

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 783**

51 Int. Cl.:

C08G 63/64 (2006.01)

C08G 63/91 (2006.01)

C08G 71/04 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2017** **E 17170636 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2019** **EP 3401350**

54 Título: **Método para producir poliésteres funcionalizados**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

PARADAS, MIGUEL;
FLORES-PENALBA, SONIA;
GARCIA-MIRALLES, JOSÉ;
KINZELMANN, HANS-GEORG;
SEBASTIÁN PÉREZ, ROSA MARIA;
MARQUET CORTÉS, JORDI;
AGUILERA CORROCHANO, JORGE y
ARIOLI, FEDERICA

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 773 783 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

Método para producir poliésteres funcionalizados

5 Campo de la invención

La presente solicitud se refiere a un método para producir poliésteres funcionalizados. Más particularmente, la aplicación se refiere al método para producir poliésteres funcionalizados con carbonato cíclico y al uso de dichos poliésteres en composiciones de revestimiento, adhesivo o sellador.

10

Antecedentes de la invención

El uso de poliuretanos en las formulaciones de revestimiento, adhesivo y sellador se conoce bien y está establecido desde hace mucho tiempo. Dichos poliuretanos contienen materiales precursores que se curan en su lugar para formar una capa adhesiva: convencionalmente, los compuestos curativos incluyen uno o más compuestos de poliisocianato y uno o más compuestos reactivos con isocianato, tales como polioles. Dependiendo de la selección de esos compuestos curativos, un revestimiento de poliuretano dado, adhesivo o sellador puede formularse para curar a temperatura ambiente o tras la exposición a ciertas condiciones fisicoquímicas.

15

20

Los isocianatos presentes en tales formulaciones de poliuretano convencionales representan un riesgo toxicológico. Esto se relaciona, por un lado, con el procesamiento de estos materiales durante su uso, porque los isocianatos normalmente tienen alta toxicidad y alto potencial alergénico. Por otro lado, existe el riesgo de que, en sustratos flexibles, el isocianato aromático reaccionado de manera incompleta migre a través del sustrato y se hidrolice por humedad o componentes que contienen agua a aminas aromáticas cancerígenas.

25

Los sistemas de uno (1K) y dos (2K) componentes sin isocianato para composiciones de revestimiento endurecibles que tienen buenas propiedades de endurecimiento, idealmente incluso a temperatura ambiente, son por tanto deseables. Y ya se ha reconocido en la técnica que los carbonatos cíclicos, que pueden reaccionar con aminas para formar uretanos a temperatura ambiente, podrían representar una alternativa importante a la formación de poliuretano mediante las reacciones isocianato/poliol mencionadas anteriormente. Sin embargo, existen impedimentos conocidos para el uso más ubicuo de los carbonatos cíclicos para generar poliuretanos sin NCO (NIPU): i) los carbonatos cíclicos tienen, típicamente, reactividad limitada, incluso en presencia de catalizadores como amidinas, guanidinas y tioureas; ii) la reacción de apertura de anillo del carbonato cíclico tiene una selectividad mala de tal manera que se forman mezclas del alcohol secundario estable con el alcohol primario menos estable; y, iii) como corolario, los poliuretanos formados tienden a ser de bajo peso molecular, lo que limita su utilidad.

30

35

Tomita *et al.* Reactivity comparison of five- and six-membered cyclic carbonates with amines: Basic evaluation for synthesis of poly(hydroxyurethane) Journal of Polymer Science, Volumen 39, Número 1, 1 de enero de 2001, Páginas 162-168 señalaron la reactividad limitada de 5-(2-propenil)-1,3-dioxan-2-ona (1) y 4-(3-butenil)-1,3-dioxolan-2-ona (2) con hexilamina y bencilamina. Sin embargo, esos autores también descubrieron que la reactividad de esos carbonatos cíclicos dependía del grupo sustituyente (R) dispuesto en su posición 4. Por ejemplo, la reactividad aumenta en el orden de R: Me < H < Fenilo < CH₂OPh < CF₃. Aunque esto fue instructivo, tales compuestos fluorados no son fácilmente accesibles, son caros y potencialmente tóxicos. Además, los compuestos cíclicos monoméricos no son adecuados para su uso como aglutinantes en formulaciones de revestimientos, adhesivo o sellador.

40

45

Lamarzelle *et al.* Activated lipidic cyclic carbonates for non-isocyanate polyurethane synthesis Polymer Chemistry, 2016, 7, 1439-1451 describen una forma de activar el anillo de carbonato cíclico mediante la incorporación de grupos de atracción de electrones, incluyendo restos éster o éter, en la posición beta para mejorar su reactividad hacia las aminas. Esta cita está limitada por sí misma en su aplicación comercial: el procedimiento de síntesis y el catalizador empleados para preparar los materiales difuncionales de éster-carbonato cíclico no son industrialmente factibles debido al alto coste; y, la síntesis produce materiales cristalinos a temperatura ambiente. Además, los presentes inventores han reconocido el potencial para desarrollar poliésteres funcionales de carbonato cíclico de alto peso molecular en donde los grupos éster están dispuestos en posición beta de los grupos de carbonato cíclico de 5 miembros.

50

55

El documento WO2016/124518 A1 (Evonik Degussa GMBH) describe un proceso para preparar polímeros que contienen carbonato cíclico, y en particular poliésteres que contienen carbonato cíclico. En la última realización, los poliésteres se obtienen en un proceso de dos etapas. En primer lugar, se sintetiza un poliéster terminado en carboxilo. En una segunda etapa, ese poliéster terminado en carboxilo se esterifica usando carbonato de glicerina. Esta segunda etapa se realiza típicamente en presencia de ácidos de Lewis o ácidos fuertes, tales como ácido metanosulfónico, que requerirá la retirada del producto final y que también puede oscurecer ese producto final. Además, en las realizaciones ejemplificadas de esa segunda etapa, se emplean temperaturas de reacción de ≥ 180 °C a las que el carbonato de glicerina no es estable.

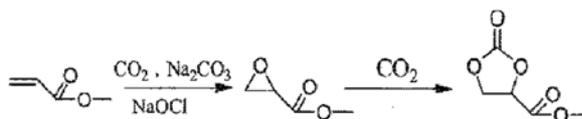
60

65

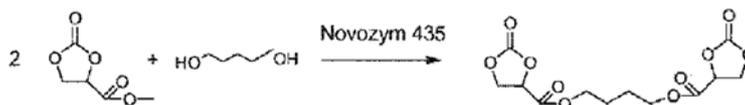
Documento WO2012/007254 (Total Petrochemical Res. Feluy *et al.*) describe un proceso para preparar poli(carbonato-uretano) o poli(éster-uretano) que comprende las etapas de: a) polimerización de apertura de anillo de un primer

carbonato cíclico de 5, 6 o 7 miembros o de un éster o diéster cíclico, opcionalmente con grupos funcionales, en presencia de un primer sistema catalítico y en presencia de uno o más dioles o polioles que actúan como coiniciadores y agentes de transferencia de cadena; b) modificación química de los grupos hidroxilo de cadena terminal en grupos carboxílicos en presencia de un segundo sistema catalítico; c) una reacción de acoplamiento con al menos 2 equivalentes de un segundo carbonato cíclico de 5, 6 o 7 miembros, con al menos un grupo funcional que permite el acoplamiento con el resto carboxílico, en presencia de un tercer sistema catalizador; d) poliadición de una diamina o una poliamina a través de la apertura del anillo del segundo carbonato cíclico de 5, 6 o 7 miembros terminal de la etapa c); y, e) recuperación del poli(carbonato-uretano) o poli(éster-uretano).

El documento EP 2 582 687 B1 (Construction Research & Technology GMBH) describe un proceso de dos etapas para la preparación de un poliéster funcional de carbonato cíclico. La primera etapa proporciona la formación de un carbonato cíclico de 5 miembros según el siguiente, esquema ilustrativo de reacción:



En una segunda etapa, el carbonato cíclico derivado se transesterifica con un poliol pero en presencia requerida de un catalizador exótico, más particularmente un catalizador enzimático o un intercambiador catiónico ácido. A continuación se ilustra una segunda etapa ejemplar según esta cita:



Teniendo en cuenta las citas descritas anteriormente, sigue existiendo la necesidad en la técnica de proporcionar un método simple, rentable e industrialmente factible para la síntesis de oligómeros o polímeros funcionalizados con carbonato cíclico de 5 miembros, en donde el grupo de poliéster está dispuesto en posición beta.

Declaración de la invención

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención se proporciona un método para preparar un poliéster funcional de carbonato cíclico, comprendiendo dicho método:

- A) hacer reaccionar el carbonato de glicerina con un anhídrido de ácido para formar un Aducto (A);
- B) proporcionar un poliéster carboxilo funcional;
- C) hacer reaccionar dicho poliéster carboxilo funcional con al menos un diglicidil éter para formar un poliéster epoxi funcional; y,
- D) hacer reaccionar dicho poliéster epoxi funcional con dicho Aducto (A) para formar dicho poliéster carbonato cíclico funcional (CC-PES).

El anhídrido de ácido reactivo puede seleccionarse del grupo que consiste en: ácido maleico; ácido fumárico; ácido citracónico; ácido itacónico; ácido glutacónico; ácido ftálico; ácido isoftálico (IA); ácido tereftálico; ácido ciclohexanodicarboxílico; ácido adípico; ácido sebáico (SeA); ácido azealico; ácido malónico; ácido succínico; ácidos alquilsuccínicos; ácidos alqueniilsuccínicos; ácido glutárico; ácidos alquilglutáricos; ácidos alquenilglutáricos; y, mezclas de los mismos. Preferentemente, el anhídrido reactivo se selecciona del grupo que consiste en: anhídrido maleico; anhídrido adípico; anhídrido succínico; anhídridos alquilsuccínicos; anhídridos alqueniilsuccínicos; anhídrido glutárico; anhídridos alquilglutáricos; anhídridos alquenilglutáricos; y, mezclas de los mismos. La reacción del carbonato de glicerina con dicho anhídrido - denominada Etapa A en ciertas realizaciones posteriores en este documento - se realizará típicamente bajo al menos una de las siguientes limitaciones: i) un relación molar anhídrido:carbonato de glicerina en el intervalo de 2:1 a 0,8:1, preferentemente en el intervalo de 1,2:1 a 0,8:1 y más preferentemente en el intervalo de 1,1:1 a 0,9:1; ii) una temperatura en el intervalo de 60 °C a 180 °C, preferentemente de 80 °C a 150 °C; y, iii) condiciones anhidras. Para proporcionar una mayor exhaustividad, se observa que estas limitaciones de proceso no son mutuamente excluyentes y pueden efectuarse una, dos o tres de las limitaciones.

Cuando se lleva a cabo la reacción del Aducto (A) con al menos un compuesto de poliepóxido, debe asegurarse que todos los grupos epoxi presentes originalmente hayan reaccionado. Los compuestos podrían reaccionar así en una relación de equivalencia de grupos carboxilo a grupos epoxi de al menos 1:1, por ejemplo en una relación de equivalencia de (1,0-1,2):1 o (1,0-1,1):1.

El poliéster carboxilo funcional proporcionado en la Etapa B es un ácido dicarboxílico o tricarboxílico, siendo particularmente deseados los ácidos dicarboxílicos. En una expresión alternativa pero no mutuamente excluyente de preferencia, los ácidos policarboxílicos proporcionados generalmente se caracterizarán por un índice de acidez (Av) de 50 a 1200 mg de KOH/g y preferentemente se caracterizarán por un índice de acidez (Av) de 80 a 1100 mg de

KOH/g.

Los medios para producir o proporcionar dicho poliéster carboxilo funcional en la Etapa B no están particularmente limitados. Sin embargo, se desea que el poliéster carboxilo funcional proporcionado (Carboxi-PES) se caracterice por un índice de acidez (Av) de 50 a 500 mg de KOH/g, preferentemente de 80 a 430 mg de KOH/g.

En un proceso ilustrativo, el poliéster carboxilo funcional (Carboxilo-PES) de la Etapa B se proporciona mediante las etapas de: i) proporcionar un poliéster que tiene dos o más grupos hidroxilo; y ii) hacer reaccionar dicho poliéster hidroxilo funcional con un ácido carboxílico o un anhídrido del mismo. El poliéster hidroxilo funcional así provisto puede caracterizarse preferentemente por tener un índice de hidroxilo de 50 a 300 mg de KOH/g, preferentemente de 80 a 150 mg de KOH/g.

En un proceso alternativo, el poliéster carboxilo funcional (Carboxi-PES) de la Etapa B se proporciona mediante la reacción de un exceso estequiométrico de un ácido dicarboxílico con al menos un diol en presencia de una cantidad catalítica de un catalizador de esterificación.

En la Etapa C del proceso definido anteriormente, se prefiere que él o cada diglicidil éter tenga un peso equivalente de epoxi de 100 a 700 g/eq, preferentemente de 120 a 320 g/eq. Independientemente de esto, sin embargo, es preferente en la Etapa C que la relación molar de los compuestos de diglicidil éter a ácido policarboxílico - cuando corresponda, el poliéster carboxilo funcional - sea de 1,5:1 a 3:1, preferentemente de 1,8:1 a 2,2:1.

La relación de equivalencia mencionada anteriormente de grupos carboxilo a grupos epoxi sigue siendo aplicable a la reacción, en la etapa D, del aducto (A) y el poliéster epoxi funcional, el compuesto de poliepóxido identificado. De manera ilustrativa, en la reacción de la Etapa D, la relación molar del aducto (A) al poliéster epoxi funcional (Epoxi-PES) puede ser de 2:1 a 3:1, preferentemente de 2:1 a 2,5:1.

Se observa que los procesos eficaces según la presente invención incluyen la realización de ambas Etapas C y D: i) en un intervalo de temperatura de 40 °C a 180 °C, preferentemente de 60 °C a 170 °C; y/o, ii) en presencia de una cantidad catalítica de un catalizador básico. Tal intervalo de temperatura equivale a condiciones suaves que, en la reacción de la Etapa D, puede evitar que se abra el anillo de carbonato cíclico de 5 miembros del aducto.

Se observa además que el proceso de la presente invención se ha realizado eficazmente cuando las etapas B a D se han realizado en un recipiente de forma secuencial y sin separación de los productos intermedios. Esta solución en "un paso" hace que la presente invención sea extremadamente sencilla de realizar.

El método de la invención proporciona compuestos oligoméricos y poliméricos que están funcionalizados con grupos carbonato cíclicos de 5 miembros; el grupo de poliéster está dispuesto en posición beta con respecto al carbonato cíclico y, por tanto, actúa como un grupo de atracción de electrones que sirve para aumentar la reactividad del anillo de carbonato cíclico de 5 miembros. Además, el presente método proporciona la síntesis de compuestos funcionalizados que tienen un amplio intervalo de pesos moleculares: en determinadas realizaciones, el peso molecular y la estructura del poliéster carboxilo funcional proporcionado (Carboxi-PES) serán sustancialmente determinantes del peso molecular y estructurarán el poliéster carbonato cíclico funcional.

Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un poliéster carbonato cíclico funcional obtenido mediante el método definido anteriormente en este documento y en las reivindicaciones adjuntas. Preferentemente, dicho poliéster carbonato cíclico funcional se caracteriza por al menos uno de: un peso equivalente de carbonato cíclico de 400 a 2500 g/eq, preferentemente de 500 a 1500 g/eq; un peso molecular promedio en número (Mn) de 500 a 5000 g/mol, preferentemente de 800 a 3000 g/mol; y, un índice de OH de 50 a 300 mg de KOH/g, preferentemente de 100 a 200 mg de KOH/g.

Según un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición curable de revestimiento, adhesivo o sellador que comprende: un poliéster carbonato cíclico funcional como se definió anteriormente; y, al menos un compuesto multifuncional (H) que tiene al menos dos grupos funcionales (F) seleccionados del grupo que consiste en: grupos amino primario; grupos amino secundario; grupos hidroxilo; grupos fosfina; grupos fosfonato; y, grupos mercaptano.

Definiciones

Como se usa en este documento, las formas en singular "un/a", "un" y "el" incluyen referencias en plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

Las expresiones "que comprende", "comprende" y "comprendido por" como se usan en este documento son sinónimos de "que incluye", "incluye", "que contiene" o "contiene", y son inclusivas o abiertas y no excluyen, miembros, elementos o etapas del método adicionales no recitados.

Cuando las cantidades, concentraciones, dimensiones y otros parámetros se expresan en forma de intervalo, un

intervalo preferente, un valor de límite superior, un valor de límite inferior o valores de límite superior e inferior preferentes, debe entenderse que cualquier intervalo que pueda obtenerse combinando cualquier límite superior o valor preferente con cualquier límite inferior o valor preferente también se describe específicamente, independientemente de si los intervalos obtenidos se mencionan claramente en el contexto.

Los términos "*preferente*", "*preferentemente*", "*deseablemente*", "*en particular*" y "*particularmente*" se usan frecuentemente en este documento para referirse a realizaciones de la divulgación que pueden proporcionar beneficios particulares, en ciertas circunstancias. Sin embargo, la recitación de una o más realizaciones preferibles o preferentes no implica que otras realizaciones no sean útiles y no pretende excluir esas otras realizaciones del alcance de la divulgación.

Los pesos moleculares dados en el presente texto se refieren a pesos moleculares promedio en número (Mn), a menos que se estipule lo contrario. Todos los datos de peso molecular se refieren a valores obtenidos por cromatografía de permeación en gel (GPC), a menos que se estipule lo contrario.

El "*valor de acidez*" o "*índice de acidez*" es una medida de la cantidad de ácido libre presente en un compuesto: el índice de acidez es el número de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para la neutralización del ácido libre presente en un gramo de una sustancia (mg KOH/g). Cualquier valor de acidez medido dado en este documento se ha determinado según la norma alemana DIN 53402.

Los valores de OH dados en este documento se obtuvieron siguiendo *Deutsche (DGF) Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen* (Gesamtinhaltsverzeichnis 2016) C-V 17b (53).

Como se usa en este documento, temperatura ambiente es de 23 °C más o menos 2 °C.

Como se usa en este documento, el término "*equivalente (eq.)*" se refiere, como es habitual en notación química, al número relativo de grupos reactivos presentes en la reacción; el término "*miliequivalente (meq)*" es una milésima (10^{-3}) de un equivalente químico.

La expresión "*peso equivalente*" como se usa en este documento se refiere al peso molecular dividido por el número de una función en cuestión. Como tal, el "*peso equivalente de epoxi*" (EEW) significa el peso de la resina, en gramos, que contiene un equivalente de epoxi.

Como se usa en este documento, "*grupo alifático*" significa un grupo orgánico lineal saturado o insaturado (es decir, de cadena lineal), ramificado, cíclico (incluido bicíclico); la expresión "*grupo alifático*" abarca así "*grupo alicíclico*", siendo este último un grupo hidrocarburo cíclico que tiene propiedades similares a las de un grupo alifático. La expresión "*grupo aromático*" significa un grupo hidrocarburo aromático mono o polinuclear.

Como se usa en este documento, "*grupo alquilo*" se refiere a un grupo monovalente que es un radical de un alcano e incluye grupos orgánicos de cadena lineal y ramificada, grupos que pueden estar sustituidos o sin sustituir. La expresión "*grupo alquilen*" se refiere a un grupo divalente que es un radical de un alcano e incluye grupos orgánicos lineales y ramificados, grupos que pueden estar sustituidos o sustituidos.

Específicamente, como se usa en este documento, un grupo "*alquilo C₁-C₆*" se refiere a un grupo alquilo que contiene 1 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos alquilo incluyen, pero sin limitación: metilo; etilo; propilo; isopropilo; n-butilo; isobutilo; sec-butilo; *terc*-butilo; n-pentilo; y, n-hexilo. En la presente invención, dichos grupos alquilo pueden estar sin sustituir o pueden estar sustituidos con uno o más sustituyentes tales como halo, nitro, ciano, amido, amino, sulfonilo, sulfínico, sulfanilo, sulfoxi, urea, tiourea, sulfamoilo, sulfamida e hidroxilo. Los derivados halogenados de los radicales hidrocarburo ejemplares enumerados anteriormente podrían, en particular, mencionarse como ejemplos de grupos alquilo sustituidos adecuados. En general, sin embargo, se debería observar una preferencia por grupos alquilo sin sustituir que contienen 1-6 átomos de carbono (alquilo C₁-C₆) - por ejemplo grupos alquilo sin sustituir que contienen 1 a 4 átomos de carbono (alquilo C₁-C₄) o 1 o 2 átomos de carbono (alquilo C₁-C₂).

Como se usa en este documento, un grupo "*alqueno C₄-C₂₀*" se refiere a un grupo de carbono alifático que contiene 4 a 20 átomos de carbono y al menos un doble enlace. Como el grupo alquilo mencionado anteriormente, un grupo alqueno puede ser lineal o ramificado, y puede estar opcionalmente sustituido. El término "*alqueno*" también incluye radicales que tienen configuraciones "*cis*" y "*trans*", o alternativamente, configuraciones "*E*" y "*Z*", como entienden los expertos en la materia. En general, sin embargo, se debería observar una preferencia por grupos alqueno sin sustituir que contienen 4 a 18 (C₄₋₁₈) o 4 a 12 (C₂₋₁₂) átomos de carbono. Y ejemplos de grupos alqueno C₄-C₂₀ incluyen, pero sin limitación: 2-butenilo; 4-metilbutenilo; 1-pentenilo, 2-pentenilo, 3-pentenilo, 4-pentenilo, 4-metil-3-pentenilo, 1-hexenilo, 3-hexenilo, 5-hexenilo, 1-heptenilo, 1-octenilo y n-dodecenilo.

Como se usa en este documento, "*ácido policarboxílico*" incluye cualquier estructura orgánica con más de un grupo funcional ácido carboxílico. Específicamente, el término abarca polímeros que tienen al menos dos grupos funcionales carboxilo y, por tanto, abarca específicamente: resinas de poliéster carboxilo funcional; resinas de poliacrilato carboxilo

funcional; resinas de polimetacrilato carboxilo funcional; resinas de poliamida carboxilo funcional; resinas de poliimida carboxilo funcional; y, resinas de poliolefina carboxilo funcional.

5 Como se usa en este documento, "*poliol*" se refiere a cualquier compuesto que comprende dos o más grupos hidroxilo. El término abarca así dioles, trioles y compuestos que contienen cuatro o más grupos -OH.

10 La expresión "*compuesto de epóxido*" indica compuestos de monoepóxido, compuestos de poliepóxido y prepolímeros funcionales de epóxido. La expresión "*compuesto de poliepóxido*" pretende así indicar compuestos de epóxido que tienen al menos dos grupos epoxi. Además, la expresión "*compuesto de diepóxido*" pretende así indicar compuestos de epóxido que tienen dos grupos epoxi.

Como se usa en este documento, la expresión "*cantidad catalítica*" significa una cantidad subestequiométrica de catalizador con respecto a un reactivo.

15 La expresión "*esencialmente libre*" pretende significar en este documento que el grupo aplicable, compuesto, mezcla o componente constituye menos de 0,1 % en peso, basado en el peso de la composición definida.

Descripción detallada de la invención

20 En su expresión más amplia, la presente invención proporciona un método para preparar un poliéster carbonato cíclico funcional, comprendiendo dicho método las etapas:

- 25 A) hacer reaccionar el carbonato de glicerina con un anhídrido de ácido para formar un Aducto (A);
 B) proporcionar un poliéster carboxilo funcional;
 C) hacer reaccionar dicho poliéster carboxilo funcional con al menos un diglicidil éter para formar un poliéster epoxi funcional; y,
 D) hacer reaccionar dicho poliéster epoxi funcional con dicho Aducto (A) para formar dicho poliéster carbonato cíclico funcional (CC-PES).

30 Preparación del aducto (A)

35 En la primera etapa del proceso definido anteriormente - que puede denominarse en este documento posteriormente Etapa A - dicho carbonato de glicerina se hace reaccionar con un anhídrido polifuncional. Esta reacción de esterificación produce un aducto (A) que tiene un grupo ácido carboxílico, en cuyo aducto el grupo éster está dispuesto en posición beta (β -) como se ilustrará posteriormente en este documento.

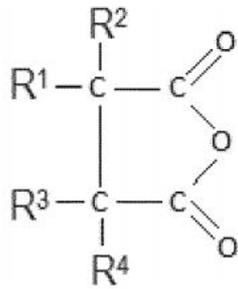
40 El carbonato de glicerina reactivo puede identificarse alternativamente como 4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-ona. El compuesto está disponible comercialmente como Jeffsol™ fabricado por Huntsman Corporation. Como alternativa, el compuesto puede sintetizarse por métodos conocidos en la técnica, incluyendo: por reacción de glicerina con una fuente de carbonato tal como fosgeno, con un carbonato de dialquilo o con un carbonato de alquileo; por reacción de glicerina con urea, dióxido de carbono y oxígeno; o, por reacción de dióxido de carbono con glicidol.

45 Los siguientes documentos son instructivos en tales métodos de síntesis: Patente de Estados Unidos n.º 2.915.529; Patente de Estados Unidos n.º 6.025.504; Patente Europea n.º 1.156.042; y, Patente de Estados Unidos n.º 5.359.094.

50 Los anhídridos de ácido más adecuados son los anhídridos de ácido seleccionados del grupo que consiste en: ácido maleico; ácido fumárico; ácido citracónico; ácido itacónico; ácido glutacónico; ácido ftálico; ácido isoftálico (IA); ácido tereftálico; ácido ciclohexanodicarboxílico; ácido adípico; ácido sebácico (SeA); ácido azealico; ácido malónico; ácido succínico; ácidos alquilsuccínicos; ácidos alquenilsuccínicos; ácido glutárico; ácidos alquilglutáricos; ácidos alquenilglutáricos; y mezclas de los mismos.

55 El anhídrido polifuncional es preferentemente un anhídrido seleccionado del grupo que consiste en: anhídrido maleico; anhídrido adípico; anhídrido succínico; anhídridos alquilsuccínicos; anhídridos alquenilsuccínicos; anhídrido glutárico; anhídridos alquilglutáricos; anhídridos alquenilglutáricos; y, mezclas de los mismos. Más preferentemente, el anhídrido polifuncional es un anhídrido seleccionado del grupo que consiste en: anhídrido maleico; anhídrido adípico; anhídrido succínico; anhídrido glutárico; y, mezclas de los mismos.

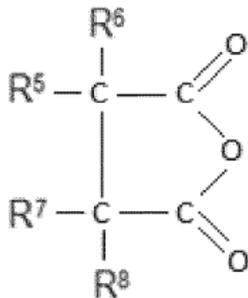
60 Para proporcionar una mayor exhaustividad, Los anhídridos alquilsuccínicos más adecuados son los definidos por la siguiente fórmula general A:



Fórmula A

en donde: R¹, R², R³ y R⁴ se seleccionan independientemente de hidrógeno y grupos alquilo C₁-C₆.

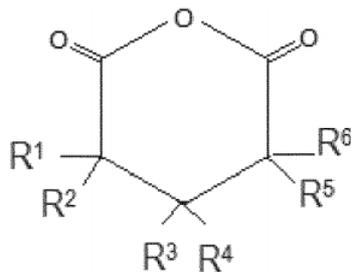
- 5 Los anhídridos alquenilsuccínicos más adecuados son los definidos por la fórmula general B:



Fórmula B

- 10 en donde: R⁵, R⁶ y R⁷ se seleccionan independientemente de hidrógeno y grupos alquilo C₁-C₆; y, R⁸ es un grupo alquenilo C₄-C₂₀.

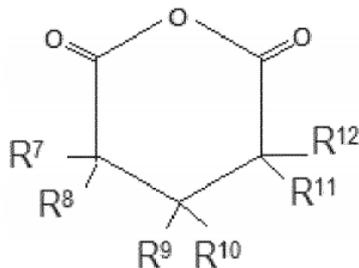
Por corolario, los anhídridos alquilglutáricos más adecuados son los definidos por la siguiente fórmula general C:



Fórmula C

- 15 en donde: R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ se seleccionan independientemente de hidrógeno y grupos alquilo C₁-C₆.

Los anhídridos alquenilglutáricos más adecuados son los derivados 3-glutáricos definidos por la fórmula general D:



Fórmula D

en donde: R⁷, R⁸, R⁹, R¹¹ y R¹² se seleccionan independientemente de hidrógeno y grupos alquilo C₁-C₆; y, R¹⁰ es un grupo alqueno C₄-C₂₀.

5 Las cantidades relativas de carbonato de glicerina a anhídrido polifuncional pueden variar en un intervalo bastante amplio, pero un exceso significativo del anhídrido es indeseable porque este reactivo puede ser costoso y puede ser difícil de recuperar y reutilizar. Preferentemente, la relación molar anhídrido:carbonato de glicerina es de 2:1 a 0,8:1, más preferentemente, dicha relación molar está dentro del intervalo de 1,2:1 a 0,8:1 y lo más preferentemente, dicha relación está dentro del intervalo de 1,1:1 a 0,9:1.

10 La primera etapa de la presente invención puede realizarse en cualquier recipiente conocido y adecuado que esté diseñado para contener los reactivos, productos y cualquier disolvente empleado, incluyendo los recipientes descritos en la Patente de Estados Unidos n.º 4.310.708 (Strege *et al.*). Los materiales del recipiente deberían, por supuesto, ser inertes en las condiciones empleadas durante la etapa del proceso.

15 Teniendo en cuenta esas condiciones, esta etapa del proceso puede realizarse a cualquier temperatura adecuada. Mientras que la temperatura de operación óptima para la reacción puede determinarse por el experto en la técnica a través de la experimentación, se puede mencionar un intervalo de temperatura adecuado de 60 °C a 180 °C, con un intervalo de temperatura preferente de 80 a 150 °C.

20 La presión del proceso no es crítica. Como tal, la reacción puede ejecutarse a presiones subatmosférica, atmosférica o superatmosférica, pero son preferentes presiones a o sobreatmosféricas.

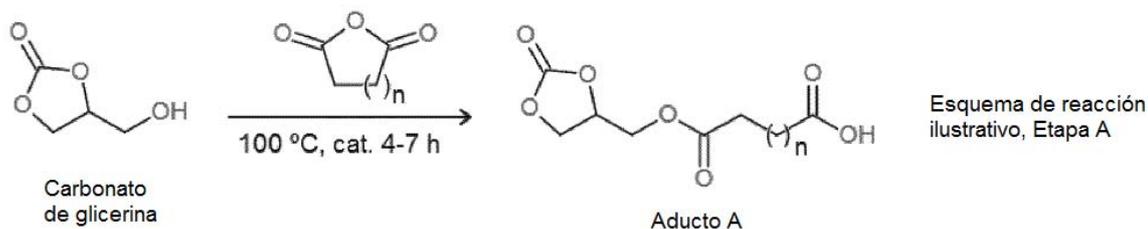
25 Se han obtenido buenos resultados cuando la reacción de la primera etapa se realiza en condiciones anhidras. Si se desea, la exposición a humedad atmosférica puede evitarse proporcionando el recipiente de reacción con una cobertura gaseosa inerte, seca. Mientras que nitrógeno seco, helio y argón pueden usarse como gases de cobertura, debe tenerse precaución cuando se usan gases de nitrógeno comunes como cobertura, porque dicho nitrógeno puede no estar lo suficientemente seco debido a su susceptibilidad al arrastre de humedad; el nitrógeno puede requerir un paso de secado adicional antes de usarlo aquí.

30 La primera etapa de reacción también puede realizarse en condiciones sin disolvente y, de hecho, esto es deseable. Si se emplearan, los disolventes adecuados deben ser inertes: no deben contener grupos funcionales que reaccionen con los compuestos de partida. Por tanto, pueden mencionarse: hidrocarburos aromáticos, ilustrativamente tolueno o benceno; disolventes hidrocarburos alifáticos que tienen 5 a 12 átomos de carbono, tales como heptano, hexano u octano; éteres, tales como éter dietílico, metil etil éter, diisopropil éter, dioxano y tetrahidrofurano; y, ésteres tales como acetato de etilo, acetato de amilo y formiato de metilo. De estos disolventes, los disolventes aromáticos son los menos preferentes debido a sus posibles asociaciones tóxicas.

35 No hay ningún requisito para emplear un catalizador en esta etapa de reacción y, de hecho, son deseables condiciones sin catalizador. Sin embargo, no se excluye el uso de catalizadores y catalizadores adecuados - incluyendo catalizadores de titanio, circonio y estaño tales como alcoholatos, carboxilatos y quelatos de titanio, circonio y estaño - se identifican entre otros en: Patente de Estados Unidos n.º 3.056.818 (Werber); y, Patente de Estados Unidos n.º 5.969.056 (Nava). Otros catalizadores adecuados incluyen acetatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, bicarbonatos, carbonatos, succinatos, glutaratos, adipatos, óxidos, hidróxidos o mezclas de los mismos: se sugiere que el carbonato sódico, carbonato potásico, acetato sódico y acetato potásico son preferentes ya que son baratos, fácilmente disponibles y eficaces. Cuando se usan, la cantidad de catalizador es preferentemente de 0,05 a 5 % en peso o de 0,05 a 3 % en peso, basado en la cantidad total de compuestos que reaccionan.

40 El tiempo de reacción para obtener una conversión adecuada del anhídrido reactivo dependerá de varios factores tales como temperatura, tipo de catalizador y tipo de anhídrido polifuncional. La reacción puede controlarse analizando el índice de acidez (Av) de la mezcla reactiva en el tiempo y la reacción se detiene cuando ese índice de acidez determinado sea constante a un valor cercano al índice de acidez teórico. En general, el tiempo suficiente para que tenga lugar la reacción será de 2 a 20 horas, por ejemplo de 4 a 8 horas o de 4 a 7 horas.

45 Teniendo en cuenta las realizaciones preferentes de la reacción de anhídrido, un esquema de reacción ilustrativo para la primera etapa del proceso reivindicado es el siguiente, en donde n es 1, 2 o 3:



5 El aducto (A) producido según la primera etapa de la presente invención puede usarse tal cual o puede aislarse y purificarse usando métodos conocidos en la técnica: se puede mencionar a este respecto extracción, evaporación, destilación y cromatografía.

Reacción de dicho aducto (A) con al menos un compuesto de poliepóxido

10 El aducto derivado (A) se hace reaccionar con al menos un diglicidil éter para formar dicho poliéster carbonato cíclico (funcional CC-PES). Independientemente de la elección del diglicidil éter, esta reacción debería caracterizarse por que la relación de equivalencia de los grupos carboxilo a los grupos epoxi es al menos 1:1 y está preferentemente en el intervalo de (1,0-1,2):1 o de (1,0-1,1):1.

15 Si bien existe una preferencia reconocida por seleccionar un poliéster epoxi funcional (Epoxi-PES) - derivable de las etapas B) y C) como se describe posteriormente en este documento - como reactivo, pueden usarse otros poliepóxidos en combinación con dicho poliéster epoxi funcional en esta etapa de la reacción.

20 Tales otros compuestos de poliepóxido adecuados pueden ser líquidos, sólidos o en solución en disolvente. Además, dichos compuestos de poliepóxido deberían tener un peso equivalente de epoxi de 100 a 700 g/eq, por ejemplo de 120 a 320 g/eq. Y generalmente, son preferentes los compuestos de diepóxido que tienen pesos equivalentes de epoxi de menos de 500 o incluso menos de 400: esto es principalmente desde el punto de vista de costes, ya que en su producción, las resinas epoxi de menor peso molecular requieren un procesamiento más limitado en purificación.

25 Los compuestos de diglicidil éter adecuados pueden ser aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos de naturaleza y, por tanto, pueden obtenerse de fenoles dihidroxilados y alcoholes dihidroxilados. Y las clases útiles de tales diglicidil éteres son: diglicidil éteres de dioles alifáticos y cicloalifáticos, tales como 1,2-etanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,12-dodecanodiol, ciclopentanodiol y ciclohexanodiol; diglicidil éteres basados en bisfenol A; bisfenol F diglicidil éteres; o-ftalato de diglicidilo, isoftalato de diglicidilo y tereftalato de diglicidilo; diglicidil éteres basados en polialquilenglicol, en particular polipropilenglicol diglicidil éteres; y, glicidil éteres basados en policarbonato. Otros diepóxidos adecuados que también pueden mencionarse incluyen: diepóxidos de ésteres de alquilo C1-C18 de ácidos grasos insaturados dobles; diepóxido de butadieno; polibutadieno diglicidil éter; diepóxido de vinilciclohexeno; y, diepóxido de limoneno.

35 Compuestos ilustrativos de poliepóxido incluyen, pero sin limitación: glicerol poliglicidil éter; trimetilolpropano poliglicidil éter; pentaeritritol poliglicidil éter; diglicerol poliglicidil éter; poliglicerol poliglicidil éter; y, sorbitol poliglicidil éter.

40 Sin intención de limitar la presente invención, ejemplos de compuestos de poliepóxido altamente preferentes incluyen: resinas epoxi de bisfenol-A, tales como DER™ 331 y DER™ 383; resinas epoxi de bisfenol-F, tales como DER™ 354; mezclas bisfenol-A/F resina epoxi, tales como DER™ 353; glicidil éteres alifáticos, tales como DER™ 736; polipropilenglicol diglicidil éteres, tales como DER™ 732; resinas epoxi sólidas de bisfenol-A, tales como DER™ 661 y DER™ 664 UE; soluciones de resinas epoxi sólidas de bisfenol-A, tales como DER™ 671-X75; resinas epoxi novolaca, tales como DEN™ 438; y, resinas epoxi bromadas tales como DER™ 542.

45 Aunque la reacción de un grupo epoxi con un grupo carboxilo puede transcurrir en ausencia de catalizador, aquí se requiere catálisis básica tanto para lograr velocidades de reacción aceptables como para el producto de reacción deseado. Ejemplos de catalizadores básicos adecuados incluyen, pero sin limitación: hidróxidos de metales alcalinos, tales como hidróxido de litio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio; hidróxidos de metal alcalinotérreo, tales como hidróxido de calcio e hidróxido de magnesio; carbonatos de metal alcalino, tales como carbonato de sodio y carbonato de potasio; alcoholatos de sodio, tales como metilato de sodio, etilato de sodio y butilato de sodio; hidróxidos de amonio cuaternario, tales como hidróxido de benciltrimetilamonio e hidróxido de tetrabutilamonio; sales de amonio como catalizadores de transferencia de fase, tales como cloruro de benciltrimetilamonio, cloruro de benciltriethylamonio, cloruro de metiltricaprilamonio, cloruro de metiltributilamonio, cloruro de metiltriocilamonio y bromuro de tetra-n-octilamonio; sales de fosfonio como catalizadores de transferencia de fase, tales como bromuro de hexadeciltributilfosfonio, bromuro de tetrametilfosfonio, bromuro de tetrafenilfosfonio, cloruro de tetrafenilfosfonio y bromuro de trihexiltetradecilfosfonio; y, resinas de intercambio iónico básicas fuertes. Aunque el experto en la materia puede determinar cantidades catalíticas apropiadas y óptimas de tales compuestos, se presenta que la cantidad típica

de catalizador es de 0,05 a 5 % en peso o de 0,05 a 3 % en peso, basado en la cantidad total de compuestos que reaccionan.

5 Mientras que la temperatura de operación óptima para esta etapa de proceso puede determinarse por el experto en la técnica a través de la experimentación, se puede mencionar un intervalo de temperatura adecuado de 40 °C a 180 °C, con un intervalo de temperatura preferente de 60 °C a 170 °C o incluso 160 °C. La presión del proceso no es crítica: por tanto, la reacción puede ejecutarse a presiones subatmosférica, atmosférica o superatmosférica, pero son preferentes presiones a o sobreatmosféricas.

10 Se han obtenido buenos resultados cuando esta etapa se realiza en condiciones anhidras, en donde el recipiente de reacción se ha provisto con una cobertura gaseosa inerte, seca de, por ejemplo, nitrógeno seco, helio o argón. También se observa que esta etapa de reacción también debería realizarse deseablemente en condiciones sin disolvente. Si se emplearan, los disolventes adecuados deben ser inertes: no deben contener grupos reactivos que reaccionen con los compuestos de partida.

15 El progreso de la reacción se puede controlar analizando el índice de acidez (Av) de la mezcla de reactivos en el tiempo: la reacción puede detenerse cuando ese índice de acidez determinado esté en un valor de menos de 1 mg de KOH/g. En general, el tiempo suficiente para que la reacción alcance ese punto será de 0,5 a 20 horas, por ejemplo de 1 a 8 horas o de 2 a 6 horas.

20 El producto de reacción (CC-PES) puede separarse y purificarse usando métodos conocidos en la técnica: en este sentido, pueden mencionarse nuevamente extracción, evaporación, destilación y cromatografía. Cuando se pretende que los poliésteres funcionales de carbonato cíclico (CC-PES) se almacenen durante la producción, los poliésteres se dispondrían en un recipiente con sello hermético y a prueba de humedad.

25 Descripción detallada de un modo de la invención

30 El método de preparación del poliéster carbonato cíclico funcional comprende las etapas: A) hacer reaccionar carbonato de glicerina con un anhídrido para formar un aducto (A), como se describió anteriormente; B) proporcionar un poliéster carboxilo funcional; C) hacer reaccionar dicho poliéster carboxilo funcional con al menos un diglicidil éter para formar un poliéster epoxi funcional; y, D) hacer reaccionar dicho poliéster epoxi funcional con dicho aducto (A) para formar dicho poliéster carbonato cíclico funcional.

35 Se observa que las etapas de reacción B a D pueden realizarse independientemente en uno o más recipientes adecuados. En este caso, los productos de reacción intermedios formados después de las etapas B y C, respectivamente, pueden aislarse y/o purificarse usando métodos conocidos en la técnica, tales como extracción, evaporación, destilación y cromatografía. Sin embargo, esta metodología no es preferente. De manera deseable, las etapas B a D se realizan en un recipiente secuencialmente; esta solución en "una etapa" evita la necesidad de etapas intermedias de separación y purificación. Además, es preferente que las etapas B a D se realicen en condiciones que estén esencialmente libres de disolvente.

Etapa B

45 La etapa B de este modo de la invención consiste en proporcionar un ácido policarboxílico. El ácido policarboxílico de la Etapa B es un poliéster carboxilo funcional (Carboxi-PES), cuyo polímero puede caracterizarse preferentemente por un índice de acidez (Av) de 50 a 500 mg de KOH/g, preferentemente de 80 a 430 mg de KOH/g.

50 Los poliésteres carboxilo funcional (Carboxi-PES) de esta realización pueden obtenerse por reacción de: (i) al menos un ácido dicarboxílico aromático, alifático o cicloalifático o anhídrido del mismo; ii) al menos un compuesto de diol, más particularmente un compuesto que tiene dos grupos hidroxilo alifáticos que pueden ser cada uno independientemente un grupo hidroxilo primario o secundario.

55 Ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen ácidos dicarboxílicos y/o anhídridos saturados, insaturados, alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos son: ácido ftálico; de ácido isoftálico; ácido tereftálico; ácido ortoftálico; ácido naftalenodicarboxílico; ácido 1,3- y 1,4-ciclohexanodicarboxílico; ácido p-fenilendiacético; ácido sebáico; ácido brasilílico; ácido maleico; ácido fumárico; ácido succínico; ácido itacónico; ácido adípico; ácido beta-metiladípico; ácido trimetiladípico, ácido glutárico; azelaico; malónico; ácido subérico; ácido dodecanodioico; y, mezclas de los mismos. Preferentemente, los ácidos dicarboxílicos o anhídridos de ácido dicarboxílico tendrán de 4 a 12 átomos de carbono.

60 Los dioles adecuados que tienen dos grupos hidroxilo alifáticos pueden tener un peso molecular de 62 a 5000 y pueden contener opcionalmente grupos éter, grupos éster y/o grupos carbonato. Ejemplos de dioles alifáticos son: etilenglicol; 1,2-propanodiol; 2-metil-1,3-propanodiol; 1,3- y 1,4-butanodiol; 1,6-hexanodiol; dietilenglicol; dipropilenglicol; neopentilglicol; trietilenglicol; tetraetilenglicol; tripropilenglicol; tetrapropilenglicol; policarbonatodioles; poliesterdioles; alcoholes grasos diméricos; y, mezclas de los mismos.

65

No se excluye el uso de reactivos adicionales en la obtención de los poliésteres carboxilo funcionales (Carboxi-PES) y pueden mencionarse a este respecto: iii) ácidos dihidroximonocarboxílicos en donde cada grupo hidroxilo puede ser independientemente hidroxilo primario o secundario; iv) hidroxicompuestos trifuncionales y/o tetrafuncionales, que comprenden respectivamente tres cuatro grupos hidroxilo alifáticos que pueden ser cada uno independientemente un grupo hidroxilo primario o secundario, tales como trimetiloletano, trimetilolpropano, hexantriol o pentaeritritol.

Será evidente para un experto en la materia que hay una pluralidad de formas alternativas para sintetizar poliésteres carboxilo funcionales (Carboxi-PES) a partir de dichos reactivos y, por tanto, no hay intención de limitar la presente invención a una sola de esas formas. Sin embargo, ciertos métodos de síntesis preferentes se discutirán en este documento posteriormente.

En un primer método, un poliéster hidroxilo funcional puede hacerse reaccionar con ácidos carboxílicos o sus anhídridos para formar el poliéster carboxilo funcional. Este primer método puede estar constituido por un proceso de dos etapas: en la primera etapa, un ácido dicarboxílico y un diol se hacen reaccionar para formar un prepolímero hidroxilo funcional, en condiciones de retirada de agua; en la segunda etapa, ese prepolímero reacciona con ácidos carboxílicos o sus anhídridos. Las condiciones para retirada del agua generalmente estarán constituidas por una o más de: una temperatura de 120 °C a 250 °C; la aplicación de vacío; y, el uso de disolventes para facilitar destilación azeotrópica.

La cantidad de reactivo ácido o anhídrido utilizado está determinada por el índice de hidroxilo del poliéster o prepolímero intermedio en el caso del proceso de dos etapas, cuyo índice de hidroxilo es deseablemente de 50 a 300 mg de KOH/g y preferentemente de 80 a 150 mg de KOH/g. Generalmente se agrega de 80 a 100 % de la cantidad estequiométrica requerida para cubrir todos los grupos funcionales hidroxilo del poliéster. El reactivo se agrega al poliéster o prepolímero hidroxilo funcional y la esterificación continúa hasta que se obtiene un índice de acidez (Av) deseado. Habitualmente, el tiempo total de reacción será de 5 a 15 horas.

Puede emplearse un catalizador convencional para la promoción de una reacción de esterificación en la reacción (protección de extremos) y, si procede, en una o ambas de la primera y segunda etapa. Los catalizadores, que puede usarse en una cantidad de 0,01 a 1 % en peso, por ejemplo de 0,01 a 0,5 % en peso, basado en el peso combinado de los reactivos, serán típicamente compuestos de estaño, antimonio, titanio o circonio. Se pueden mencionar a este respecto: alcóxidos de titanio y sus derivados, tales como titanato de tetraetil, titanato de tetraisopropilo (TIPT), titanato de tetra-n-propilo, titanato de tetra-n-butilo, titanato de tetra(2-etilhexilo), titanato de isopropilbutilo, titanato de tetraestearilo, diisopropoxi-bis(acetilacetato)titanio, din-butoxi-bis(trietanolaminoato)titanio, monoacetiltitanato de tributilo monoacetiltitanato de triisopropilo y ácido tetrabenzoico titanato; sales complejas de titanio, tales como oxalatos y malonatos de titanio alcalinos, complejos de hexafluorotitanato de potasio y titanio con ácidos hidroxycarboxílicos tales como ácido tartárico, ácido cítrico o ácido láctico; dióxido de titanio/dióxido de silicio coprecipitados; dióxido de titanio que contiene alcalino hidratado; y, los compuestos de circonio correspondientes.

Según un segundo método deseado para sintetizar poliésteres carboxilo funcionales (Carboxi-PES), se hace reaccionar un exceso estequiométrico de ácido dicarboxílico con al menos un diol en presencia de una cantidad catalítica de un catalizador de esterificación, tales como los mencionados anteriormente. El exceso estequiométrico de ácido dicarboxílico debería ser suficiente para lograr los enlaces éster deseados y tener grupos carboxilo adicionales para producir los grupos carboxilo terminales. Además, tal reacción de policondensación debe realizarse en condiciones de retirada de agua.

Etapas C

En esta etapa del proceso de la presente invención, los poliésteres carboxilo funcionales (Carboxi-PES) se hacen reaccionar con uno o más compuestos de diglicidil éter para producir un poliéster epoxi funcional (Epoxi-PES). En términos generales, los compuestos de diglicidil éter adecuados pueden ser líquidos, sólidos o en solución en disolvente. Dichos compuestos de diglicidil éter pueden ser aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos de naturaleza y, por tanto, pueden obtenerse de fenoles dihidroxilados y alcoholes dihidroxilados. Y las clases útiles de tales diglicidil éteres (resinas epoxi) son: diglicidil éteres de dioles alifáticos y cicloalifáticos, tales como 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,12-dodecanodiol, ciclopentanodiol y ciclohexanodiol; diglicidil éteres basados en bisfenol A; bisfenol F diglicidil éteres; diglicidil éteres basados en polialquilenglicol, en particular polipropilenglicol diglicidil éteres; y, glicidil éteres basados en policarbonato.

Es preferente que los compuestos de diglicidil éter tengan un peso equivalente de epoxi de 100 a 700 g/eq, por ejemplo de 120 a 320 g/eq. En general, son preferentes los compuestos de diglicidil éter que tienen pesos equivalentes de epoxi de menos de 500 o incluso menos de 400: esto es principalmente desde el punto de vista de costes, ya que en su producción, las resinas epoxi de menor peso molecular requieren un procesamiento más limitado en purificación.

Sin intención de limitar la presente invención, ejemplos de resinas epoxi adecuadas incluyen: resinas epoxi de bisfenol-A, tales como DER™ 331 y DER™ 383; resinas epoxi de bisfenol-F, tales como DER™ 354; mezclas bisfenol-A/F resina epoxi, tales como DER™ 353; glicidil éteres alifáticos, tales como DER™ 736; polipropilenglicol diglicidil éteres, tales como DER™ 732; resinas epoxi sólidas de bisfenol-A, tales como DER™ 661 y DER™ 664 UE; soluciones de

resinas epoxi sólidas de bisfenol-A, tales como DER™ 671-X75; resinas epoxi novolaca, tales como DEN™ 438; y, resinas epoxi bromadas tales como DER™ 542.

5 La relación molar de los compuestos de diglicidil éter a los poliésteres carboxilo funcionales (Carboxi-PES) debería ser preferentemente de 1,5:1 a 3:1 y más preferentemente de 1,8:1 a 2,2:1.

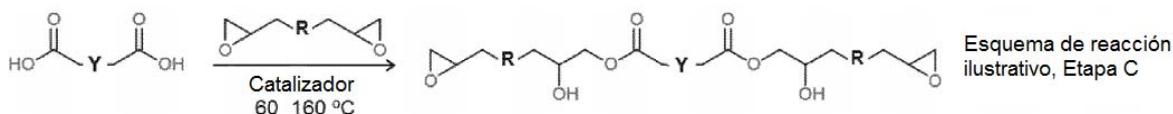
10 Aunque la reacción de un grupo epoxi con un grupo carboxilo puede transcurrir en ausencia de catalizador, aquí se requiere catálisis básica tanto para lograr velocidades de reacción aceptables como para un rendimiento aceptable del producto de reacción deseado. Ejemplos de catalizadores básicos adecuados para la Etapa C incluyen, pero sin limitación: hidróxidos de metales alcalinos, tales como hidróxido de litio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio; hidróxidos de metal alcalinotérreo, tales como hidróxido de calcio e hidróxido de magnesio; carbonatos de metal alcalino, tales como carbonato de sodio y carbonato de potasio; alcoholatos de sodio, tales como metilato de sodio, etilato de sodio, y butilo de sodio; hidróxidos de amonio cuaternario, tales como hidróxido de benciltrimetilamonio e hidróxido de tetrabutilamonio; sales de amonio como catalizadores de transferencia de fase, tales como cloruro de benciltrimetilamonio, cloruro de benciltriethylamonio, cloruro de metiltricaprilamonio, cloruro de metiltributilamonio, cloruro de metiltrioctilamonio y bromuro de tetra-n-octilamonio; sales de fosfonio como catalizadores de transferencia de fase, tales como bromuro de hexadeciltributilfosfonio, bromuro de tetrametilfosfonio, bromuro de tetrafenilfosfonio, cloruro de tetrafenilfosfonio y bromuro de trihexiltetradecilfosfonio; y, resinas de intercambio iónico básicas fuertes. Aunque el experto en la materia puede determinar cantidades catalíticas apropiadas y óptimas de tales compuestos, se presenta que la cantidad típica de catalizador es de 0,05 a 5 % en peso o de 0,05 a 3 % en peso, basado en la cantidad total de compuestos que reaccionan.

25 Aunque la temperatura óptima de operación para la Etapa C del proceso puede determinarse por el experto en la técnica a través de experimentación, se puede mencionar un intervalo de temperatura adecuado de 40 °C a 180 °C, con un intervalo de temperatura preferente de 60 °C a 170 °C o incluso 160 °C. La presión del proceso no es crítica: por tanto, la reacción puede ejecutarse a presiones subatmosférica, atmosférica o superatmosférica, pero son preferentes presiones a o sobreatmosféricas.

30 Se han obtenido buenos resultados cuando esta etapa se realiza en condiciones anhidras, en donde el recipiente de reacción se ha provisto con una cobertura gaseosa inerte, seca de, por ejemplo, nitrógeno seco, helio o argón. También se observa que esta etapa de reacción también debería realizarse deseablemente en condiciones sin disolvente. Si se emplearan, los disolventes adecuados deben ser inertes: no deben contener grupos reactivos que reaccionen con los compuestos de partida.

35 El progreso de la reacción de epoxidación puede controlarse analizando el índice de acidez (Av) de la mezcla reactiva en el tiempo: la reacción puede detenerse cuando ese índice de acidez determinado esté en un valor de menos de 1 mg de KOH/g. En general, el tiempo suficiente para que tenga lugar la reacción de epoxidación será de 0,5 a 20 horas, por ejemplo de 1 a 8 horas o de 2 a 6 horas.

40 Teniendo en cuenta las realizaciones preferentes de la reacción de epoxidación, un esquema de reacción ilustrativo para la primera etapa del proceso reivindicado es el siguiente:



45 en donde: R es el residuo de un fenol dihidroxilado o alcohol dihidroxilado; y, Y es un poliéster (PES) o el residuo de un ácido policarboxílico.

Etapa D

50 En esta etapa del proceso, el aducto (A) de la etapa A se hace reaccionar con el poliéster epoxi funcional (Epoxi-PES) obtenido de la etapa C. A través de esta reacción, se obtiene un poliéster que tiene grupos carbonato cíclico terminales (CC-PES).

55 El aducto debe agregarse al medio de reacción en una cantidad suficiente para asegurar que haya al menos una proporción equivalente 1:1 de grupos ácido carboxílico a grupos epoxi. Esto puede equivaler a una relación molar del Aducto (A) al poliéster epoxi funcional (Epoxi-PES) que está en el intervalo de 2:1 a 3:1 y más preferentemente de 2:1 a 2,5:1.

60 Aunque la reacción de un grupo epoxi con un grupo carboxilo puede transcurrir en ausencia de catalizador, aquí se requiere catálisis básica tanto para lograr velocidades de reacción aceptables como para el producto de reacción deseado. Ejemplos de catalizadores básicos adecuados para la Etapa D incluyen, pero sin limitación: hidróxidos de

metales alcalinos, tales como hidróxido de litio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio; hidróxidos de metal alcalinotérreo, tales como hidróxido de calcio e hidróxido de magnesio; carbonatos de metal alcalino, tales como carbonato de sodio y carbonato de potasio; alcoholatos de sodio, tales como metilato de sodio, etilato de sodio y butilato de sodio; hidróxidos de amonio cuaternario, tales como hidróxido de benciltrimetilamonio e hidróxido de tetrabutilamonio; sales de amonio como catalizadores de transferencia de fase, tales como cloruro de benciltrimetilamonio, cloruro de benciltriethylamonio, cloruro de metiltricaprilamonio, cloruro de metiltributilamonio, cloruro de metiltriocetilamonio y bromuro de tetra-n-octilamonio; sales de fosfonio como catalizadores de transferencia de fase, tales como bromuro de hexadeciltributylfosfonio, bromuro de tetrametilfosfonio, bromuro de tetrafenilfosfonio, cloruro de tetrafenilfosfonio y bromuro de trihexiltetradecilfosfonio; y, resinas de intercambio iónico básicas fuertes.

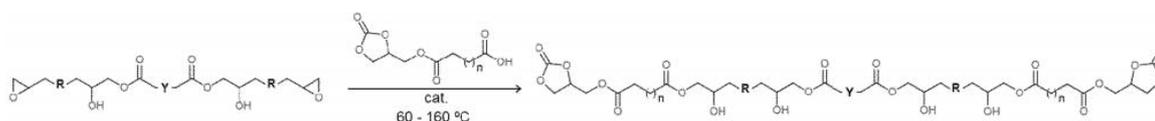
Aunque el experto en la materia puede determinar cantidades catalíticas apropiadas y óptimas de tales compuestos, se presenta que la cantidad típica de catalizador es de 0,05 a 5 % en peso o de 0,05 a 3 % en peso, basado en la cantidad total de compuestos que reaccionan.

Aunque la temperatura óptima de operación para la etapa D del proceso puede determinarse por el experto en la técnica a través de experimentación, se puede mencionar un intervalo de temperatura adecuado de 40 °C a 180 °C, con un intervalo de temperatura preferente de 60 °C a 170 °C o incluso 160 °C. La presión del proceso no es crítica: por tanto, la reacción puede ejecutarse a presiones subatmosférica, atmosférica o superatmosférica, pero son preferentes presiones a o sobreatmosféricas.

Se han obtenido buenos resultados cuando esta etapa se realiza en condiciones anhidras, en donde el recipiente de reacción se ha provisto con una cobertura gaseosa inerte, seca de, por ejemplo, nitrógeno seco, helio o argón. También se observa que esta etapa de reacción también debería realizarse deseablemente en condiciones sin disolvente. Si se emplearan, los disolventes adecuados deben ser inertes: no deben contener grupos reactivos que reaccionen con los compuestos de partida.

El progreso de la reacción se puede controlar analizando el índice de acidez (Av) de la mezcla de reactivos en el tiempo: la reacción puede detenerse cuando ese índice de acidez determinado esté en un valor de menos de 1 mg de KOH/g. En general, el tiempo suficiente para que la reacción alcance ese punto será de 0,5 a 20 horas, por ejemplo de 1 a 8 horas o de 2 a 6 horas.

Teniendo en cuenta sus realizaciones preferentes, un esquema de reacción ilustrativo para esta etapa del proceso reivindicado es el siguiente:



Esquema de reacción ilustrativo, Etapa D

en donde: R es el residuo de un fenol dihidroxilado o alcohol dihidroxilado; Y es un poliéster (PES) o el residuo de un ácido policarboxílico; y, n es 1, 2 o 3.

El producto de la etapa D (CC-PES) puede separarse y purificarse utilizando métodos conocidos en la técnica: en este sentido, pueden mencionarse nuevamente extracción, evaporación, destilación y cromatografía.

Cuando se pretende que los poliésteres funcionales de carbonato cíclico (CC-PES) se almacenen durante la producción, los poliésteres se dispondrían en un recipiente con sello hermético y a prueba de humedad.

45 Composiciones de revestimiento, sellador y adhesivo

Como se mencionó anteriormente, los poliésteres carbonato cíclico funcionales (CC-PES) obtenidos usando el proceso de la presente invención pueden emplearse como componente reactivo de una composición curable de revestimiento, adhesivo o sellador. Los reactivos adicionales de tales composiciones serán generalmente uno o más compuestos multifuncionales (H) que tienen al menos dos grupos funcionales (F) seleccionados del grupo que consiste en: grupos amino primario; grupos amino secundario; grupos hidroxilo; grupos fosfina; grupos fosfonato; y, grupos mercaptano. Los compuestos latentes, en donde los grupos funcionales (F) están bloqueados pero que son activables en condiciones fisicoquímicas específicas, también se consideran reactivos adicionales adecuados para las composiciones de revestimiento, adhesivo o sellador.

No se impone ninguna limitación particular al número de grupos funcionales (F) que posee el compuesto (activado) (H): pueden usarse compuestos que tienen 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 grupos funcionales, por ejemplo. Además, el compuesto reactivo (H) puede ser una sustancia de bajo peso molecular (es decir, su peso molecular es inferior a 500 g/mol) o una sustancia oligomérica o polimérica que tiene un peso molecular promedio en número (Mn) superior a 500 g/mol. Y, por supuesto, pueden usarse mezclas de compuestos (H) - por ejemplo mezclas de endurecedores

alcohólicos y de amina.

En una realización importante, los grupos funcionales (F) de los compuestos (H) se seleccionan del grupo que consiste en: grupos hidroxilo alifáticos; grupos amino primarios alifáticos; grupos amino secundarios alifáticos; grupos fosfina alifáticos; grupos fosfonato alifáticos; grupos mercaptano alifáticos; y, mezclas de los mismos.

En una realización preferente, el compuesto (H) comprende o consiste en un compuesto de amina (o amínico) o alcohólico y, más particularmente, los grupos funcionales (F) del compuesto (H) se seleccionan del grupo que consiste en: grupos hidroxilo alifáticos; grupos amino primarios alifáticos; grupos amino secundarios alifáticos; y, combinaciones de los mismos.

Sin intención de limitar la presente invención, ejemplos de compuestos amínicos (H) adecuados para su inclusión en composiciones curables que contienen los poliésteres carbonato cíclico funcionales (CC-PES) son:

a) poliaminas alifáticas, tales como etilendiamina, 1,2- y 1,3-propanodiamina, neopentanodiamina, hexametilendiamina, octametilendiamina, 1,10-diaminododecano, 1,12-diaminododecano, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, 2,2-dimetilpropilendiamina, trimetilhexametilendiamina, 1-(3-aminopropil)-3-aminopropano, 1,3-bis(3-aminopropil)propano, y 4-etil-4-metilamino-1-octilamina;

b) diaminas cicloalifáticas tales como 1,2-diaminociclohexano, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 1-metil-2,4-diaminociclohexano, N-ciclohexilpropileno-1,3-diamina, 4-(2-aminopropan-2-il)-1-metilciclohexan-1-amina, isoforonodiamina, 4,4'-diaminodihidroximetano (Dicykan), 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodihidroximetano, 3,3',5,5'-tetrametil-4,4'-diaminodihidroximetano, 4,8-diaminotriciclo[5.2.1.0]decano, norbornanodiamina, metanodiamina y metenodiamina;

c) diaminas aromáticas tales como tolulendiamina, xililendiamina, en particular meta-xililendiamina (MXDA), bis(4-aminofenil)metano (MDA o metilendianilina) y bis(4-aminofenil)sulfona (también conocida como DADS), DDS, o Dapsona);

d) poliaminas cíclicas tales como piperazina y N-aminoetilpiperazina;

e) polieteraminas, en particular polieteraminas primarias difuncionales y trifuncionales basadas en polipropilenglicol, polietilenglicol, óxido de polibutileno, poli(1,4-butanodiol), politetrahidrofurano (PoliTHF) u poli(óxido de polietileno);

f) poliamidoaminas (amidopoliaminas) que pueden obtenerse haciendo reaccionar ácidos grasos diméricos (por ejemplo, ácido linoleico dimérico) con poliaminas de bajo peso molecular tales como dietilentriamina, 1-(3-aminopropil)-3-aminopropano o trietilentetramina, o con otras diaminas, tales como las diaminas alifáticas o cicloalifáticas mencionadas anteriormente;

g) aductos obtenibles por reacción de aminas, en particular diaminas, con déficit de resina epoxi o diluyente reactivo, preferentemente tales aductos se usan cuando aproximadamente 5 a 20 % de los grupos epoxi han reaccionado con aminas, en particular diaminas;

h) fenalcaminas, como se conoce en la química de epóxidos; y,

i) bases de Mannich que típicamente pueden prepararse por condensación de poliaminas, preferentemente dietilentriamina, trietilentetramina, isoforonodiamina, 2,2,4- o 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, 1,3- y 1,4-bis(aminometil)ciclohexano con aldehídos, preferentemente formaldehído y fenoles mono o polihídricos que tienen al menos un sitio central reactivo con aldehído, por ejemplo, los diversos cresoles y xilenoles, *p-terc*-butilfenol, resorcinol, 4,4'-dihidroxidifenilmetano, 4,4'-dihidroxidifenil-2,2-propano, pero preferentemente fenol.

Los endurecedores alcohólicos se reticular para formar polímeros de carbonato por reacción de las funciones alcohol primario o secundario con los grupos 1,3-dioxolan-2-ona con formación de diésteres de ácido carbónico. Como tal, los endurecedores alcohólicos preferentes para usarse en la presente invención tienen en promedio al menos dos grupos hidroxilo primario o secundario por molécula; endurecedores alcohólicos que tienen dos, tres o cuatro grupos hidroxilo primarios o secundarios por molécula, pueden mencionarse a este respecto.

En términos generales, los compuestos alcohólicos (H) pueden seleccionarse principalmente de alcoholes alifáticos y cicloalifáticos de bajo peso molecular y mayor peso molecular. Sin intención de limitar la presente invención, ejemplos de compuestos alcohólicos (H) de bajo peso molecular adecuados para su inclusión en composiciones curables que contienen los poliésteres carbonato cíclico funcionales (CC-PES) son: 1,4-butanodiol; etilenglicol; dietilenglicol; trietilenglicol; neopentilglicol; 1,3-propanodiol; 1,5-pentanodiol; 1,6-hexanodiol; glicerol; diglicerol; pentaeritritol; dipentaeritritol; y, alcoholes azúcares tales como sorbitol y manitol. Ejemplos de polioles poliméricos de mayor peso molecular incluyen, pero sin limitación: poliésterpolioles; policarbonatopolioles; polieterpolioles; poliacrilatopolioles; y, alcoholes polivinílicos. Estos compuestos de poliol poliméricos (H) deberían caracterizarse típicamente por una o más de las siguientes propiedades: i) una funcionalidad media de OH de al menos 1,5 moles y preferentemente de al menos 1,8, por ejemplo, una funcionalidad OH en el intervalo de 1,5 a 10 o 1,8 a 4, en donde dicha funcionalidad media de OH se entiende que es el número medio de grupos OH por cadena de polímero; ii) un peso molecular promedio en número (M_n) de 250 a 50.000 g/mol, preferentemente de 500 a 10.000 g/mol; y iii) que tiene al menos 50 % en moles de los grupos hidroxilo contenidos en el componente de poliol polimérico que son grupos hidroxilo primario.

La cantidad total de compuestos (H) presente en la composición curable se selecciona preferentemente de modo que la relación molar de grupos 1,3-dioxolan-2-ona de dichos poliésteres funcionales (CC-PES) a los grupos funcionales

(F) esté en el intervalo de 1:10 a 10:1, por ejemplo de 5:1 a 1:5, y está preferentemente en el intervalo de 1:2 a 2:1.

En una expresión alternativa de la composición, la cantidad total de compuestos (H) es adecuadamente de 0,1 a 50 % en peso, preferentemente de 0,5 a 40 % en peso y más preferentemente de 1 a 30 % en peso, basado en la cantidad total combinada de los poliésteres carbonato cíclico funcionales (CC-PES) y los compuestos (H).

Como es estándar en la técnica, la composición curables pueden comprender aditivos e ingredientes adjuntos. Aditivos e ingredientes adjuntos adecuados incluyen: catalizadores; antioxidantes; absorbentes de UV/fotoestabilizadores; desactivadores de metales; agentes antiestáticos; reforzadores; cargas; agentes antiempañantes; propelentes; biocidas; plastificantes; lubricantes; emulgentes; tintes; pigmentos; agentes reológicos; modificadores de impacto; reguladores de adhesión; abrillantadores ópticos; retardantes de llama; agentes antigoteo; agentes nucleantes; agentes humectantes; espesantes; coloides protectores; antiespumantes; pegamentos; disolventes; diluyentes reactivos; y, mezclas de los mismos. La selección de aditivos convencionales adecuados para la composición depende del uso específico previsto de los mismos y puede determinarse en el caso individual por el experto en la materia.

En determinadas realizaciones de la invención, no se requerirán catalizadores para catalizar la reacción de los grupos carbonato cíclicos con los grupos funcionales (F) del compuesto (H): este puede ser típicamente el caso donde los grupos amino primario y secundario están presentes como los grupos funcionales (F). Sin embargo, en otros casos y preferentemente cuando el compuesto (H) tiene grupos reactivos F que son diferentes de los grupos amino, puede requerirse un catalizador: los catalizadores adecuados para el endurecimiento se determinarán de manera conocida dependiendo del tipo de grupos funcionales reactivos (F). Los catalizadores, cuando se desee, se usan en una cantidad de 0,01 a 10 % en peso, preferentemente de 0,01 a 5 % en peso, basado en el peso total de la composición curable.

Los catalizadores básicos, y en particular aminas orgánicas y fosfinas orgánicas, representan una clase importante de catalizadores en la presente invención. Son preferentes entre las aminas orgánicas: bases de amidina, tales como 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) y 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN); mono-alquilaminas C₁-C₆; di-alquilaminas C₁-C₆; y, tri-alquilaminas C₁-C₆, en particular trietilamina y *tert*-butilamina. Son preferentes entre las fosfinas orgánicas: trialquilfosfinas, tales como tri-*n*-butilfosfina; y, triarilfosfinas tales como trifenilfosfina. Por supuesto, tales catalizadores básicos también pueden usarse como mezclas, opcionalmente en combinación con haluros de tri-alquilamonio C₁-C₆ y sales de cobre; como ejemplo, la combinación de trifenilfosfina con un haluro de tri-alquilamonio C₁-C₆ y una sal de cobre - tal como cloruro de cobre(I), bromuro de cobre(I), cloruro de cobre(II) o sulfato de cobre(II) - pueden mencionarse.

La composición curable de revestimiento, adhesivo o sellador debe comprender menos de 5 % en peso de agua, basado en el peso de la composición, y lo más preferentemente es una composición anhidra que está esencialmente libre de agua. Estas realizaciones no impiden que la composición comprenda disolvente orgánico o esté esencialmente libre de disolvente orgánico.

En términos generales, todos los disolventes orgánicos conocidos por el experto en la materia pueden usarse como disolventes, pero es preferente que dichos disolventes orgánicos se seleccionen del grupo que consiste en: ésteres; cetonas; hidrocarburos halogenados; alcanos; alquenos; y, hidrocarburos aromáticos. Disolventes ejemplares son cloruro de metileno, tricloroetileno, tolueno, xileno, acetato de butilo, acetato de amilo, acetato de isobutilo, metil isobutil cetona, acetato de metoxibutilo, ciclohexano, ciclohexanona, diclorobenceno, dietil cetona, di-isobutilcetona, dioxano, acetato de etilo, acetato de etilenglicol monobutil éter, etilenglicol acetato de monoetilo, acetato de 2-etilhexilo, diacetato de glicol, heptano, hexano, acetato de isobutilo, isooctano, acetato de isopropilo, metil etil cetona, tetrahidrofurano o tetracloroetileno o mezclas de dos o más de los disolventes mencionados.

Métodos y aplicaciones

Para formar una composición de revestimiento, sellador o adhesivo, los compuestos reactivos se juntan y mezclan de tal manera que inducen el endurecimiento del aglutinante. Más particularmente, los poliésteres carbonato cíclico funcionales (CC-PES) y los compuestos (H) pueden mezclarse en cantidades predeterminadas a mano, a máquina, por (co)extrusión o por cualquier otro medio que pueda garantizar una mezcla fina y altamente homogénea de los mismos.

El endurecimiento de las composiciones aglutinantes de la invención ocurre típicamente a temperaturas en el intervalo de -10 °C a 150 °C, preferentemente de 0 °C a 100 °C, y en particular de 10 °C a 70 °C. La temperatura adecuada depende de los compuestos específicos (H) y la velocidad de endurecimiento deseada y puede determinarse en el caso individual por el experto en la materia, utilizando pruebas preliminares sencillas si fuera necesario. Por supuesto, el endurecimiento a temperaturas de 5 °C a 35 °C o de 20 °C a 30 °C es especialmente ventajoso, ya que evita el requisito de calentar o enfriar sustancialmente la mezcla desde la temperatura ambiente reinante. Cuando sea aplicable, sin embargo, la temperatura de la mezcla de los poliésteres funcionales de carbonato cíclico (CC-PES) y los compuestos (H) puede elevarse por encima de la temperatura de mezcla utilizando medios convencionales, incluyendo inducción de microondas.

Las composiciones según la invención pueden encontrar utilidad entre otros en: barnices; tintas; elastómeros;

espumas; agentes aglutinantes para fibras y/o partículas; revestimiento de vidrio; revestimiento de materiales de construcción minerales, tales como escayolas unidas con cemento y/o caliza, superficies que contienen yeso, materiales de construcción de fibrocemento y hormigón; revestimiento y sellado de madera y materiales de madera, tales como aglomerado, tablero de fibra y papel; revestimiento de superficies metálicas; revestimiento de pavimentos que contienen asfalto y betún; revestimiento y sellado de varias superficies plásticas; y, revestimiento de cuero y textiles.

También se considera que las composiciones de la presente invención son adecuadas como compuestos de sellado vertibles para componentes eléctricos de construcción tales como cables, fibra óptica, tiras de cobertura o tapones. Los selladores pueden servir para proteger esos componentes contra la entrada de agua y otros contaminantes, contra la exposición al calor, fluctuación de temperatura y choque térmico, y contra daños mecánicos.

En virtud del hecho de que las composiciones de la presente invención son capaces de crear una alta fuerza de unión en poco tiempo, a menudo a temperatura ambiente - particularmente cuando se emplean endurecedores de amina (H) - las composiciones se usan de manera óptima para formar estructuras compuestas mediante la unión superficie a superficie de materiales iguales o diferentes entre sí. La unión conjunta de madera y materiales de madera y la unión conjunta de materiales metálicos pueden mencionarse como ejemplos de aplicaciones adhesivas de las presentes composiciones.

En algunas realizaciones particularmente preferidas de la invención, las composiciones curables se usan como adhesivos de laminación sin disolvente o con disolvente para pegar películas plásticas y poliméricas, tales como películas de poliolefina, películas de polimetilmetacrilato), películas de policarbonato y películas de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS).

En cada una de las aplicaciones descritas anteriormente, las composiciones pueden aplicarse por métodos de aplicación convencionales tales como: cepillado; rodillo de revestimiento usando, por ejemplo, un equipo de rodillos de 4 aplicaciones donde la composición no contiene disolventes o un equipo de rodillos de 2 aplicaciones para composiciones que contienen disolventes; aplicación de cuchilla; métodos de impresión; y, métodos de pulverización, incluyendo sin limitación pulverización atomizada de aire, pulverización asistida de aire, pulverización sin aire y pulverización de alta presión y bajo volumen. Para aplicaciones de revestimiento y adhesivo, es recomendable que las composiciones se apliquen a un espesor de película húmeda de 10 a 500 µm. La aplicación de capas más delgadas dentro de este intervalo es más económica y proporciona una probabilidad reducida de regiones curadas gruesas que pueden - para aplicaciones de revestimiento - requerir lijado. Sin embargo, se debe ejercer un gran control al aplicar capas o revestimientos más delgados para evitar la formación de películas curadas discontinuas.

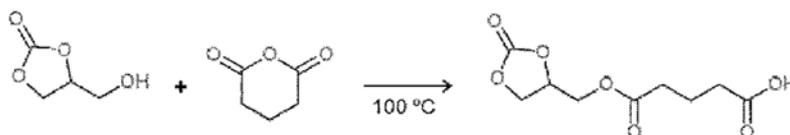
Se describen diversas características y realizaciones de la divulgación en los siguientes ejemplos, que pretenden ser representativos y no limitantes.

Ejemplos

Los siguientes materiales se emplean en los ejemplos:

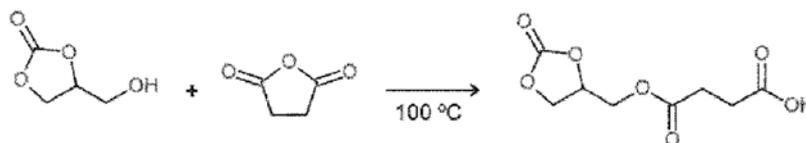
- DER 732: Resina epoxi líquida, un producto de reacción de epiclorhidrina y polipropilenglicol; disponible en The Dow Chemical Company.
- DER 331: Resina epoxi líquida, un producto de reacción de epiclorhidrina y bisfenol A; disponible en The Dow Chemical Company.
- TIPT: Titanato de tetraisopropilo, disponible en Connect Chemicals.
- ERISYS™ GE-35H: Aceite de ricino triglicídil éter, disponible en CVC Thermoset Specialties.
- Jeffamine EDR-176: Poliéter diamina que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 176 g/mol, disponible en Huntsman Corporation.
- PEI: Polietilenimina que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 800 g/mol, disponible en Sigma-Aldrich.

Ejemplo 1: Reacción entre carbonato de glicerina y anhídrido glutárico (GC-Glut)



Se agitaron carbonato de glicerina (254 g) y anhídrido glutárico (251 g) en un matraz de fondo redondo a 100 °C, en atmósfera de N₂. El 100 % de conversión - o, específicamente, la adición de carbonato de glicerina a anhídrido glutárico - se observó después de 9 horas, cuando el índice de acidez determinado (Av) era constante a un valor cercano al teórico (Av teórico = 242 mg KOH/g; Av experimental = 252 mg KOH/g).

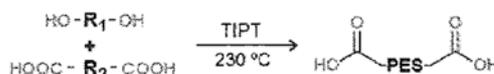
Ejemplo 2: Reacción entre carbonato de glicerina y anhídrido succínico (GC-Succ)



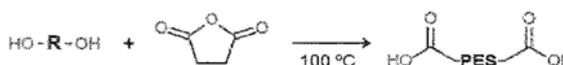
5 Se agitaron carbonato de glicerina (135 g) y anhídrido succínico (115 g) en un matraz de fondo redondo a 100 °C, en atmósfera de N₂. La conversión de 100 % - adición de carbonato de glicerina a anhídrido succínico - se observó después de 8 horas, cuando el índice de acidez determinado era constante a un valor cercano al teórico (Av teórico = 257 mg KOH/g; Av experimental = 268 mg KOH/g).

10 Ejemplo 3: Síntesis de poliésteres terminados en carboxi (Carboxi-PES)

A)

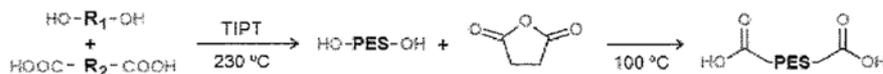


B)



15

C)



20

Procedimiento A: En un matraz de fondo redondo de 3 bocas y atmósfera de N₂, una mezcla de diácidos, glicoles (con un exceso de diácidos) y el catalizador TIPT (0,02 % en peso) se calentó hasta 230 °C y se agitó. Cuando no se observó más agua, se aplicó un vacío para forzar la evolución de la reacción. La reacción finaliza cuando el índice de acidez determinado (Av) es constante a un valor cercano al teórico.

25

Procedimiento B: En un matraz de fondo redondo de 3 bocas y atmósfera de N₂, una mezcla de glicoles y anhídrido succínico se calentó hasta 100 °C y se agitó. La mezcla de reacción se mantiene en estas condiciones hasta que el índice de acidez determinado (Av) es constante a un valor cercano al teórico.

30

Procedimiento C: En un matraz de fondo redondo de 3 bocas y atmósfera de N₂, una mezcla de diácidos, glicoles (con un exceso de glicoles) y el catalizador TIPT (0,02 % en peso) se calentó hasta 230 °C y se agitó. Cuando no se observa más agua, se aplicó un vacío para forzar la evolución de la reacción. La reacción finaliza cuando Av es < 3 mg KOH/g. Después, la temperatura de la mezcla de reacción se reduce a 100 °C y se agrega anhídrido succínico. La mezcla de reacción se mantiene en estas condiciones hasta que el índice de acidez determinado (Av) es constante a un valor cercano al teórico.

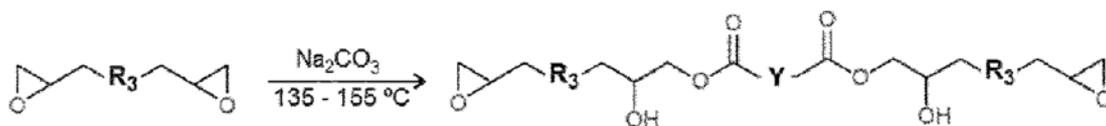
35

La siguiente Tabla 1 en este documento describe Carboxi-PES específicos obtenidos mediante los procedimientos descritos anteriormente usando los reactivos identificados y las cantidades de los mismos.

Tabla 1: Carboxi-PES

Poliéster	Ácido Sebácico (SeA, g)	Ácido Isoftálico (IA, g)	Tripropilenglicol (TPG, g)	Glicerol (g)	Anhídrido succínico (g)	Índice de acidez constante determinado (Av, mg KOH/g)
C1	217	45	174			111,2
C2			147		153	299,2
C3				70	230	440,7
C4	27	87	169		31	73,2
C5	36	117	275		106	126,6

Ejemplo 4: Síntesis de poliésteres epoxi funcionales (Epoxi-PES).



5

Procedimiento: En un matraz de fondo redondo de 3 bocas y atmósfera de N₂, una mezcla de diácidos, carboxi-PSE, resinas epoxi y el catalizador Na₂CO₃ (0,02 % en peso) se calentaron lentamente a 135 °C y agitaron durante 30 minutos. Después, la mezcla de reacción se calentó hasta 155 °C y se mantuvo en esas condiciones hasta que el índice de acidez (Av) medido fue inferior a 1 mg de KOH/g.

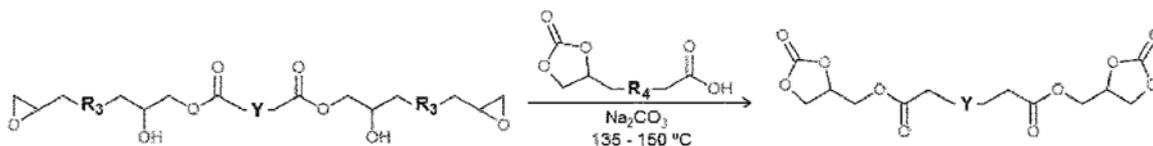
10

Los reactivos utilizados y las propiedades de seis Epoxi-PES preparados según este procedimiento se dan en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2: Epoxi-PES

Epoxi-PES	Catalizador (Na ₂ CO ₃ , g)	DER 732 (g)	DER 331 (g)	IA (g)	SeA (g)	C1 (g)	C2 (g)	C3 (g)	C4 (g)	C5 (g)	AV medido final (mg KOH/g)	Peso equivalente de epoxi (g/eq.)
E1	0,06	167				133					0,5	1298
E2	0,06	129	38							134	0,5	1130
E3	0,10	137							163		0,7	1404
E4	0,05	179					15	16			0,6	906
E5	0,06	266		34							0,3	900
E6	0,06	259			41						0,4	825

Ejemplo 5: Síntesis de poliésteres carbonato cíclico funcionales (Carbonato cíclico-PES)



- 5 Procedimiento: En un matraz de fondo redondo y atmósfera de N₂, una mezcla de resinas epoxi, epoxi-PES, el aducto correspondiente GC-X-COOH (de Ej. 1 y 2) y el catalizador Na₂CO₃ (0,02 % en peso) se calentaron lentamente a 135 °C y agitaron durante 30 min. Después, la mezcla de reacción se calentó hasta 150 °C y se mantuvo en esas condiciones hasta que el índice de acidez (Av) medido fue inferior a 1 mg de KOH/g.
- 10 Los reactivos utilizados y las propiedades de ocho poliésteres carbonato cíclico funcionales (Carbonato cíclico-PES) preparados según este procedimiento se dan en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3: Carbonato cíclico-PES

Carbonato cíclico PES	Catalizador (Na ₂ CO ₃ , g)	Erisys GE-35H (g)	DER 732 (g)	GC-Glut(g)	GC-Succ(g)	E1 (g)	E2 (g)	E3 (g)	E4 (g)	E5 (g)	E6 (g)	Av medido final (mg KOH/g)	Peso equivalente de carbonato cíclico (g/eq)
CC1	0,04	148		52								0,9	901
CC2	0,04		121		79							0,9	593
CC3	0,02			15		135						0,9	2327
CC4	0,05			25			125					0,5	1375
CC5	0,05			20				130				1,0	1788
CC6	0,05			28					122			0,6	1238
CC7	0,03			29						122		5,1	1216
CC8	0,03			34							128	0,7	1118

Ejemplo 6: Formulaciones de adhesivo

Se prepararon seis formulaciones de adhesivo (AF1-AF6) mezclando tres de los poliésteres funcionalizados con carbonato cíclico definidos anteriormente (Tabla 3: CC2, CC4 y CC6) con nucleófilos. Las formulaciones se definen en la Tabla 4 a continuación en este documento.

5

Tabla 4: Formulaciones de adhesivo

Formulación	CC2 (g)	CC4 (g)	CC6 (g)	PEI (g)	Jeffamine EDR-176 (g)
AF1	2,61			0,39	
AF2	2,79			0,21	0,20
AF3		2,82		0,18	
AF4		2,91		0,09	0,09
AF5			2,79	0,21	
AF6			2,89	0,11	0,11

Utilizando estas formulaciones de adhesivo, se realizaron ensayos de cizallamiento según DIN EN 1465 y utilizando los siguientes sustratos: PC-PC; acero-acero; ABS-ABS; y PP-PP. Los resultados de los ensayos realizados a temperatura ambiente se muestran en la Tabla 5 a continuación en este documento.

10

Tabla 5: Resistencia al cizallamiento

Composición	PC-PC (MPa)	Acero-Acero (MPa)	ABS-ABS (MPa)	PP-PP (MPa)
AF1	0,4	1,8	0,5	1,1
AF2	0,6	1,2	0,4	0,9
AF3	0,5	2,3	0,5	1,3
AF4	0,5	1,2	0,4	0,7
AF5	0,5	1,3	0,3	1,0
AF6	0,5	0,7	0,2	0,7

REIVINDICACIONES

1. Método para preparar un poliéster carbonato cíclico funcional, comprendiendo dicho método las etapas:
- 5 A) hacer reaccionar el carbonato de glicerina con un anhídrido de ácido para formar un Aducto (A);
 B) proporcionar un poliéster carboxilo funcional;
 C) hacer reaccionar dicho poliéster carboxilo funcional con al menos un diglicidil éter para formar un poliéster epoxi funcional; y,
 10 D) hacer reaccionar dicho poliéster epoxi funcional con dicho aducto (A) para formar dicho poliéster carbonato cíclico funcional.
2. El método según la reivindicación 1, en donde el reactivo anhídrido de ácido se selecciona del grupo que consiste en: anhídrido maleico; anhídrido adípico; anhídrido succínico; anhídridos alquilsuccínicos; anhídridos alquenilsuccínicos; anhídrido glutárico; anhídridos alquilglutáricos; anhídridos alquenilglutáricos; y, mezclas de los mismos.
3. El método según las reivindicaciones 1 o 2, en donde la reacción de dicho carbonato de glicerina con dicho anhídrido de ácido se realiza bajo al menos una de las siguientes limitaciones:
- 20 i) a una relación molar anhídrido de ácido:carbonato de glicerina en el intervalo de 2:1 a 0,8:1, preferentemente en el intervalo de 1,2:1 a 0,8:1 y más preferentemente en el intervalo de 1,1:1 a 0,9:1;
 ii) a una temperatura en el intervalo de 60 °C a 180 °C, preferentemente de 80 °C a 150 °C; y,
 iii) en condiciones anhidras.
- 25 4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicho poliéster carboxilo funcional se caracteriza preferentemente por un índice de acidez (Av) de 50 a 500 mg de KOH/g, y preferentemente de 80 a 430 mg de KOH/g.
- 30 5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde dicho poliéster carboxilo funcional se proporciona mediante las etapas de:
- i) proporcionar un poliéster que tiene dos o más grupos hidroxilo; y,
 ii) hacer reaccionar dicho poliéster hidroxilo funcional con un ácido carboxílico o un anhídrido del mismo.
- 35 6. El método según la reivindicación 5, en donde dicho poliéster hidroxilo funcional tiene un índice de hidroxilo de 50 a 300 mg de KOH/g, preferentemente de 80 a 150 mg de KOH/g.
7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde dicho poliéster carboxilo funcional se proporciona mediante la reacción de un exceso estequiométrico de un ácido dicarboxílico con al menos un diol en presencia de una cantidad catalítica de un catalizador de esterificación.
- 40 8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde en la Etapa C el o cada diglicidil éter tiene un peso equivalente de epoxi de 100 a 700 g/eq, preferentemente de 120 a 320 g/eq.
- 45 9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde en la Etapa C la relación molar de los compuestos de diglicidil éter al poliéster carboxilo funcional es de 1,5:1 a 3:1, preferentemente de 1,8:1 a 2,2:1.
10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde las Etapas C y D se realizan:
- 50 i) a una temperatura en el intervalo de 40 °C a 180 °C, preferentemente de 60 °C a 170 °C; y/o
 ii) en presencia de una cantidad catalítica de un catalizador básico.
11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde las Etapas B a D se realizan en un recipiente secuencialmente y sin separación de los productos intermedios.
- 55 12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde en dicha reacción del aducto (A) la relación de equivalencia de los grupos carboxilo a los grupos epoxi es al menos 1:1 y está preferentemente en el intervalo de (1,0-1,2):1 o de (1,0-1,1):1.
- 60 13. Un poliéster carbonato cíclico funcional obtenido mediante el método definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizándose preferentemente dicho poliéster carbonato cíclico funcional por al menos uno de:
- 65 un peso equivalente de carbonato cíclico de 400 a 2500 g/eq, preferentemente de 500 a 1500 g/eq;
 un peso molecular promedio en número (Mn) de 500 a 5000 g/mol, preferentemente de 800 a 3000 g/mol; y,
 un índice de OH de 50 a 300 mg de KOH/g, preferentemente de 100 a 200 mg de KOH/g.

14. Un composición curable de revestimiento, adhesivo o sellador que comprende:

- 5 un poliéster carbonato cíclico funcional como se define en la reivindicación 13; y,
al menos un compuesto multifuncional (H) que tiene al menos dos grupos funcionales (F) seleccionados del grupo que consiste en: grupos amino primario; grupos amino secundario; grupos hidroxilo; grupos fosfina; grupos fosfonato; y, grupos mercaptano.