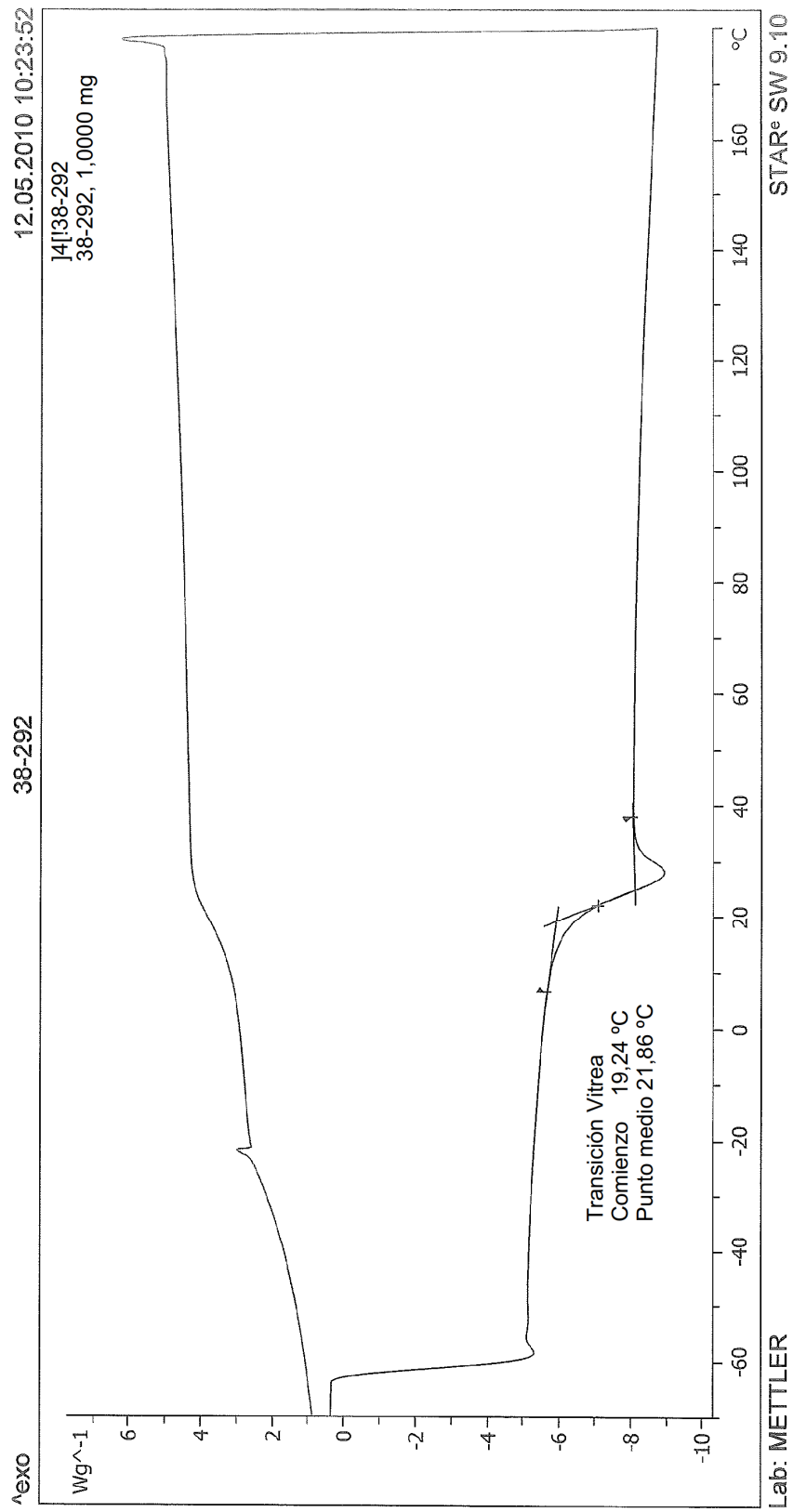


FIGURA 25

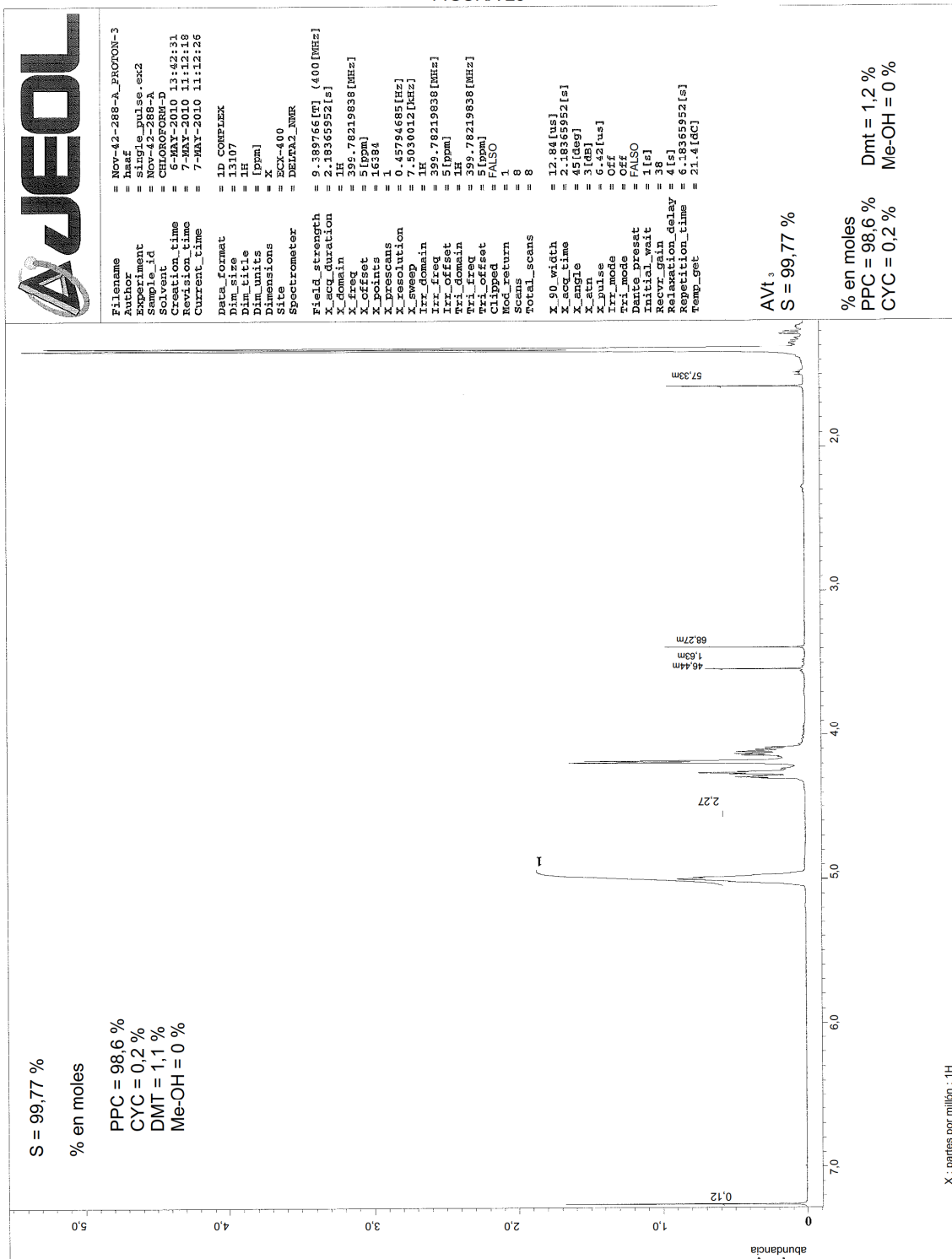
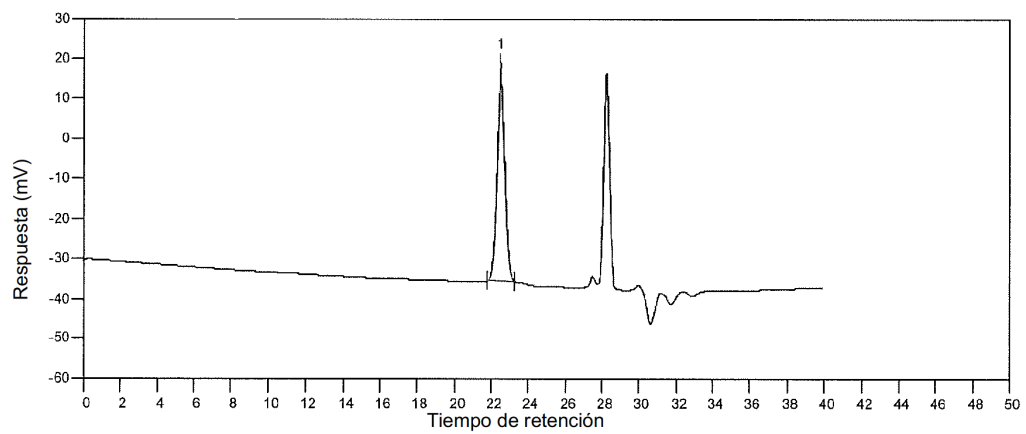
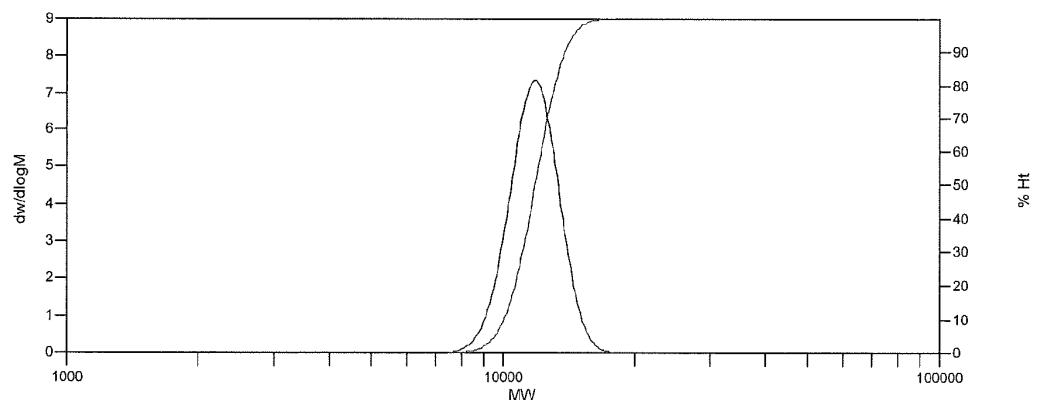


FIGURA 26



Diagramas de distribución



MW Promedios

Pico N.º	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	11833	11683	11866	12050	12234	11838	1,01566

Picos procesados

Pico N.º	Nombre	RT Com. (mins)	RT Max (mins)	RT Final (mins)	Altura Pico (mV)	% Altura	Área (mV.s)	% Área
1		21,80	22,52	23,28	54,229	0	1719,98	100

FIGURA 27

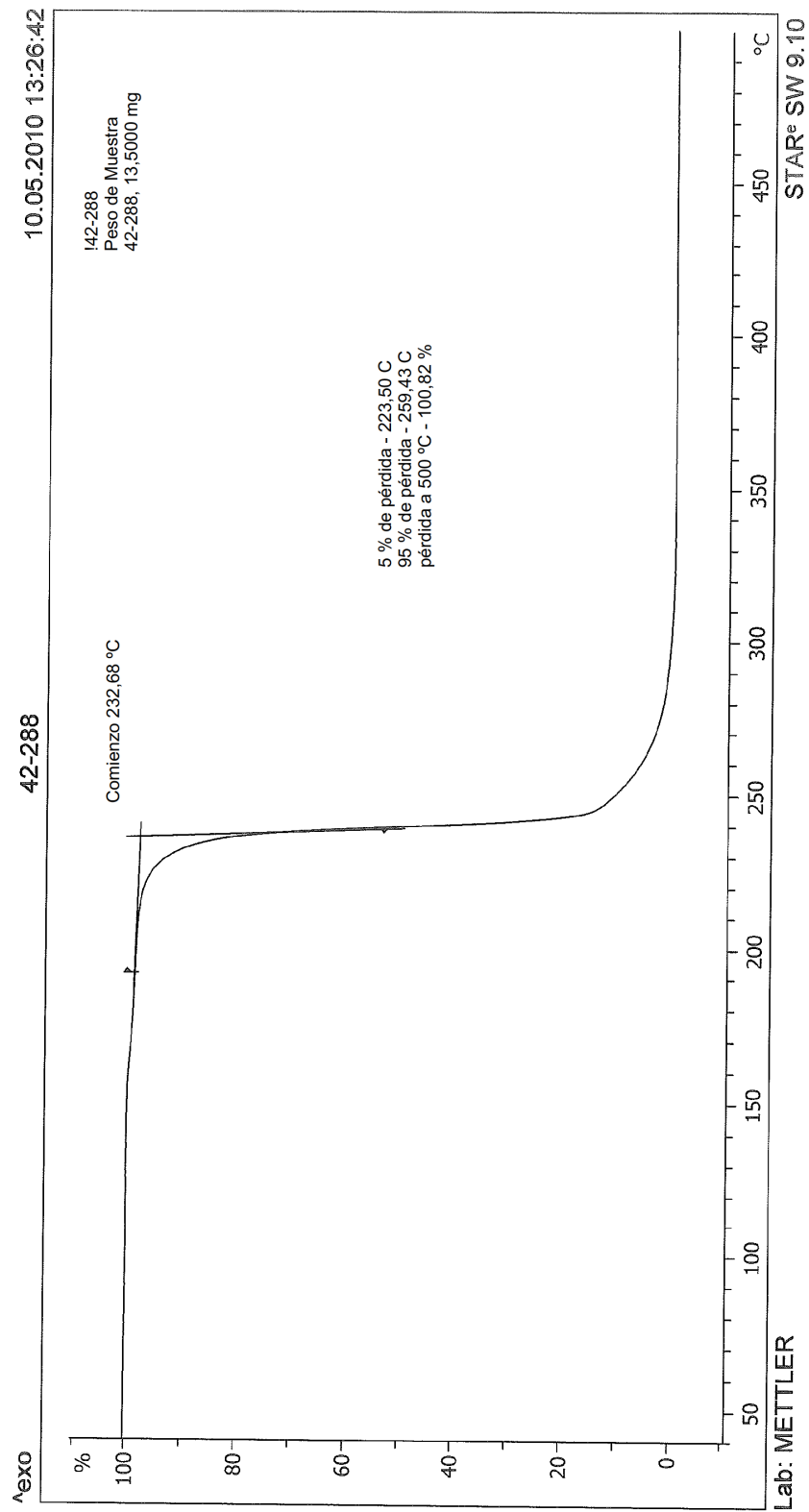


FIGURA 28

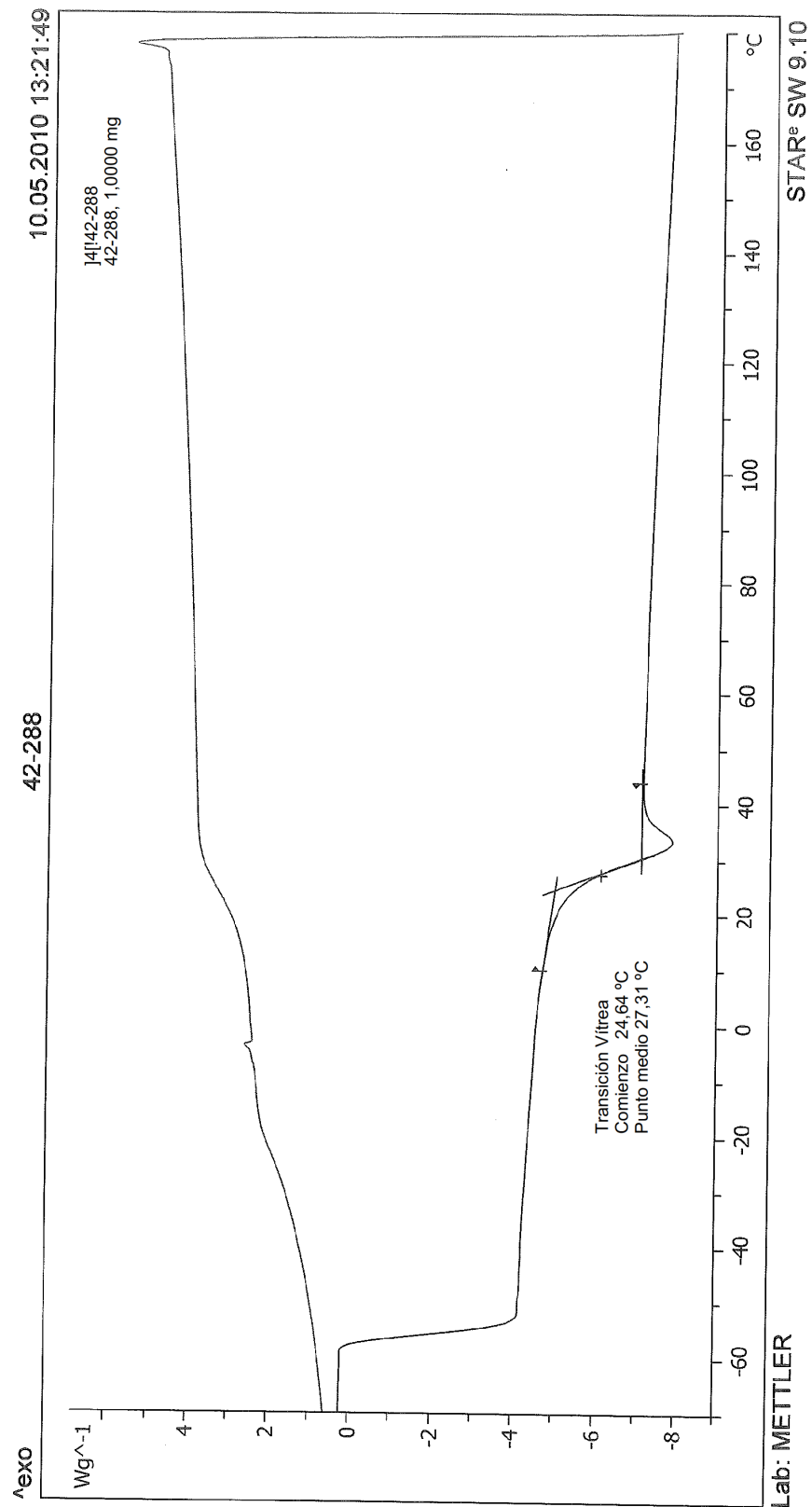


FIGURA 29

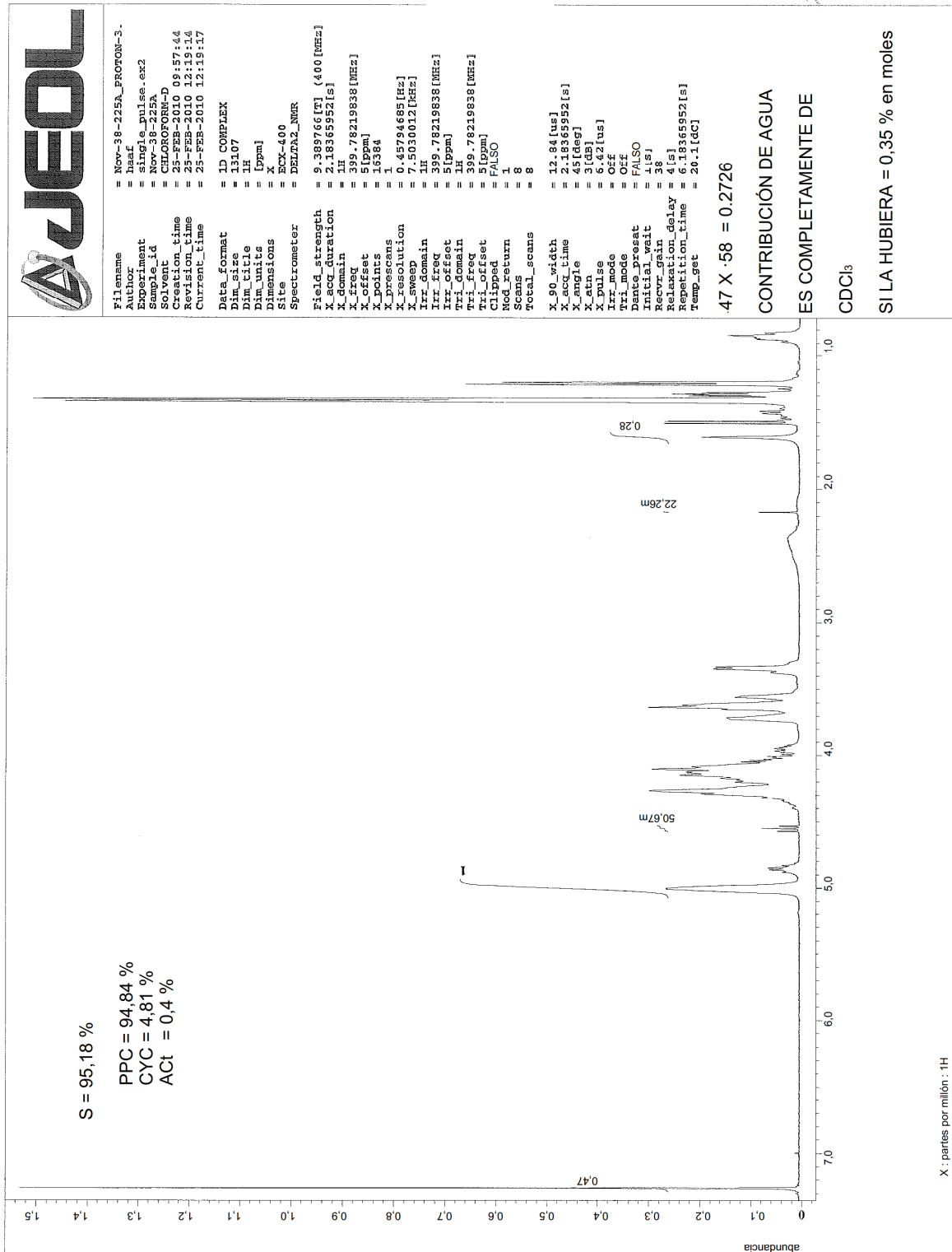
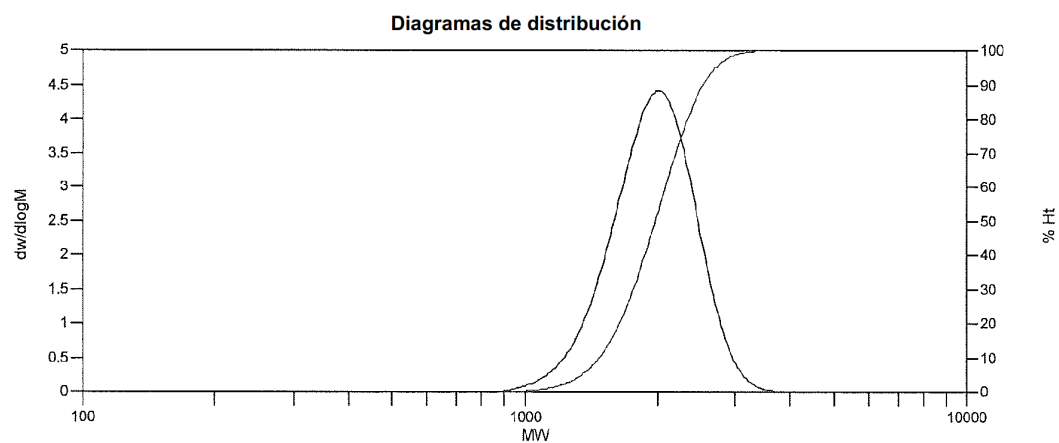
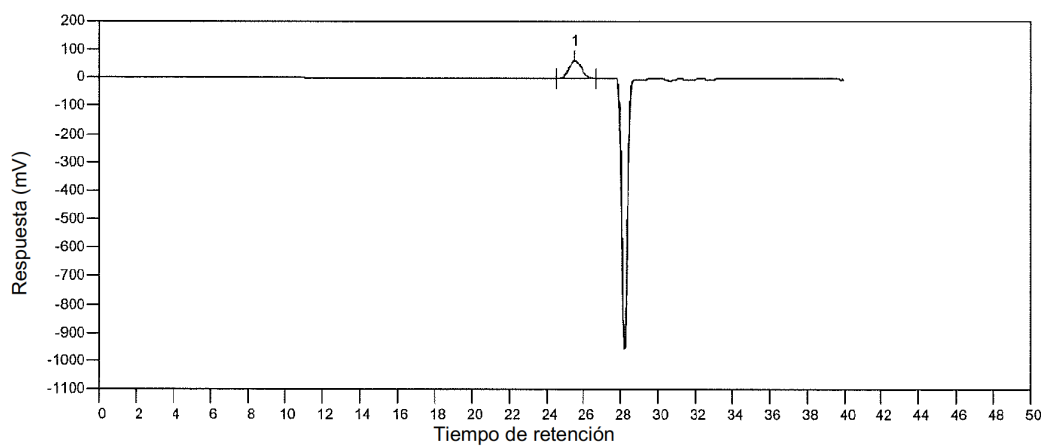


FIGURA 30



MW Promedios

Pico N.º	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	2010	1899	1987	2072	2156	1974	1,04634

Picos procesados

Pico N.º	Nombre	RT Com (mins)	RT Max (mins)	RT Final (mins)	Altura Pico (mV)	% Altura	Área (mV.s)	% Área
1		24,53	25,52	26,68	64,8738	100	3018,79	100

FIGURA 31

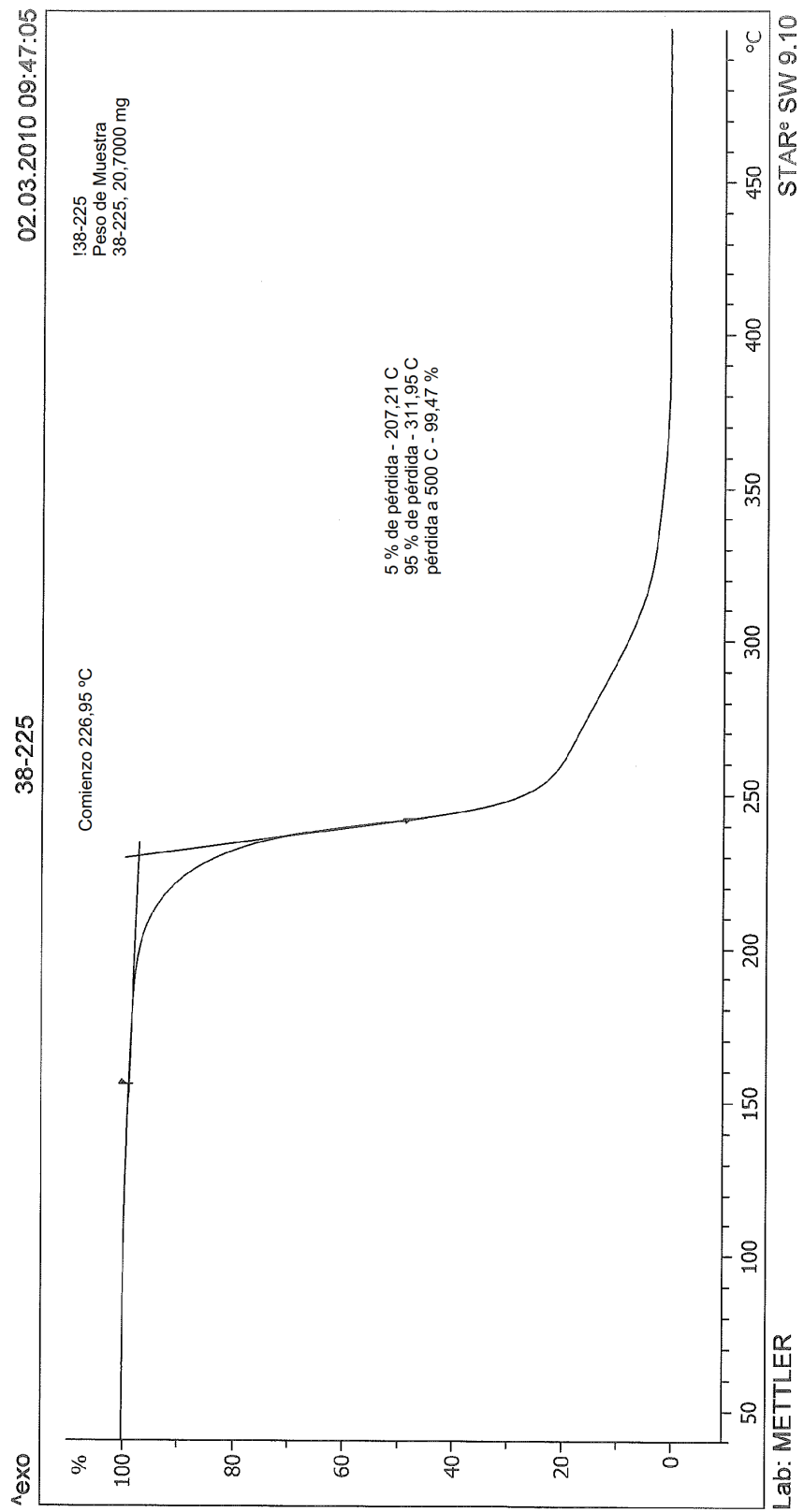


FIGURA 32

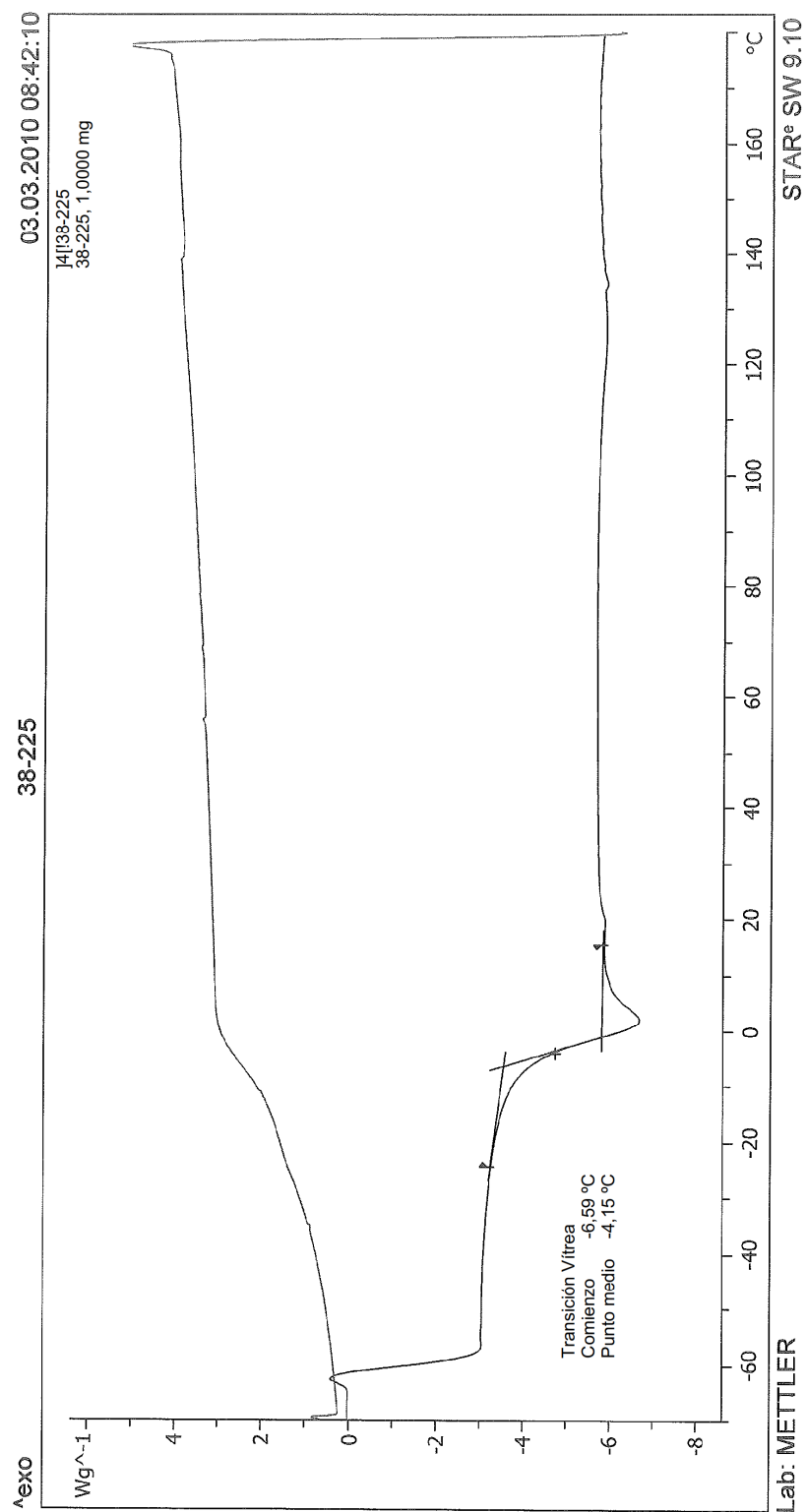


FIGURA 33

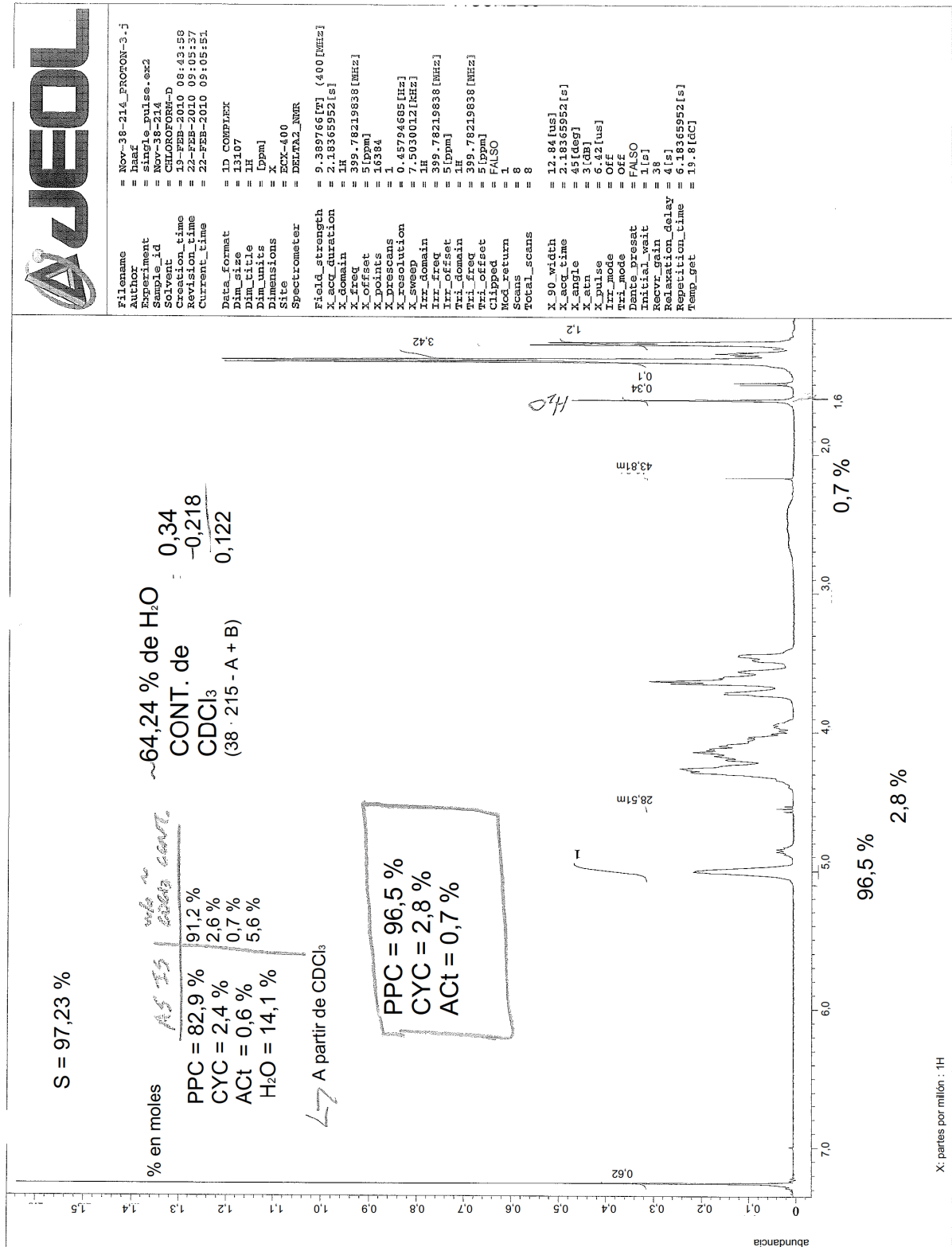
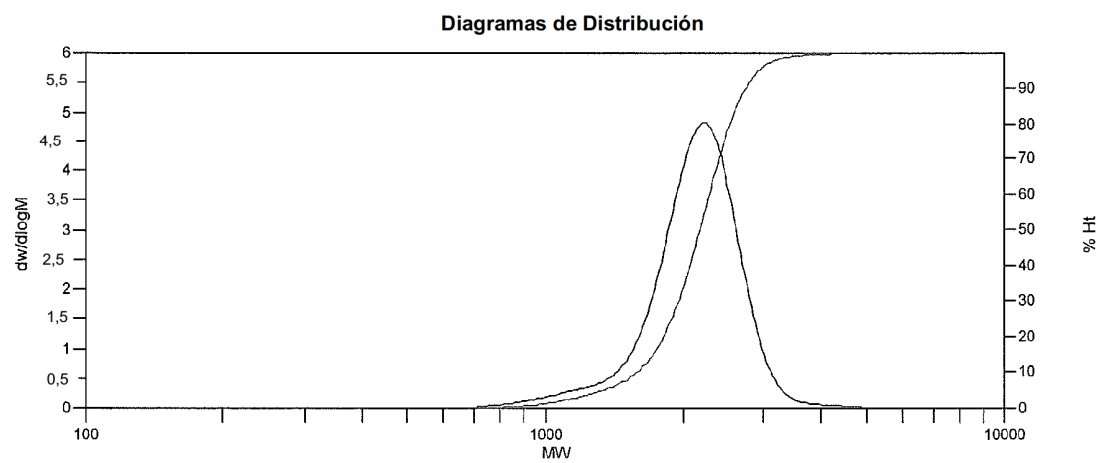
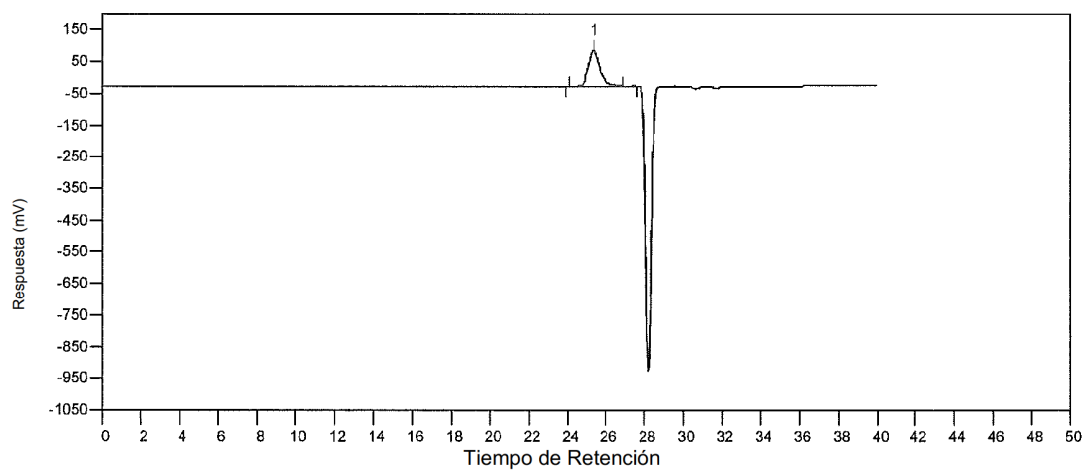


FIGURA 34



MW Promedios

Pico N.º	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	2223	2043	2163	2271	2373	2146	1,05874

Picos procesados

Pico N.º	Nombre	RT Com. (mins)	RT Max (mins)	RT Final (mins)	Altura Pico (mV)	% Altura	Área (mV.s)	% Área
1		24,13	25,37	26,93	113,718	100	4900,84	100

FIGURA 35

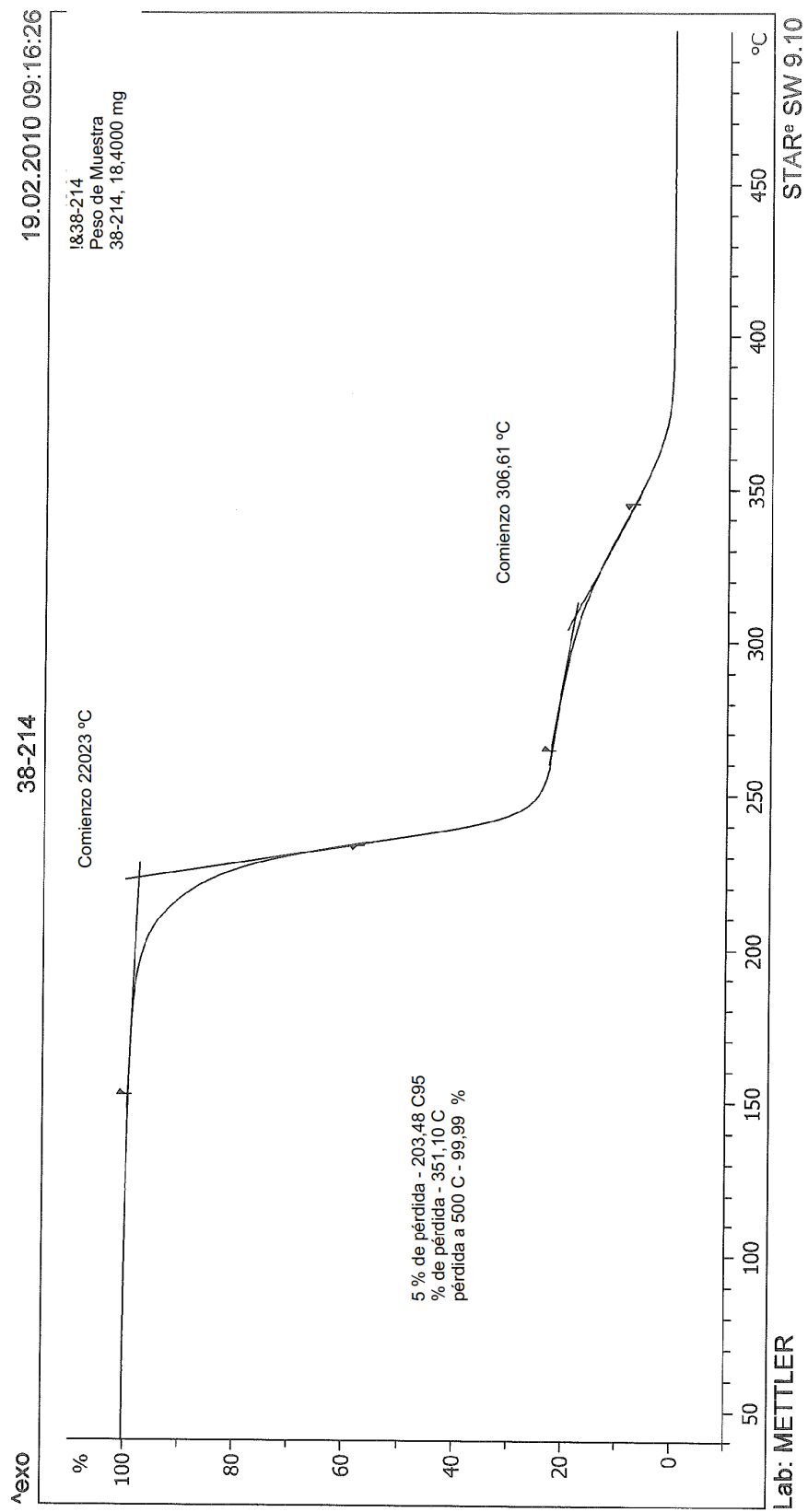


FIGURA 36

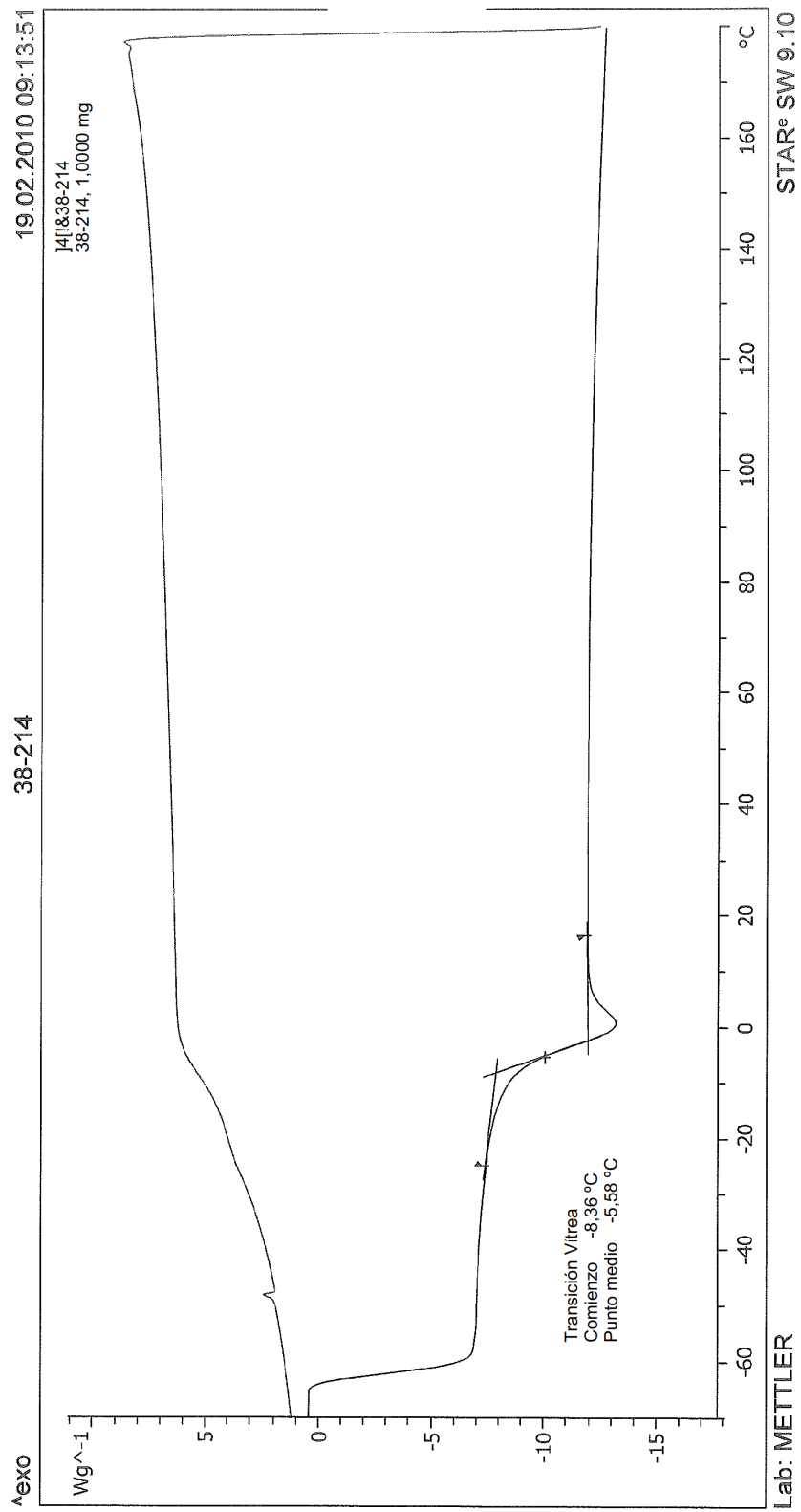


FIGURA 37

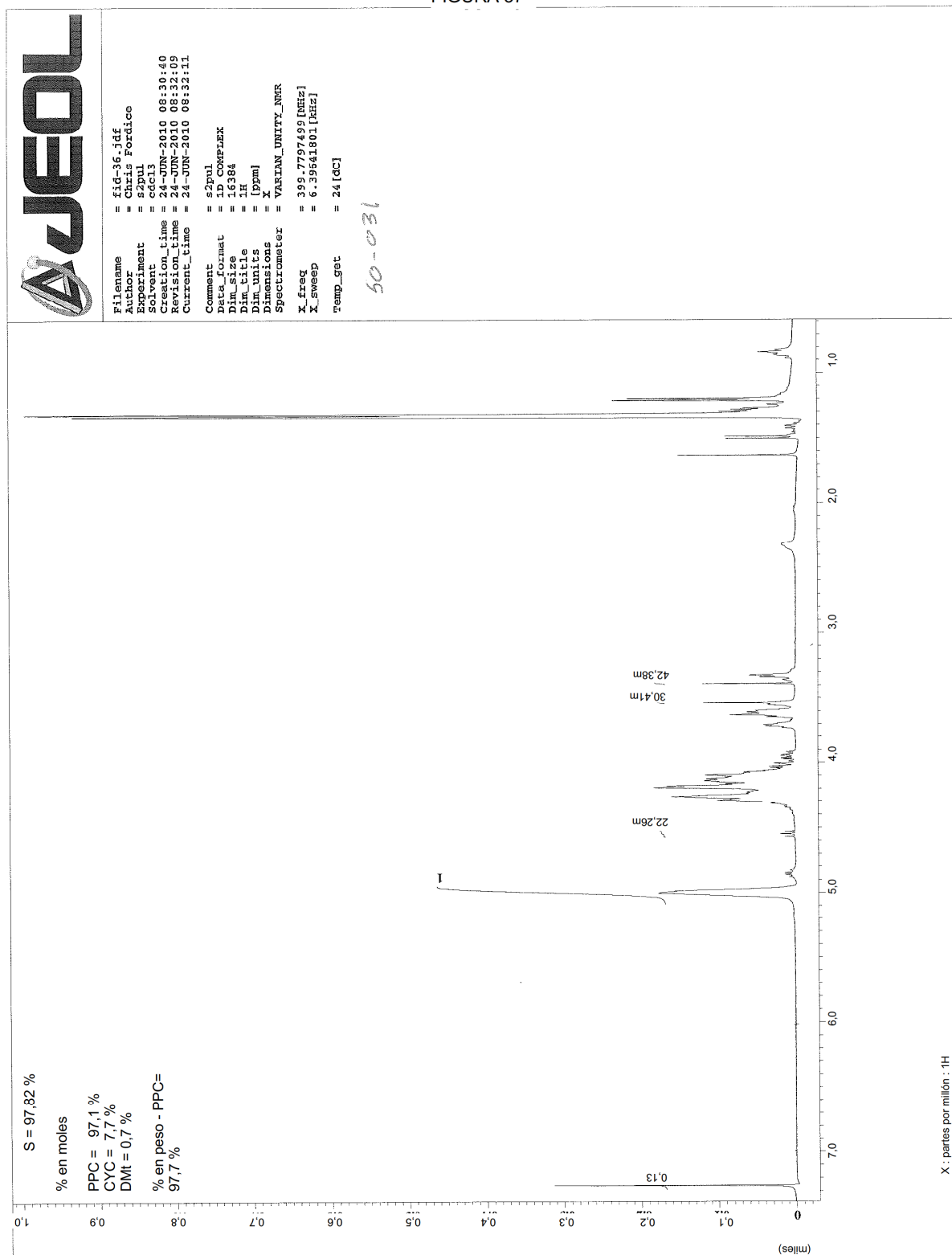
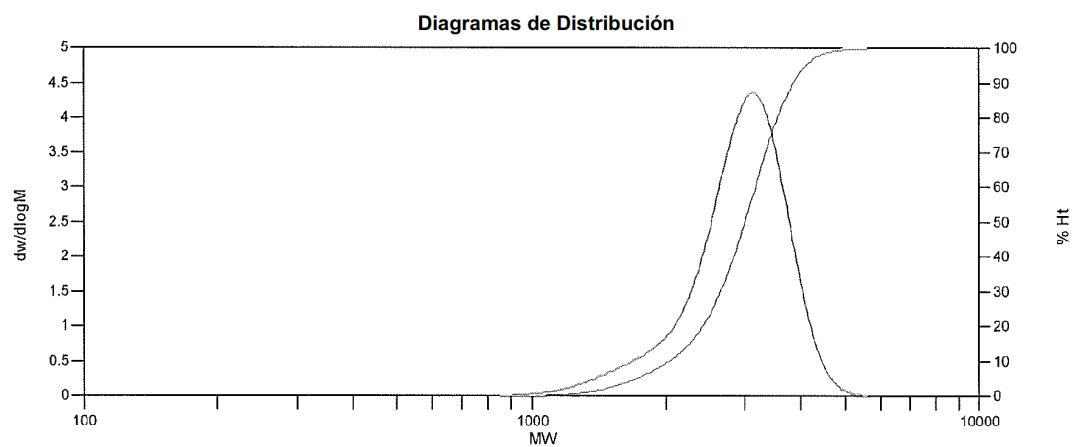
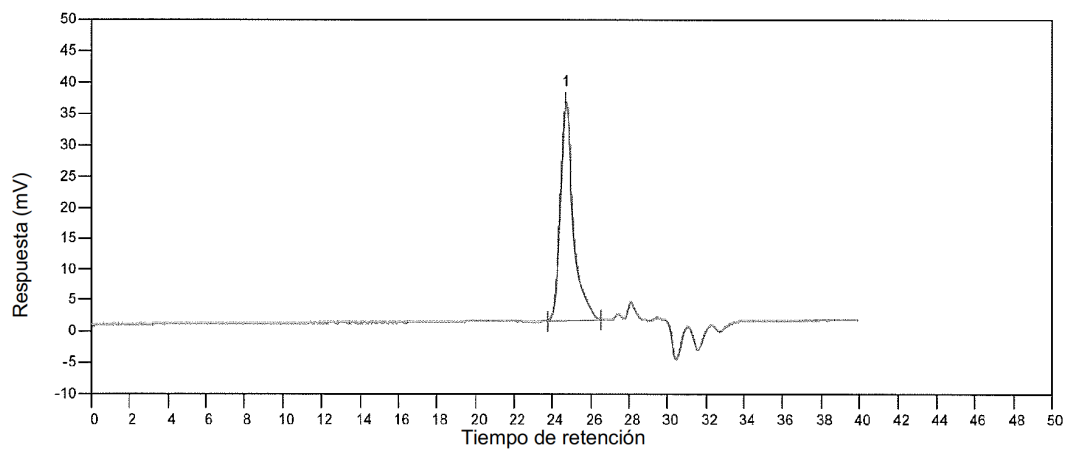


FIGURA 38



MW promedios

Pico N.º	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	3123	2753	2950	3115	3256	2924	1,07156

Picos procesados

Pico N.º	Nombre	RT Com (mins)	RT Max (mins)	RT Final (mins)	Altura Pico (mV)	% Altura	Área (mV.s)	% Área
1		23,75	24,68	26,50	35,071	0	1715,38	100

FIGURA 39

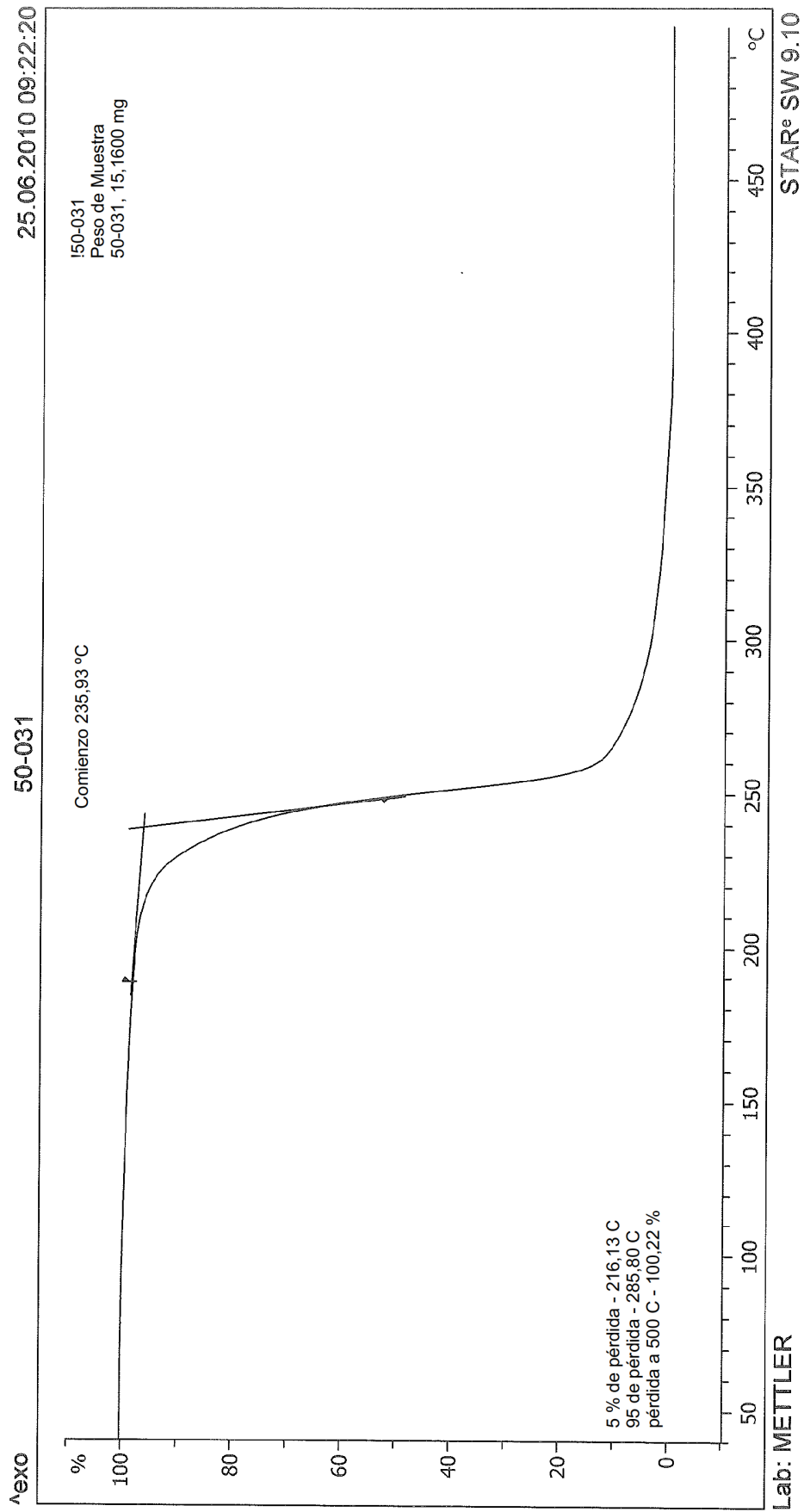


FIGURA 40

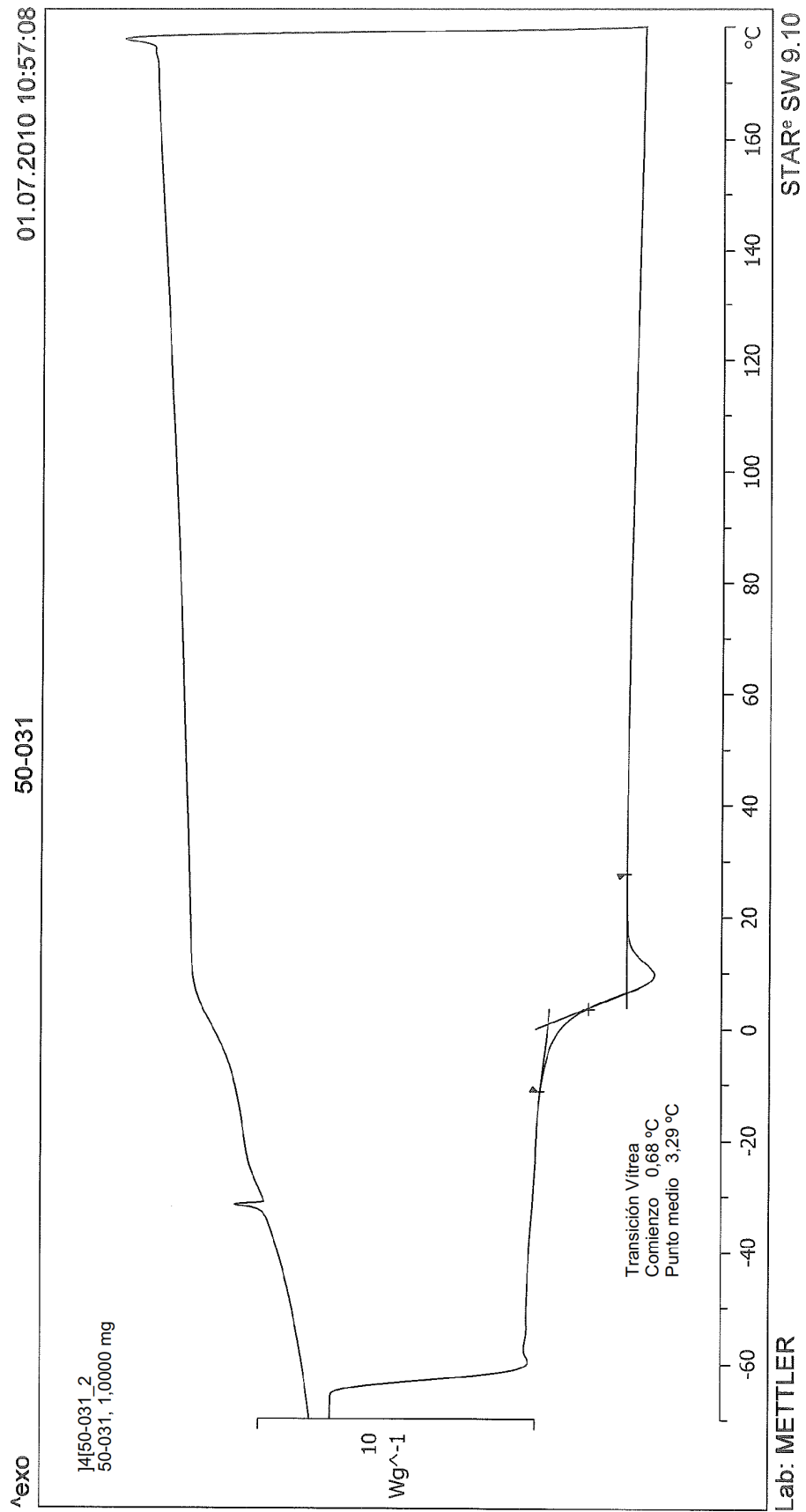


FIGURA 41

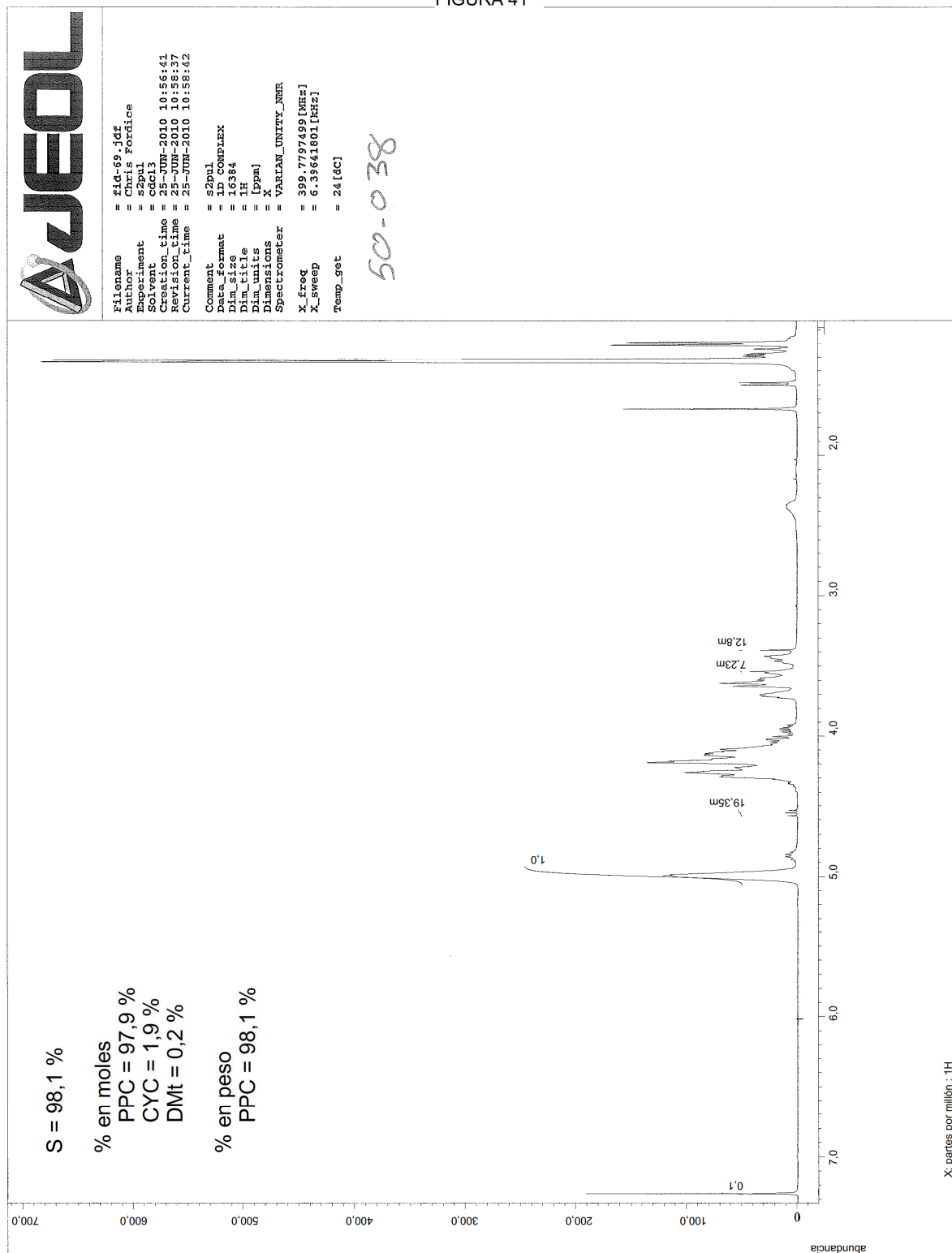
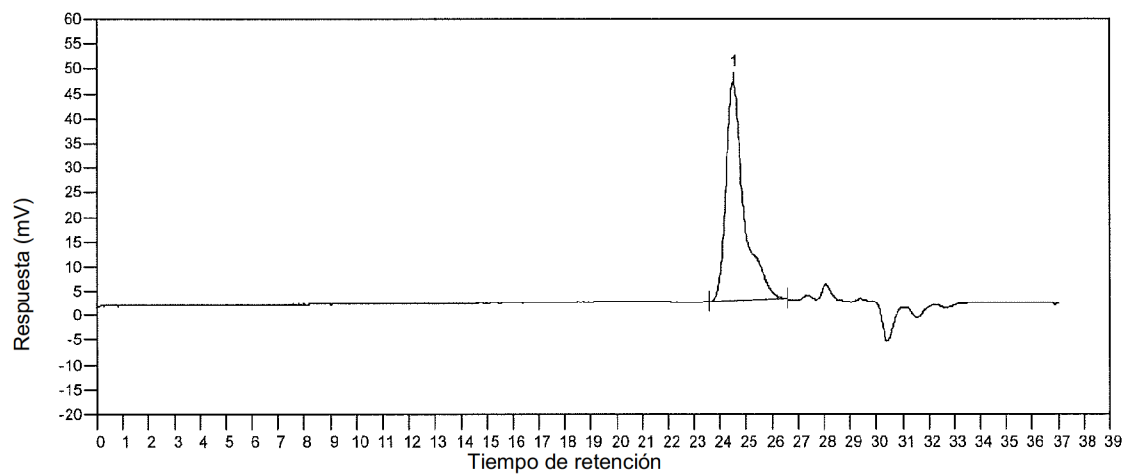
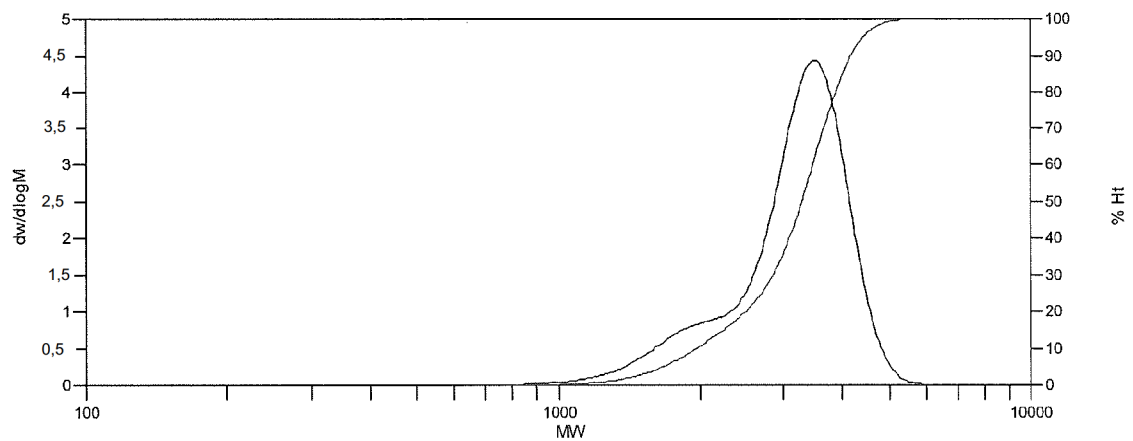


FIGURA 42



Diagramas de distribución



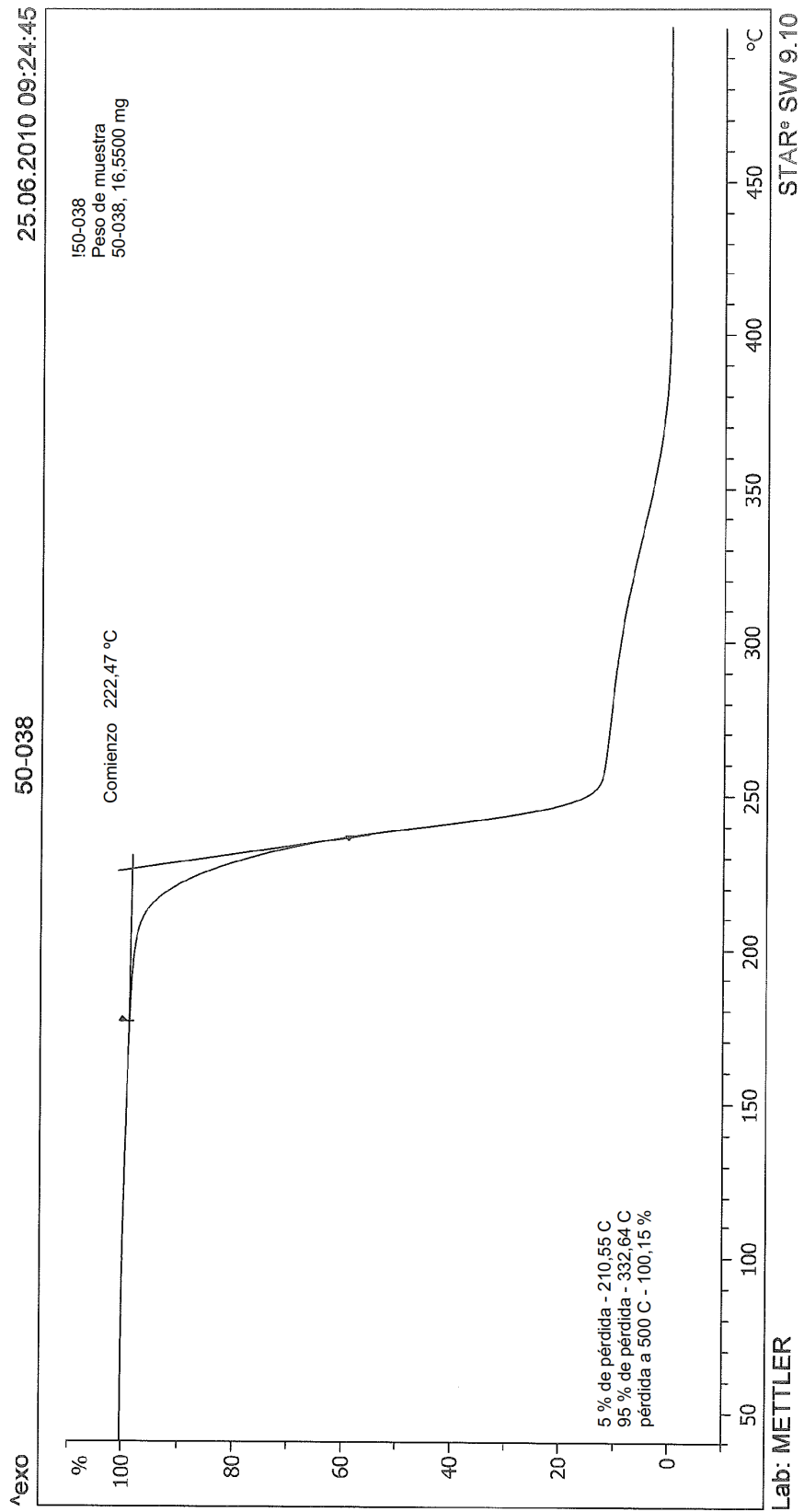
MW Promedios

Pico N.º	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	3477	2911	3180	3391	3558	3145	1,09241

Picos procesados

Pico N.º	Nombre	RT Com (mins)	RT Max (mins)	RT Final (mins)	Altura Pico (mV)	% Altura	Área (mV.s)	% Área
1		23,60	24,52	26,60	43,996	0	2140,38	100

FIGURA 43



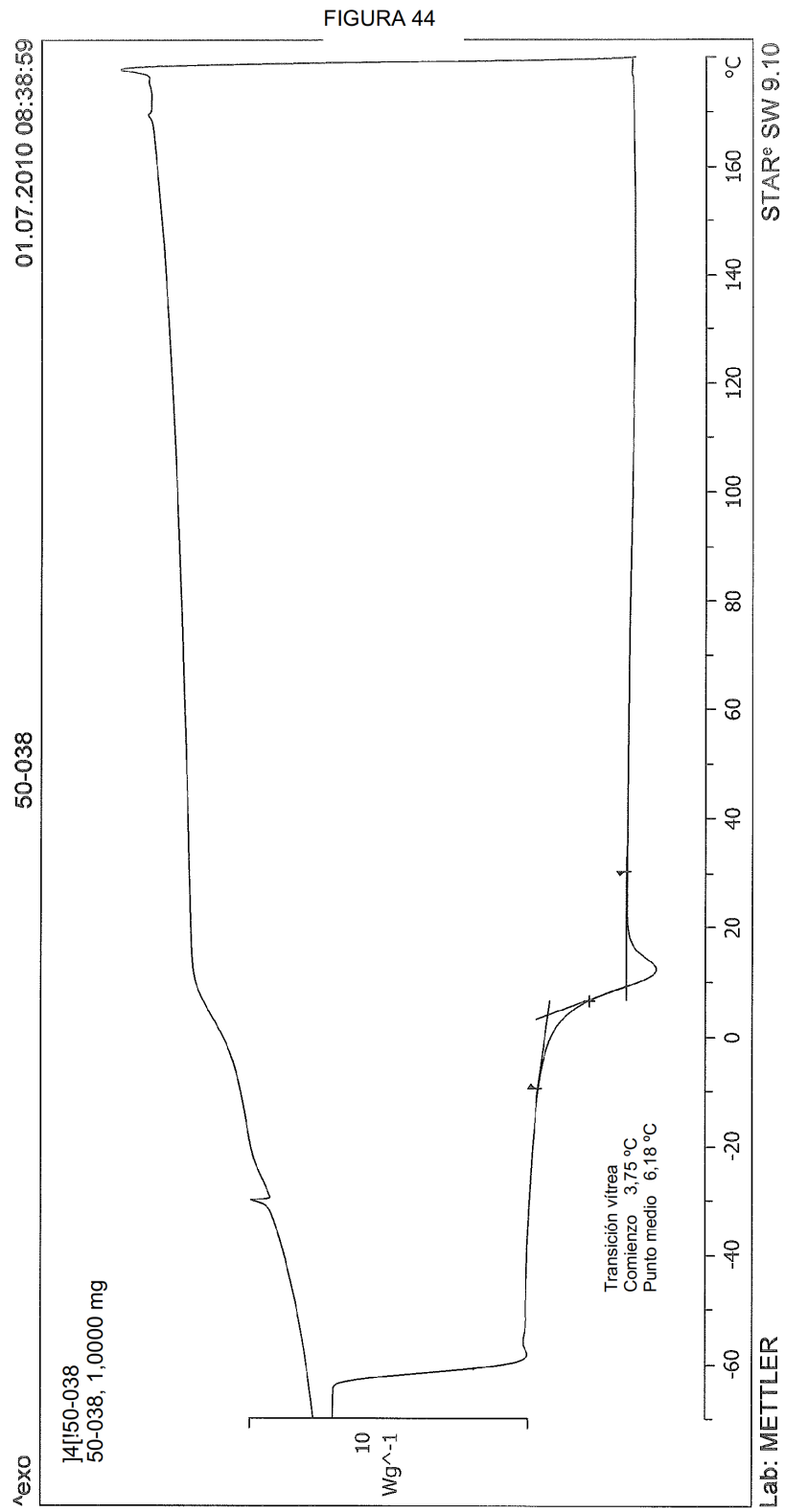


FIGURA 45

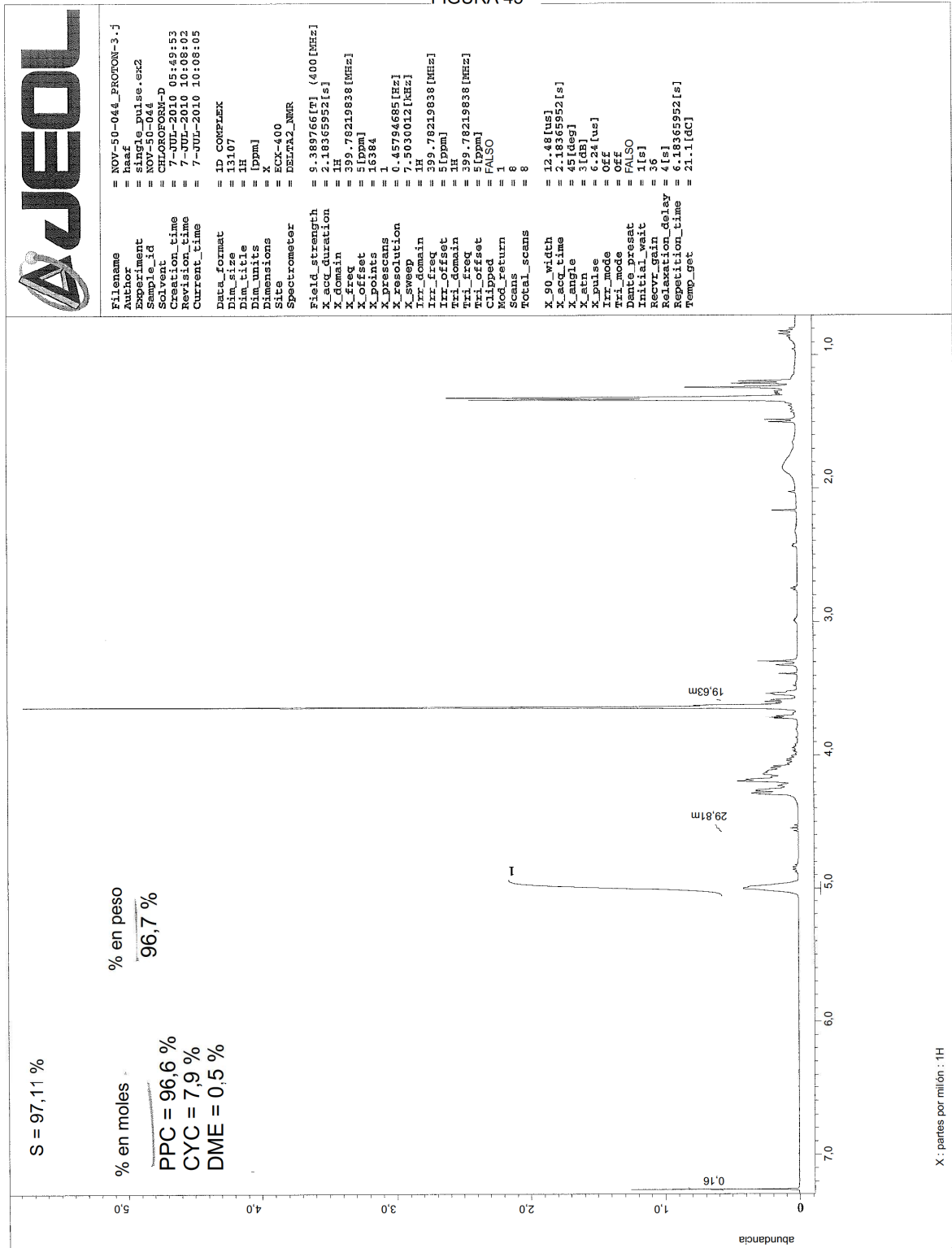
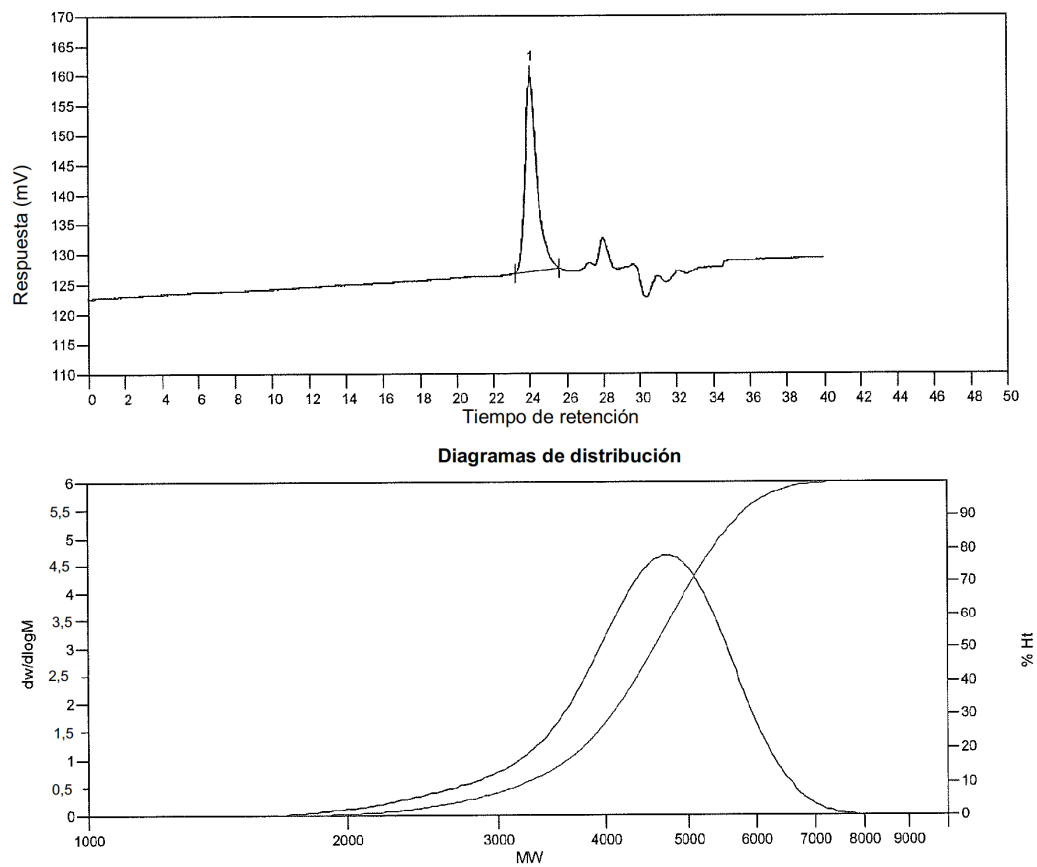


FIGURA 46



MW Promedios

Pico N.º	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	4716	4277	4511	4716	4897	4479	1,05471

Picos procesados

Pico N.º	Nombre	RT Com (mins)	RT Max (mins)	RT Final (mins)	Altura Pico (mV)	% Altura	Área (mV.s)	% Área
1		23,17	24,03	25,62	32,8469	100	1552,14	100

FIGURA 47

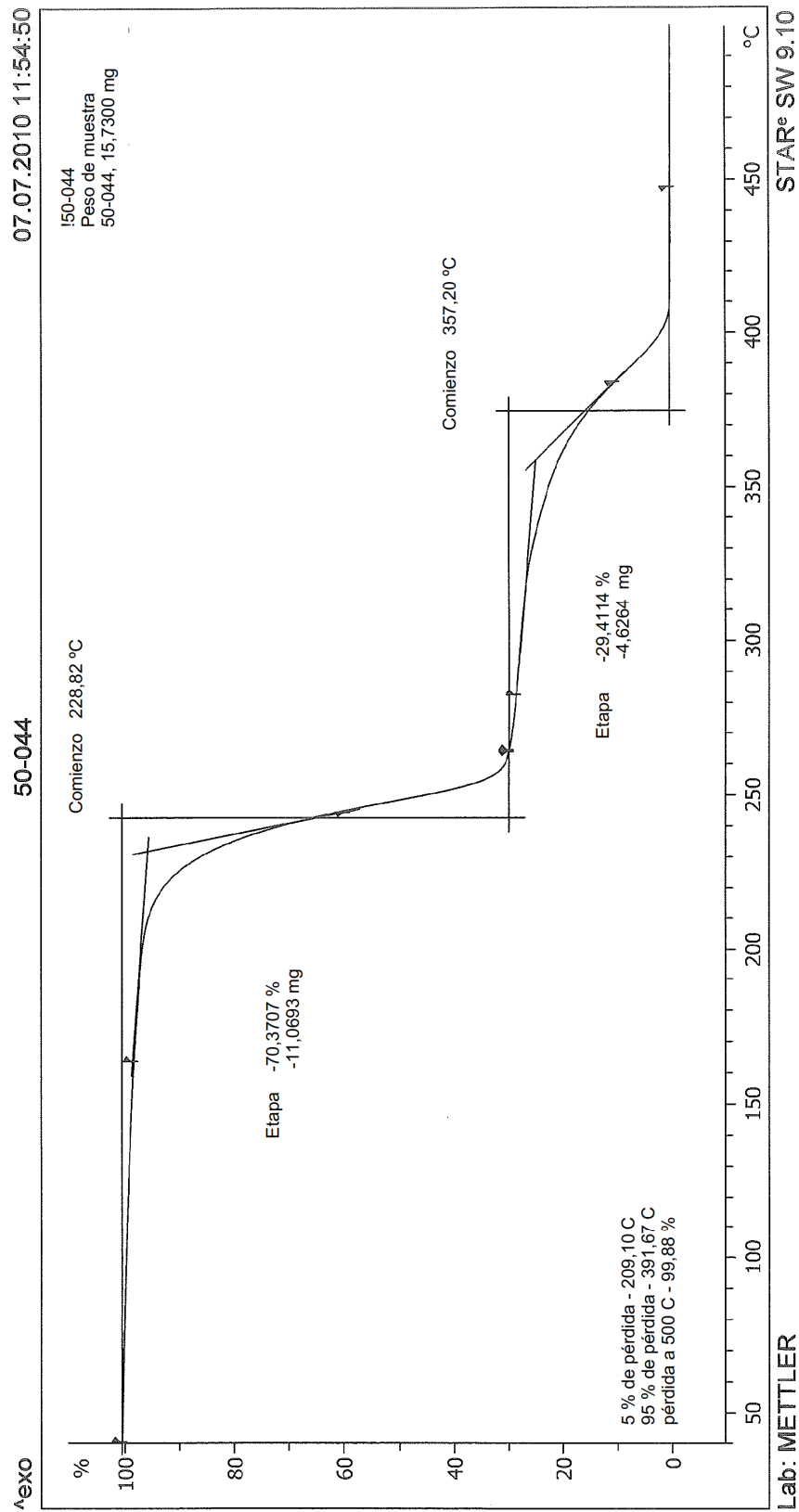


FIGURA 48

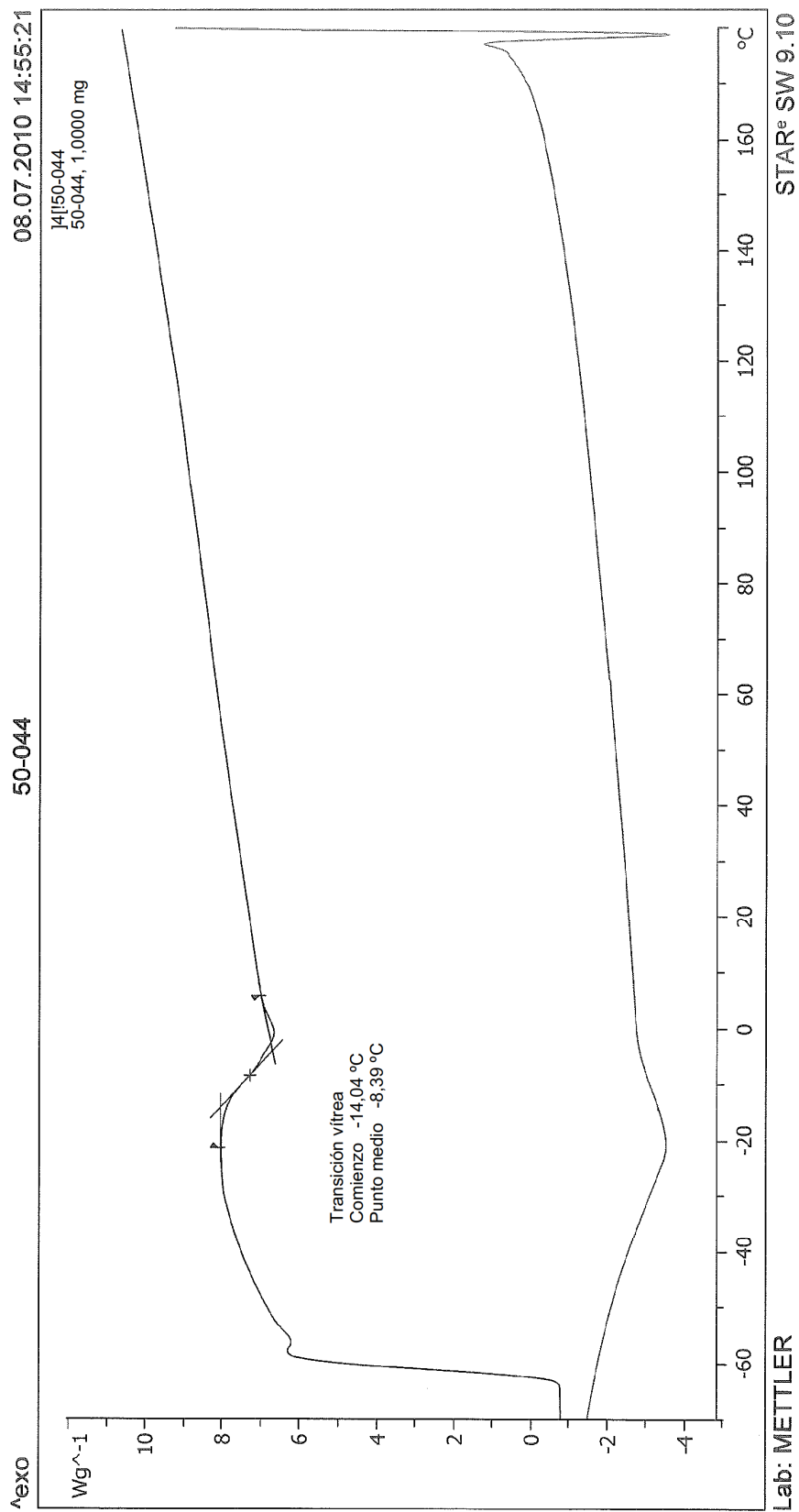
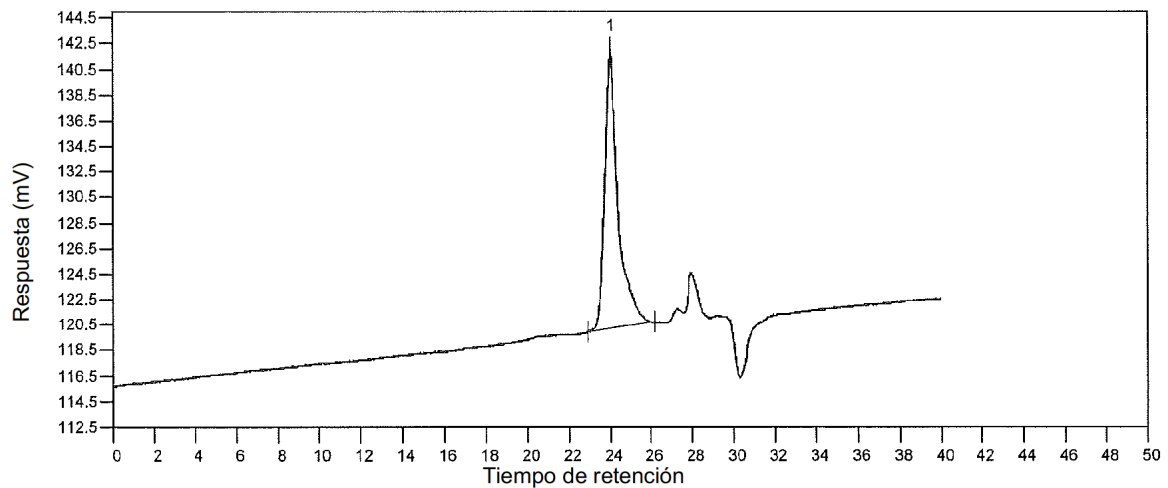
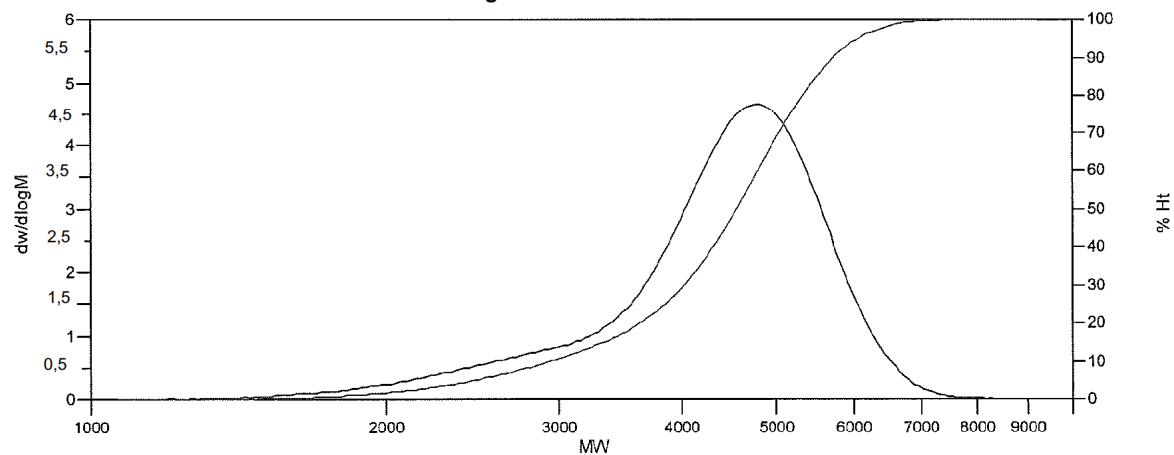




FIGURA 50



Diagramas de Distribución

**MW Promedios**

Pico N.º	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	4766	4125	4443	4694	4899	4402	1,07709

Picos procesados

Pico N.º	Nombre	RT Com (mins)	RT Max (mins)	RT Final (mins)	Altura Pico (mV)	% Altura	Área (mV.s)	% Área
1		22,93	24,02	26,22	22,0385	100	1049,56	100

FIGURA 51

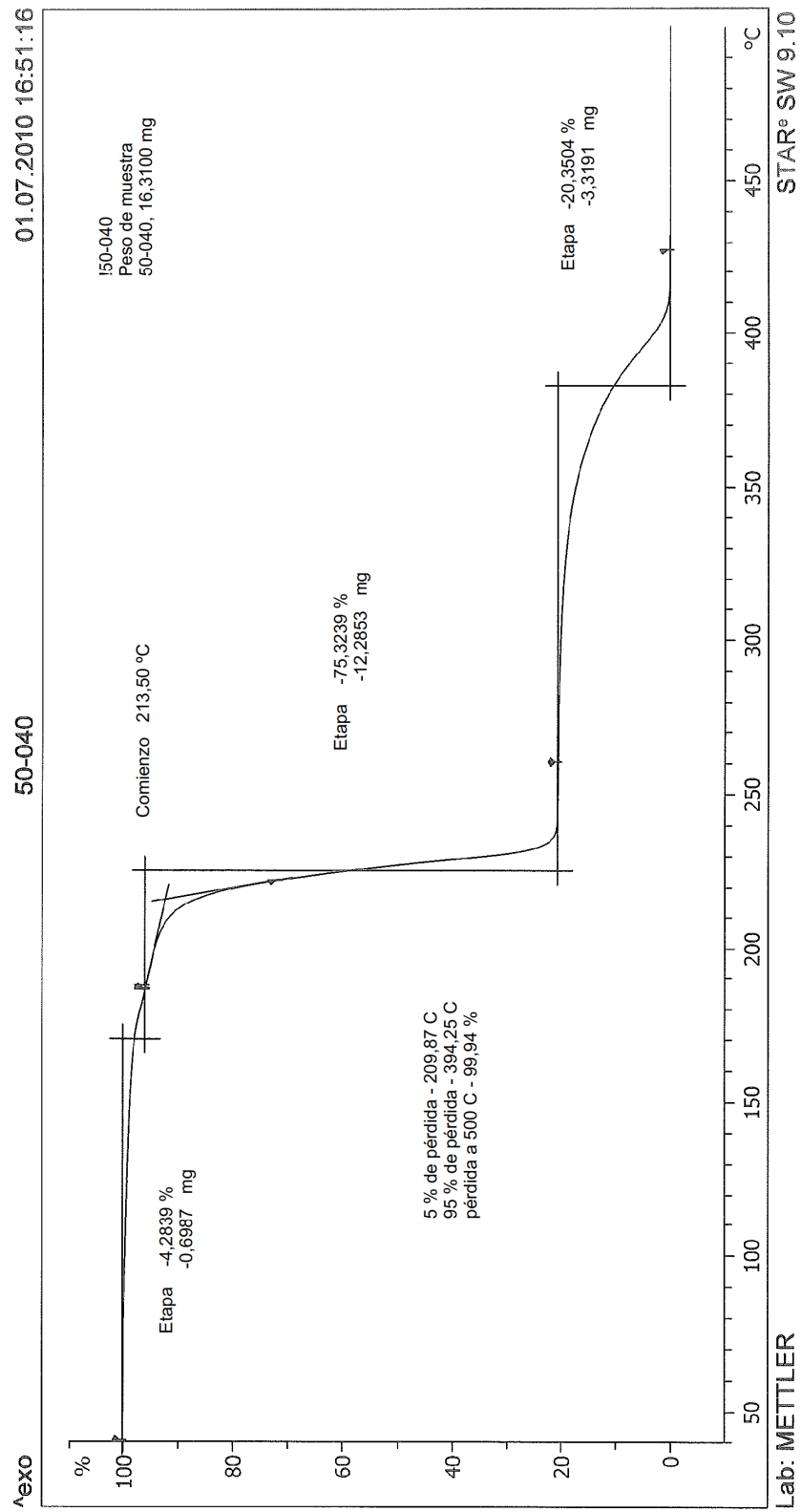


FIGURA 52

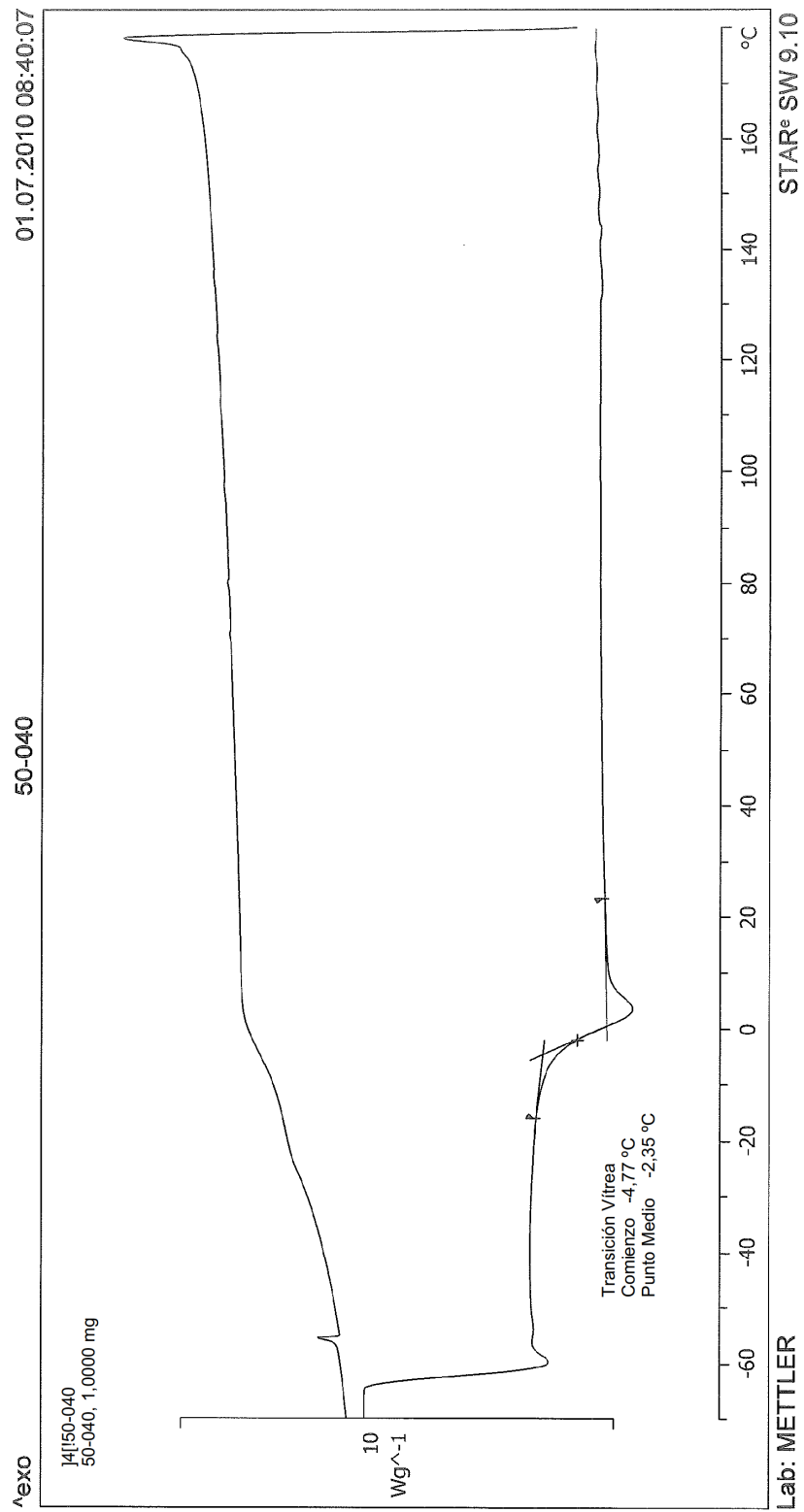


FIGURA 53

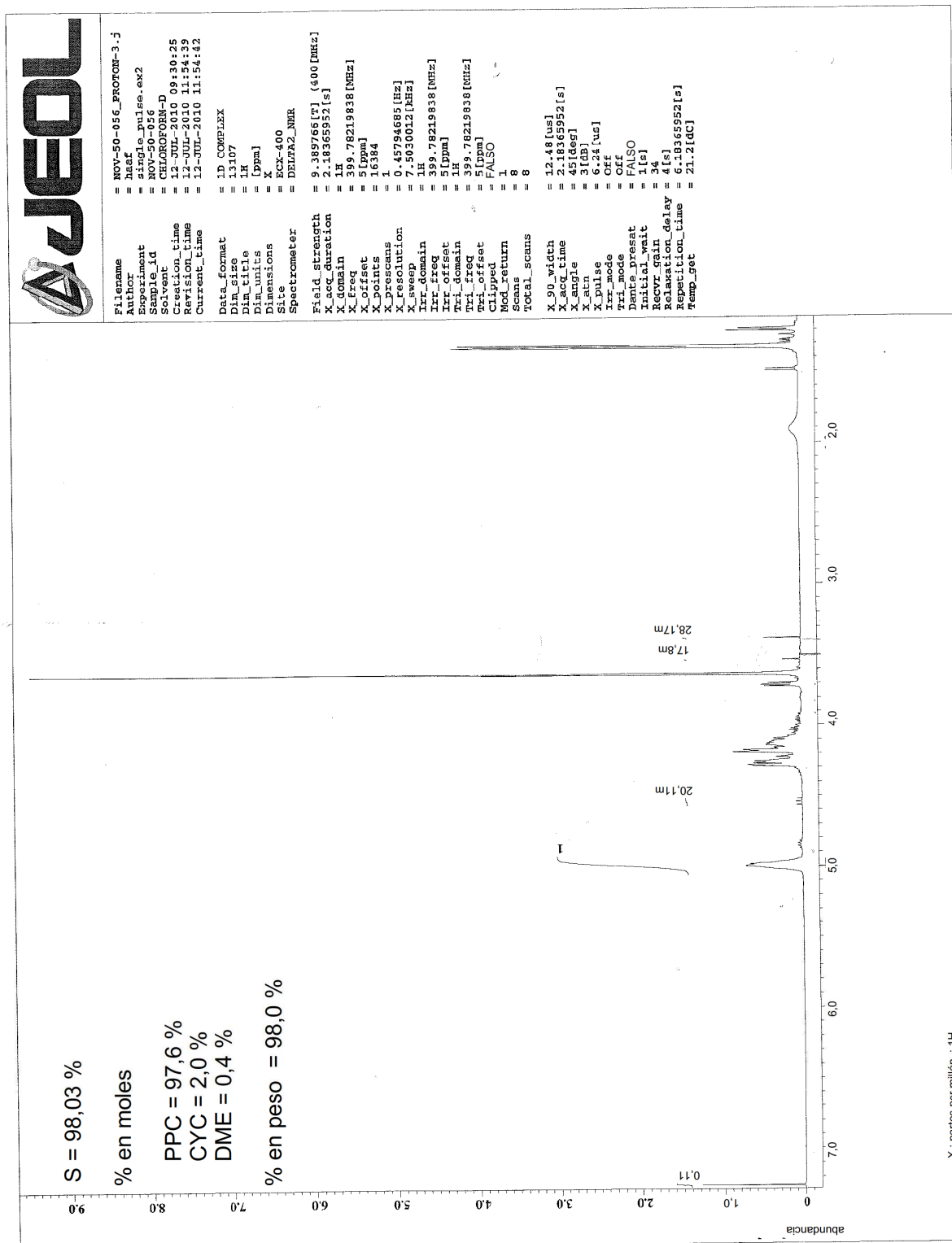
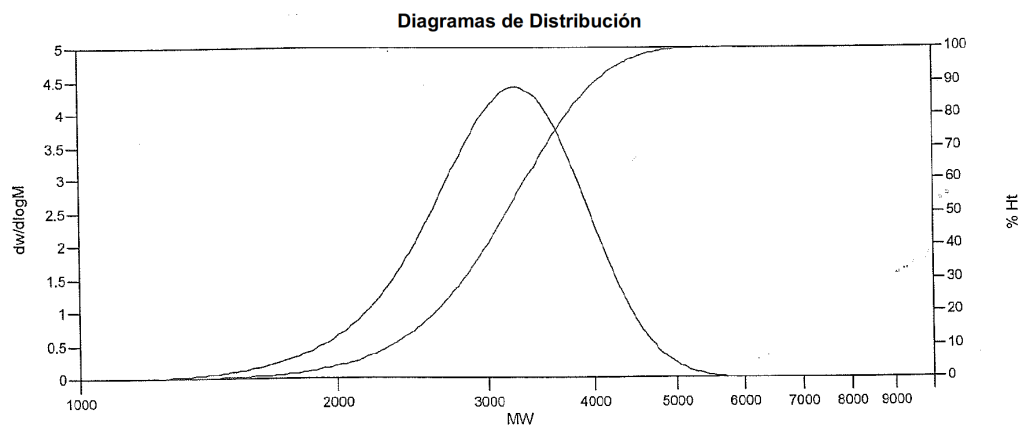
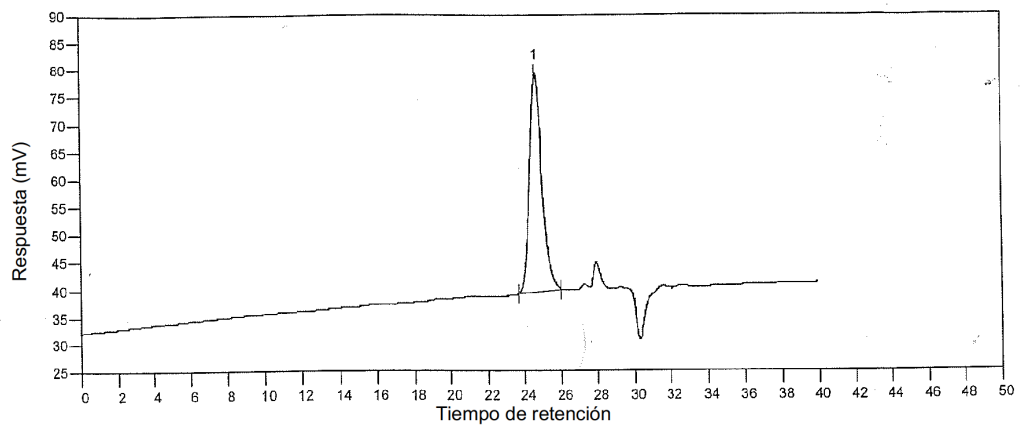


FIGURA 54



MW Promedios

Pico N.º	Mp	Mn	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD
1	3226	3009	3159	3302	3436	3138	1,04985

Picos procesados

Pico N.º	Nombre	RT Com (mins)	RT Max (mins)	RT Final (mins)	Altura Pico (mV)	% Altura	Área (mV.s)	% Área
1		23,68	24,63	26,02	39,9576	100	1943,44	100

FIGURA 55

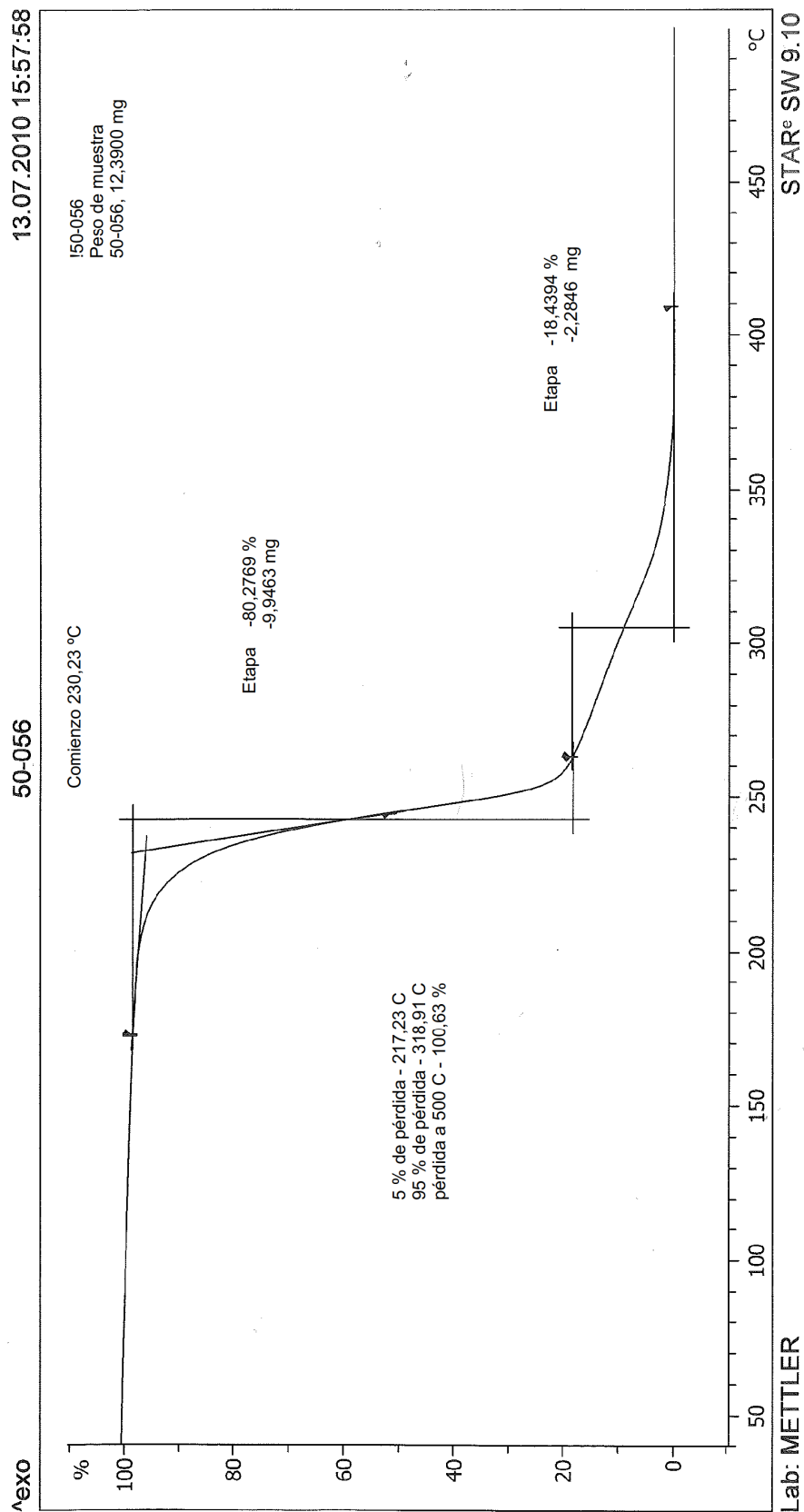


FIGURA 56

