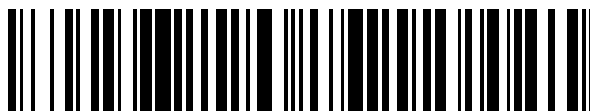


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 762 076**

51 Int. Cl.:

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 59/18 (2006.01)

C08G 63/672 (2006.01)

C09J 175/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2017** **E 17181193 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2019** **EP 3428209**

54 Título: **Mezcla semicristalina de polioles de poliéster y su uso**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.05.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

BRANDT, ADRIAN;
BECK, HORST;
KUX, ALEXANDER y
SCHRÖDER, KERSTIN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 762 076 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

Mezcla semicristalina de polioles de poliéster y su uso

La presente invención se refiere a una mezcla semicristalina de polioles de poliéster que se recristalizan al fundirse, que pueden obtenerse por policondensación de una mezcla de reacción que comprende uno o más ácidos dicarboxílicos seleccionados de ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados que tienen un número par de al menos 8 grupos de metileno y uno o más dioles seleccionados de dioles alifáticos que contienen al menos una función de éter. En otro aspecto, la invención se refiere a un material polimérico que resulta de la modificación química de la mezcla de polioles de poliéster con compuestos orgánicos que contienen al menos un grupo isocianato y/o epóxido. Las mezclas y materiales según la invención se caracterizan por entalpías de fusión relativamente bajas, mientras que la temperatura de fusión puede ajustarse en un intervalo de -30 a 60 °C, de modo que son accesibles las formulaciones que pueden fundirse fácilmente, que contienen las mezclas y los materiales de la invención. Además, las mezclas y los materiales según la invención confieren a las formulaciones de este tipo una alta elasticidad y resistencia a la rotura. Por lo tanto, la presente invención comprende el uso de los polioles de poliéster y los materiales poliméricos según la invención en calidad de adyuvantes de moldeo, fusión y extrusión en materiales termoplásticos, así como su uso para la fabricación de adhesivos y selladores, en particular de adhesivos termofusibles y adhesivos reactivos.

Los poliésteres que tienen grupos hidroxilo terminales, llamados polioles de poliéster tienen importancia comercial particular para adhesivos y selladores en general. Por sí mismos, estos son extremadamente estables y sencillos de modificar químicamente y, por lo tanto, se emplean con frecuencia como un componente prepolimérico de los sistemas adhesivos reactivos. En este contexto, el documento EP 1 149 850 A1 describe polioles de poliéster cristalinos que tienen una masa molar promedio de 1.500-15.000 g/mol, obtenibles por condensación de un ácido carboxílico polibásico con 1,10- o 1,12-dodecanodiol, que puede ser componente modificado con una resina de isocianato de un adhesivo termofusible. Los polioles de poliéster o los polioles de poliéster modificados con resinas de isocianato permiten que el adhesivo termofusible fragüe rápidamente a la temperatura de aplicación y proporcione una unión adhesiva con alta estabilidad mecánica por debajo de la temperatura de cristalización. En el mismo campo técnico, el documento DE 11 2015 003 392 T5 divulga adhesivos termofundibles a base de polioles de poliéster con bajo punto de fusión de 130-135 °C, que resultan de una mezcla de diferentes ácidos dicarboxílicos, entre otros, ácido dodecanodioico y una mezcla de dioles, entre otros, dipropilenglicol después de policondensación.

Por lo tanto, para polioles de poliéster como componente de formulaciones de adhesivos termofundibles o de selladores, es ventajosa una baja entalpía de fusión al aplicar la película adhesiva para un procedimiento de fabricación con eficiencia energética. Además, en estas aplicaciones se establece el requisito de que se garantice una alta elasticidad y estabilidad mecánica de la unión adhesiva o de la junta después del fraguado de la película adhesiva o de la estanqueidad. Con frecuencia surge la dificultad de que una mejora en la estabilidad mecánica se produce frecuentemente a expensas de la elasticidad y el material tiende a fallas cohesivas en caso de carga mecánica. Habitualmente, un material, cuya entalpía de fusión es baja, también tiene una cristalinidad de bajo grado, por lo que proporcionar un material con una entalpía de fusión relativamente baja, a la vez que una alta estabilidad mecánica y resistencia a la rotura, es decir elasticidad, se acompaña de un gasto considerable en el desarrollo y en la experimentación.

Un perfil de requisitos similar también es ventajoso en campos de aplicación claramente diferentes de los adhesivos y, por lo tanto, se requiere. De esta manera es muy obvio que una baja entalpía de fusión es ventajosa y, además, deseada para moldear materiales termoplásticos mediante procedimientos de extrusión o moldeo por inyección y que el material tiene una alta elasticidad y estabilidad mecánica por debajo de su punto de reblandecimiento.

Por lo tanto, la presente invención tiene por objeto proporcionar una mezcla de polioles de poliéster, por medio de la cual es accesible una entalpía de fusión relativamente baja a una temperatura de fusión en el intervalo de -30 °C a 60 °C, pero al mismo tiempo, como componente de adhesivos y/o selladores, así como de termoplásticos, confiere una alta elasticidad y estabilidad mecánica por debajo del punto de reblandecimiento.

Sobre los poliésteres semicristalinos y sus derivados existe un amplio conocimiento científico, que también está documentado en la bibliografía de patentes en una gran cantidad de aplicaciones de esta clase de sustancias. Así, entre otras cosas, por la Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 1964-1977, vol. 11, Herman F. Mark, Polyesters, se sabe que los poliésteres acíclicos lineales con una masa molar promedio de número Mn por encima de 5000 g/mol generalmente representan sólidos cristalinos cerosos que tienen un intervalo de fusión de 30 a 120 °C, en donde el punto de fusión se incrementa con la cantidad de grupos metileno en la unidad de repetición del poliéster aumenta y alcanza valores que corresponden a los del polietileno correspondiente, mientras que los poliésteres de ácido malónico pueden tener puntos de fusión extremadamente bajos hasta de -20 °C. En este contexto, también se sabe en general que, en la medida en que se introducen grupos alquilo en la cadena lineal de poliéster, el punto de fusión se reduce aún más y, por lo tanto, incluso en el caso de pesos moleculares relativamente altos pueden obtenerse mezclas de polímeros que todavía son líquidos a 20 °C. Sin embargo, al aumentar el carácter parafínico del ácido dicarboxílico, puede recuperarse la cristalinidad, como es el caso del poliéster de ácido sebácico con 1,2-propanodiol, por ejemplo. Si los poliésteres se basan en su mayoría en un monómero que tiene unidades estructurales

cíclicas, el punto de fusión de dichos poliésteres cristalinos puede estar por encima de 200 °C y puede reducirse hasta solo 50 °C añadiendo a la mezcla monómeros que aumentan la amorficidad.

5 Por consiguiente, existe una amplia experiencia en adaptar las propiedades cristalinas de las mezclas de poliéster y, con esto, también su punto de fusión mediante la modificación estructural de los monómeros y de esta manera adaptarlas para aplicaciones específicas.

10 Sin embargo, sorprendentemente se ha encontrado que las mezclas de polioles de poliéster parcialmente cristalinos, que se componen de determinados ácidos dicarboxílicos de cadena larga y determinados dioles que contienen grupos éter, se recrystalizan al fundirse y, por lo tanto, requieren una cantidad relativamente menor de calor para fundirse. Asimismo, sorprendentemente, mezclas de este tipo pueden cumplir el perfil de requisitos descrito anteriormente para una alta estabilidad mecánica y al mismo tiempo con una excelente resistencia a la rotura; es decir, elasticidad en el sector de adhesivos y selladores, así como termoplásticos.

15 El perfil de requerimiento y, por lo tanto, el objeto de la presente invención se logra, por consiguiente, proporcionando una mezcla de polioles de poliéster semicristalina que se recrystaliza al fundirse, que puede obtenerse por policondensación de una mezcla de reacción que comprende uno o más ácidos dicarboxílicos y uno o más dioles, donde

20 a) al menos 50 % molar de los ácidos dicarboxílicos se seleccionan de ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados que tienen un número par de al menos 8 grupos metileno que no tienen un átomo de carbono terciario ni cuaternario; y

b) al menos el 40% molar de los dioles se seleccionan de dioles alifáticos que tienen al menos una función de éter, pero ningún átomo de carbono terciario o cuaternario.

25 Mezclas de polioles de poliéster semicristalinas, que se recrystalizan al fundirse, que se obtienen de acuerdo con la invención a partir de la mezcla de reacción de los componentes a) y b) tienen fases cristalinas por debajo de su punto de reblandecimiento (anillo y bola), que se mide según la publicación DIN EN 1238: 2011, y se caracterizan, además, por el hecho de que durante la operación de fusión, antes de alcanzar el punto de reblandecimiento, es decir, al pasar a la fase líquida, se produce una recrystalización exotérmica. La recrystalización en la operación de fusión es una propiedad material típica de la mezcla del poliéster según la invención y puede detectarse por medio de calorimetría de barrido diferencial (Differential Scanning Calorimetry, DSC) a una velocidad de calentamiento de no más de 10 Kelvin por minuto pico de cristalización exotérmica en superposición con el pico de fusión endotérmica antes de alcanzar el punto de reblandecimiento. Para esto se calienta la mezcla de polioles de poliésteres obtenida según la invención, después que se haya calentado la misma previamente hasta por encima del punto de reblandecimiento y llevado a una temperatura inmediatamente después de pasar el último pico de cristalización, con una velocidad de enfriamiento de al menos 10 Kelvin por minuto, el cual puede detectarse de modo calorimétrico-diferencial todavía hasta una temperatura de -50 °C. Si a continuación se hace referencia al punto de reblandecimiento de la mezcla de los poliésteres, entonces se entenderá el punto de reblandecimiento anillo-bola medido según la norma DIN EN 1238:2011.

45 Para los fines de la presente invención, un ácido dicarboxílico o un diol son alifáticos si, además de los átomos de oxígeno, están compuestos exclusivamente de átomos de carbono e hidrógeno. Un ácido dicarboxílico en el contexto de la presente invención también comprende los correspondientes ésteres de metilo y/o etilo respectivos individuales o dobles, el anhídrido de ácido respectivo y los correspondientes cloruros de ácido simples o dobles.

Un átomo de carbono es cuaternario cuando está unido de modo covalente a otros cuatro átomos de carbono, mientras que un átomo de carbono terciario está unido de modo covalente a otros tres átomos de carbono.

50 Las mezclas de polioles de poliéster según la invención, que pueden obtenerse por policondensación de los componentes a) y b), requieren una entalpía de fusión más baja debido a su tendencia a la recrystalización y, en este sentido, son fácilmente fundibles. Además, el punto de reblandecimiento de los polioles de poliéster está en un intervalo de temperatura de -30 a 60 °C y puede ajustarse bien en este intervalo, por ejemplo, seleccionando la longitud de la cadena alifática del ácido dicarboxílico o la del diol a un intervalo de temperatura estrecho en estos límites.

55 Sorprendentemente, las mezclas de acuerdo con la invención confieren a materiales termoplásticos y también a adhesivos y/o a selladores, en la medida en que estén presentes en cantidades suficientes, una excelente estabilidad mecánica combinada con buenas propiedades elásticas.

60 Para una expresión más fuerte del comportamiento de recrystalización de la mezcla de acuerdo con la invención, se prefiere que al menos 60% molar, particularmente preferiblemente al menos 70% molar de los ácidos dicarboxílicos se seleccionen de ácidos dicarboxílicos de acuerdo con el componente a) de la mezcla de reacción y/o al menos 60% molar, de manera particularmente preferible al menos el 70% molar de los dioles se seleccionen de dioles de acuerdo con el componente b) de la mezcla de reacción. Por medio de esto se logra que la recrystalización de la mezcla según la invención sea más pronunciada y, por lo tanto, la cantidad de calor requerida para alcanzar el punto de reblandecimiento se reduzca aún más.

Por otro lado, para establecer un punto de reblandecimiento que no sea superior a 60 ° C, se prefiere que los ácidos dicarboxílicos según el componente a) no tengan más de 24 grupos metileno, de modo particularmente preferible no más de 18 grupos metileno, de modo especialmente preferible no más de 16 grupos metileno, en donde, independientemente de esto, los ácidos dicarboxílicos de acuerdo con el componente a) deben comprender preferiblemente al menos 10 grupos metileno para proporcionar tales polioles de poliéster para los cuales la

recristalización se pronuncia al máximo en el punto de reblandecimiento más bajo posible. Representantes preferidos de los ácidos dicarboxílicos según el componente a) son, por lo tanto, ácido 1,10-decametilendicarboxílico, ácido 1,12-dodecametilendicarboxílico, ácido 1,14-tetradecametilendicarboxílico y ácido 1,16-hexadecametilendicarboxílico.

La expresión de la recristalización de la mezcla de polioles de poliéster según la invención se ve muy atenuada por la presencia de otros ácidos dicarboxílicos de cadena larga que no son ácidos dicarboxílicos según el componente a) de la mezcla según la invención. Por lo tanto, en una forma preferida de realización, la fracción de ácidos dicarboxílicos que no tienen ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados con un número par de al menos 8 grupos metileno, aunque al menos 9 átomos de carbono con respecto a la cantidad total de ácidos dicarboxílicos en la mezcla de reacción, es inferior al 20% molar, de modo particularmente preferible menos del 10% molar, de modo principalmente preferible menos del 4% molar.

Por otro lado, determinados ácidos dicarboxílicos, en la medida en que se incluyen en la mezcla de reacción y, por lo tanto, también se convierten en un componente estructural de los polioles de poliéster, pueden impartir a la mezcla propiedades que son ventajosas para determinadas aplicaciones. Por lo tanto, se puede aumentar significativamente la estabilidad mecánica de los materiales que contienen los polioles de poliéster de la invención en cantidades significativas si los polioles de poliéster consisten, en cierto grado, de ácidos dicarboxílicos aromáticos. Aquí se puede hacer mención particular de ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido orto-ftálico, ácido furanodicarboxílico, en particular ácido 2,5-furanodicarboxílico, los cuales, en una realización particularmente preferida, están contenidos adicionalmente en la mezcla de reacción. Una fracción de ácidos dicarboxílicos aromáticos en los polioles de poliéster según la invención también tiene un efecto positivo sobre la pegajosidad, si los mismos se usan frecuentemente modificados con isocianatos y/o epóxidos en adhesivos y/o selladores. En este campo de aplicación, también pueden usarse aquellos polioles de poliéster según la invención en los cuales están contenidos ácidos dicarboxílicos insaturados que tienen menos de 9 átomos de carbono, ya que de esta manera se proporcionan mezclas que pueden reticularse por medio del doble enlace alifático y, por lo tanto, pueden obtener beneficio para la estabilidad mecánica y la cohesión del enlace adhesivo y de la estanqueidad. Aquí se puede hacer mención particular de ácido itacónico, ácido fumárico y/o ácido maleico, que están contenidos adicionalmente en la mezcla de reacción en una forma particularmente preferida de realización.

Para que se desarrolle el efecto positivo de estos aditivos a la mezcla de reacción, se prefiere que la fracción de ácidos dicarboxílicos insaturados que tienen menos de 9 átomos de carbono y/o ácidos dicarboxílicos aromáticos, en donde puede ponerse de relieve una mezcla de ácidos dicarboxílicos aromáticos como particularmente efectiva para mejorar la estabilidad mecánica y la cohesión en uniones adhesivas o juntas, con respecto a la fracción total de ácidos dicarboxílicos en la mezcla de reacción para preparar la mezcla de polioles de poliéster de acuerdo con la invención sea respectivamente de al menos 2 % molar, respectivamente de modo particularmente preferible de al menos 8 % molar, de modo principalmente preferible respectivamente de al menos 15 % molar.

La adición a la mezcla de estos ácidos dicarboxílicos para mejorar la estabilidad mecánica tiene que hacerse, no obstante, con prudencia y no debería disminuir la propiedad general de los polioles de poliéster de poder fundirse fácilmente en un grado considerable. Por lo tanto, las fracciones de ácidos dicarboxílicos insaturados que tienen menos de 9 átomos de carbono y ácidos dicarboxílicos aromáticos en la suma son preferiblemente de menos del 40 % molar, de modo particularmente preferible menos del 30 % molar con respecto a la cantidad total de los ácidos dicarboxílicos en la mezcla de reacción.

Por otro lado, es esencial para la existencia de la recristalización de la mezcla de los polioles de poliéster que una fracción significativa de al menos 40 % molar de los dioles alifáticos de la mezcla de reacción no tenga átomos de carbono cuaternarios ni terciarios y, por lo tanto, estén compuestos de manera lineal. También es importante aquí que el punto de reblandecimiento se establezca a las temperaturas más bajas posibles, pero la mezcla sea, sin embargo, suficientemente semicristalina como para que se produzca el efecto de recristalización. De esta manera, mediante múltiples funcionalidades de éter en el diol, el punto de reblandecimiento puede reducirse, aunque al mismo tiempo esto es a expensas de la capacidad del material para recristalizar. En una forma preferida de realización, los dioles alifáticos del componente b) de la mezcla según la invención se seleccionan, por lo tanto, de dioles de la fórmula estructural general $H-(O-(CH_2)_m)_x-[O-(CH_2)_n]_y-OH$ con m, n como números enteros positivos del 1 al 4, con x, y como números enteros no negativos, donde $x + y$ es al menos 1, y con z como un entero positivo, donde $(x + y)z$ es al menos 2 y $z(x(m + 1) + y(n + 1))$ es menor que 40. Los representantes de tales dioles son, además de dietilenglicol, trietilenglicol o dipropilenglicol, tripropilenglicol y los otros homólogos respectivos; también dioles que están compuestos de unidades de etilenglicol y 1,3-propilenglicol, por ejemplo 3-oxahexano-1,6-diol, 3,7-dioxanonano-1,9-diol, 3,8-dioxaoctano-1,10-diol.

En este contexto, de modo particularmente preferible es válido para los dioles alifáticos de acuerdo con el componente b) que m es igual a 2, x es igual a 1, y es igual a cero y z es preferiblemente inferior a 10, de modo particularmente preferible inferior a 8, de modo especialmente preferible inferior a 6. Tales dioles son dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol y hexaetilenglicol.

También es válido para los demás dioles alifáticos que su fracción no debe incluirse en la mezcla de reacción en la medida en que no sean dioles de acuerdo con el componente b); no deben estar contenidos en una medida tal que la expresión de la mezcla de polioles de poliéster para la recristalización se reduzca significativamente. Aquí, la estructura predominantemente lineal de los dioles con funcionalidad éter es decisiva, de modo que en una forma preferida de realización la fracción de dioles, que no son dioles de acuerdo con el componente b) y tienen tanto al menos una función de éter, como también átomos de carbono terciarios y/o cuaternarios, con respecto a la cantidad total de dioles en la mezcla de reacción para la preparación de la mezcla inventiva de polioles de poliéster es inferior al 20 % molar, de modo particularmente preferible inferior al 10 % molar, de modo principalmente preferible inferior al 4 % molar.

Sin embargo, una cierta fracción de tales dioles alifáticos en la mezcla de reacción, que no tienen función de éter y tienen no más de 10 átomos de carbono, pueden ser útiles cuando se requiere que la mezcla del poliol de poliéster se funda completamente en un determinado intervalo de temperatura. De esta manera, los dioles lineales alifáticos con longitud de cadena pequeña cambian el punto de reblandecimiento a temperaturas más altas, mientras que los dioles ramificados causan una reducción del punto de reblandecimiento.

Por lo tanto, en una forma de realización preferida, en la mezcla de reacción para la preparación de los polioles de poliéster según la invención, además de los dioles según el componente b), están presentes dioles alifáticos que no tienen función de éter y tienen no más de 10 átomos de carbono, que a su vez se seleccionan preferiblemente de etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y/o 1,8-octanodiol, en donde su fracción con respecto al contenido total de los dioles es preferiblemente de al menos 1 % molar, aunque preferiblemente menos de 40 % molar, de modo particularmente preferible inferior a 20% en moles y de modo muy particularmente preferible inferior a 10 % molar, con el fin de poder provocar un cambio significativo del punto de reblandecimiento, pero por otro lado, no anular la tendencia de la mezcla resultante de polioles de poliéster a la recristalización.

Ácidos β -, γ -, δ - y/o ε -hidroxicarboxílicos no ramificados que también pueden estar presentes en su forma de lactona en pequeñas cantidades, aumentan la elasticidad de dichos materiales que resultan de mezclas de los polioles de poliéster según la invención modificadas con grupos isocianato y/o epóxido. Por consiguiente, para aplicaciones específicas en las que se exige una alta elasticidad de un material polimérico, que se basa en los polioles de poliéster de acuerdo con la invención, se puede preferir que la fracción de ácidos β -, γ -, δ - y/o ε -hidroxicarboxílicos no ramificados, que también pueden estar presentes en su forma de lactona, con respecto a la cantidad total de ácidos dicarboxílicos, sea de al menos 1 % molar, de modo particularmente preferible de al menos 4 % molar, pero para preservar la propiedad de los polioles de poliéster de fundirse fácilmente, preferiblemente en total menos del 35 % molar, de modo particularmente preferible menos de 22 % molar, de modo principalmente preferible en total menos del 15 % molar, de ácidos hidroxicarboxílicos de este tipo, con respecto a la cantidad total de ácidos dicarboxílicos en la mezcla de reacción.

Para una conversión de largo alcance de los componentes monoméricos de la mezcla de reacción en una mezcla de polioles de poliéster de acuerdo con la invención que tiene una cristalinidad parcial en estado sólido y se recristaliza al fundirse, se prefiere que la fracción de otros compuestos orgánicos condensables que no representan ácidos dicarboxílicos ni dioles ni un ácido hidroxicarboxílico seleccionado de ácidos β -, γ -, δ - y/o ε -hidroxicarboxílicos no ramificados, en la mezcla de reacción sea en total menos de 10 % en peso con respecto a la cantidad total de ácidos dicarboxílicos y dioles. En este contexto, por un compuesto orgánico condensable ha de entenderse un compuesto capaz de reaccionar en las condiciones de reacción seleccionadas con los ácidos dicarboxílicos o con los dioles de la mezcla de reacción en sus grupos funcionales para formar un enlace covalente con eliminación de agua o ácidos, o de agregarse con apertura de anillo; en particular en el presente caso, por un compuesto condensable ha de entenderse compuestos orgánicos y lactonas que contienen grupos hidroxilo y/o carboxilo.

Por las mismas razones de consideración, es ventajoso si la fracción de compuestos orgánicos que tienen grupos isocianato en la mezcla de reacción es inferior al 1 % en peso calculado como $\text{HN}=\text{C}=\text{O}$ con respecto a la fracción total de ácidos dicarboxílicos y dioles. En este contexto, se entiende que un grupo isocianato significa grupos isocianato libres y bloqueados o protegidos.

Para impartir una cantidad suficiente de grupos hidroxilo terminales a la mezcla de polioles de poliéster según la invención para una modificación química posterior mediante la adición de grupos isocianato y/o grupos epóxido, es ventajoso si los dioles en la mezcla de reacción se encuentran contenidos en exceso molar con respecto a los ácidos dicarboxílicos, aunque preferiblemente no por encima de un exceso de 1,2 : 1, ya que de lo contrario es necesaria una adición en porciones del diol a la mezcla de reacción o se hace indispensable la carga del diol durante el procedimiento para lograr un peso molecular promedio suficientemente alto de los polioles de poliéster de la mezcla, en cuyo caso estas mezclas son estructuralmente similares a las obtenibles de las reacciones estequiométricas y se distinguen solo por una fracción elevada de dioles no reaccionados, lo cual también ha de evitarse.

Como ideales en términos de distribución de masa molar, lo cual determina sustancialmente el comportamiento de recristalización de la mezcla, y la funcionalidad hidroxilo, que determina la compatibilidad con isocianatos mono- y polifuncionales y/o epóxidos, se han encontrado tales mezclas de poliéster polioles que tienen un índice de acidez inferior a 50 mg de KOH/g, de modo particularmente preferible menos de 10 mg de KOH/g, de modo principalmente preferible menos de 5 mg de KOH/g y de modo muy particularmente preferible menos de 2 mg de KOH/g respectivamente por gramo de la mezcla de reacción, en donde el índice de hidroxilo se encuentra preferiblemente en el intervalo de 10 a 150 mg KOH/g, de modo particularmente preferible en el intervalo de 20 a 120 mg de KOH/g, respectivamente por gramo de la mezcla de reacción. En una forma de realización particularmente preferida, la mezcla de los polioles de poliéster según la invención tiene un índice de acidez inferior a 5 mg de KOH/g y puede obtenerse a partir de una mezcla de reacción de los componentes a) y b), en la que los dioles están presentes en exceso molar con respecto a los ácidos dicarboxílicos en la mezcla de reacción, aunque no por encima de un exceso de 1,2: 1.

Según la invención el índice de acidez es una magnitud que ha de determinarse de modo experimental, la cual es una medida del número de grupos libres de ácido en la cantidad de referencia definida respectivamente, por ejemplo, por gramo de la mezcla de reacción. El índice de acidez se determina disolviendo una muestra pesada de la cantidad de referencia en una mezcla disolvente de metanol y agua destilada en la relación de volumen 3 : 1 y luego titulando potenciométricamente con 0,05 mol/l de KOH en metanol. La medición potenciométrica se lleva a cabo utilizando un electrodo combinado (LL-Solvotrode® de Metrohm, electrolito de referencia: 0,4 mol/l de bromuro de tetraetilamonio en etilenglicol). El índice de acidez corresponde a la cantidad añadida de KOH por gramo de la cantidad de referencia en el punto de inflexión de la curva de titulación potenciométrica.

Análogamente, según la invención es válido que el número de hidroxilo, como una medida del número de grupos hidroxilo libres en la cantidad de referencia definida respectivamente, por ejemplo, por gramo de la mezcla de reacción, pueda determinarse experimentalmente mediante titulación potenciométrica. Para este propósito, una muestra pesada de la cantidad de referencia se calienta en una solución de reacción de 0,1 mol/l de anhídrido ftálico en piridina a 130 ° C durante 45 minutos y primero se mezcla con 1,5 veces el volumen de la solución de reacción de piridina y luego con 1,5 veces el volumen de la solución de reacción de agua desionizada ($\kappa < 1 \mu\text{Scm}^{-1}$). La cantidad liberada de ácido ftálico se titula en esta mezcla por medio de una solución de hidróxido de sodio de 1 M. La medición potenciométrica se lleva a cabo utilizando un electrodo combinado (LLSolvotrode® de Metrohm; electrolito de referencia: 0,4 mol/l de bromuro de tetraetilamonio en etilenglicol). El número de hidroxilo corresponde a la cantidad añadida de NaOH por gramo de la cantidad de referencia en el punto de inflexión de la curva de titulación potenciométrica.

Las mezclas previamente definidas con respecto al índice de acidez y la cantidad de hidroxilo generalmente tienen una masa molar promedio de número en el intervalo de 2000 - 5000 g/mol con una polidispersidad de menos de 2,5, de modo que este intervalo de peso molecular y la polidispersidad asociada también se prefieren de acuerdo con la invención para obtener las mezclas, que son fácilmente fundibles, así como también en forma modificada químicamente pueden impartir alta elasticidad y estabilidad mecánica a materiales poliméricos. La masa molar promedio de número puede determinarse a partir de una muestra de la mezcla de reacción mediante cromatografía de permeación en gel después de la calibración frente a estándares de poliestireno. Para este propósito, ha de someterse a cromatografía a una temperatura de horno de columna de 40 °C por elución con tetrahidrofurano, en donde la curva de distribución se registra por medio de un detector IR dependiente de la concentración, el cual determina continuamente el índice de refracción en el eluato a una temperatura también de 40 °C.

La mezcla de acuerdo con la invención de los polioles de poliéster se produce por condensación de los constituyentes de la mezcla de reacción. En una forma de realización preferida, la condensación se lleva a cabo en masa a una temperatura en el intervalo de 50 a 300 °C, de modo particularmente preferible por encima de 80 °C, pero de modo particularmente preferible por debajo de 240 °C y opcionalmente en presencia de un catalizador que se selecciona preferiblemente de alcóxidos del elemento titanio. Se prefiere además que de la mezcla de reacción se elimine el condensado, en particular agua o metanol/etanol o HCl, en la medida en que se empleen los ésteres o cloruros de ácido correspondientes, preferiblemente a presión reducida, que se encuentra preferiblemente, al menos temporalmente, por debajo de 50 mbar.

Por lo tanto, en una forma de realización particularmente preferida, la presente invención se refiere a una mezcla semicristalina de polioles de poliéster que se recristaliza en estado fundido, que tiene un índice de acidez inferior a 5 mg de KOH/g que puede obtenerse o prepararse por policondensación de una mezcla de reacción que comprende uno o más ácidos dicarboxílicos y uno o más dioles, donde

a) al menos 50 % molar de los ácidos dicarboxílicos se seleccionan de ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados que tienen un número par de al menos 8 grupos metileno, que no tienen un átomo de carbono terciario ni cuaternario;

b) al menos el 40 % molar de los dioles se seleccionan de dioles alifáticos que tienen al menos una función de éter, pero ni un átomo de carbono terciario ni un átomo de carbono cuaternario;

c) opcionalmente, un catalizador, preferiblemente seleccionado de alcóxidos del elemento Ti,

en donde los dioles están contenidos en la mezcla de reacción en exceso molar con respecto a los ácidos dicarboxílicos y en donde la mezcla de reacción se mantiene en un intervalo de temperatura de 50-300 °C y la mezcla de reacción más bien no se ha llevado a una temperatura por debajo del intervalo de temperatura hasta que el índice de acidez en la mezcla de reacción se encuentre por debajo de 5 mg de KOH/g.

A este respecto, la presente invención también se refiere a un procedimiento para la preparación de una mezcla semicristalina de un poliol de poliéster que se recristaliza al fundirse, en el cual una mezcla de reacción que comprende uno o más ácidos dicarboxílicos y uno o más dioles y opcionalmente un catalizador, preferiblemente seleccionado de alcóxidos del elemento Ti, en donde los dioles están contenidos en exceso molar con respecto a los ácidos dicarboxílicos y

a) al menos el 50 % molar de los ácidos dicarboxílicos se seleccionan de ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados que tienen un número par de al menos 8 grupos metileno que no tienen ni un átomo de carbono terciario ni un átomo de carbono cuaternario, y

b) al menos 40 % molar de los dioles se seleccionan de dioles alifáticos que tienen al menos una función de éter, pero ni un átomo de carbono terciario ni cuaternario

se lleva a una temperatura en el intervalo de 50-300 °C durante al menos un período tal que sea suficiente para que el índice de acidez en la mezcla de reacción caiga a un valor por debajo de 5 mg de KOH/g.

En un procedimiento preferido de acuerdo con la invención, al menos en forma de fases, y mientras se establece una temperatura en el intervalo de 50 - 300 °C, de la mezcla de reacción se elimina el condensado; es decir, principalmente agua o metanol/etanol o HCl, en la medida en que se emplean los ésteres o cloruros de ácido correspondientes, preferiblemente a presión reducida, que se encuentra preferiblemente, al menos temporalmente, por debajo de 50 mbar.

Las formas preferidas de realización que se mencionan con respecto a la mezcla de los polioles de poliéster según la invención, también se aplican en el mismo sentido para el procedimiento según la invención para preparar la mezcla.

La presente invención comprende además un material polimérico obtenible mediante la adición de tales compuestos orgánicos que contienen al menos un grupo epóxido y/o isocianato, preferiblemente al menos dos de estos grupos y más preferiblemente al menos dos grupos isocianato, a grupos hidroxilo terminales de una mezcla de acuerdo con la invención de polioles de poliéster. En este contexto, por un grupo isocianato se entienden tanto los grupos isocianato libres, como también los bloqueados o protegidos. Un material polimérico así tiene una alta elasticidad incluso si tiene lugar una reticulación adicionalmente mediante grupos isocianato añadidos, pero aún sin reaccionar, por ejemplo, después de la modificación con isocianatos polifuncionales que presentan al menos otro grupo isocianato o grupos funcionales de reticulación adicionales, tales como grupos epóxido, alcoxisililo y/o acrilato. Si los compuestos orgánicos ya añadidos a los polioles de poliéster, que tienen otros grupos isocianato sin reaccionar, se "extinguen" mediante la adición de alcoholes, el material polimérico conserva sus propiedades termoplásticas con alta pegajosidad y, además, se puede fundir fácilmente. El material polimérico según la invención es, por lo tanto, adecuado tanto como componente de materiales termoplásticos, preferiblemente como agente de pegajosidad en adhesivos y/o selladores, de modo particularmente preferible como componente de adhesivos de termofundibles, así como también como componente en adhesivos reactivos de reticulación. Con respecto al material polimérico de la invención, se prefiere una modificación química por medio de 2,4-diisocianato de tolueno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de isofoforona, diisocianato de 1,4-ciclohexilo y/o diisocianato de difenilmetano.

Por consiguiente, en un aspecto particular, la presente invención también se refiere al uso de la mezcla según la invención de los polioles de poliéster o del material polimérico según la invención como componente de un material termoplástico o de un adhesivo y/o sellador. Mientras que la mezcla inventiva de los polioles de poliéster puede usarse tanto en termoplásticos como en adyuvantes de moldeo y extrusión o también como adyuvante de fusión para adhesivos y/o selladores que fraguan físicamente, el material polimérico de la invención se aplica tanto en termoplásticos y como agente de pegajosidad en adhesivos, preferiblemente en adhesivos termofundibles, como también en adhesivos reactivos de reticulación, ya que mediante el material polimérico inventivo contenido puede accederse a una baja temperatura de aplicación y a una alta elasticidad y estabilidad mecánica de la unión adhesiva.

Ejemplos de realización:

A continuación, se presenta la preparación de las mezclas de polioles de poliéster según la invención y el comportamiento de fusión respectivo se caracteriza por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y se compara con polioles de poliéster que han sido preparados a partir de ácidos dicarboxílicos y dioles que no representan el componente a) o b) según la primera reivindicación de la presente invención.

Las mezclas de los polioles de poliéster se prepararon de acuerdo con el siguiente esquema:

en un matraz de cuatro cuellos de 1 litro equipado con entrada de nitrógeno, termostato, agitador de paletas y brazo de destilación, se cargó inicialmente y se mezcló una cantidad de ácido(s) dicarboxílico(s) con la cantidad correspondiente de diol en exceso molar con respecto a la cantidad de ácido(s) dicarboxílico(s). La mezcla de reacción se calentó y se agitó a una temperatura de 200 °C en una corriente de nitrógeno durante aproximadamente 8 horas.

Luego se enfrió la mezcla de reacción y se añadió 0,02% en peso, con respecto a la mezcla de reacción, de titanato de tetraisopropilo. Posteriormente, la mezcla de reacción se calentó a 200 °C y la presión en el matraz de reacción se redujo gradualmente a 30 mbar. El índice de acidez se controló continuamente como se explicó previamente en detalle en la descripción de la invención. Tan pronto como el índice de acidez cayó por debajo de un valor de 3 mg de KOH/g con respecto a la mezcla de reacción, la mezcla de reacción se enfrió primero a 80°C y se enfrió, después de lo cual la mezcla de reacción se dejó enfriar más a temperatura ambiente. Posteriormente, el índice de acidez y el índice de hidroxilo se determinaron finalmente a 20°C y la mezcla se caracterizó por cromatografía.

Para la caracterización cromatográfica por cromatografía de permeación en gel (GPC), se disolvió una muestra de la mezcla de reacción con tetrahidrofurano y se añadió a la columna y posteriormente se eluyó con tetrahidrofurano. La cromatografía de permeación en gel (GPC) con detector IR después de la calibración usando estándares de poliestireno se llevó a cabo a una temperatura de horno de columna de 40 °C y una temperatura en el detector también de 40 °C. A partir de la curva de distribución de peso molecular se determinaron los valores medios relativos de número y de peso de la masa molar y a partir de estos se determinó la polidispersidad.

La Tabla 1 muestra los respectivos pesajes iniciales y los monómeros específicos para la preparación de los respectivos polioles de poliéster.

Los polioles de poliéster que han sido preparados de acuerdo con la Tabla 1 se midieron por calorimetría diferencial de barrido, en donde una muestra de la mezcla de reacción se calentó primero a 150 °C, para luego llevarla a -90 °C con una velocidad de enfriamiento de 10 Kelvin por minuto. Después de 10 minutos a -90 °C, la muestra de la mezcla de reacción se llevó a 150 °C con una velocidad de calentamiento de 10 Kelvin por minuto y se registró el diagrama de DSC.

La figura 1 muestra un diagrama DSC característico de mezclas de polioles de poliéster según la invención, por medio del ejemplo concreto A-1, que ilustra el efecto de la recristalización exotérmica en superposición con la operación de fusión endotérmica.

Se puede ver en la figura 2 que las mezclas de poliol de poliéster (A-2) y (A-3) según la invención también tienen respectivamente un pico de recristalización exotérmica en superposición con la operación de fusión. La operación de fusión puede desplazarse a un intervalo de temperatura ostensiblemente más bajo de 0-20 °C cuando se usa el polietilenglicol, en donde la fracción de la recristalización en relación con el pico de fusión endotérmica permanece prácticamente sin cambios, por lo que resulta una buena mezcla fundible de polioles de poliéster. La mezcla de ácido 2,5-furanodicarboxílico (A-3) o ácido isoftálico (B-1) tampoco reduce apenas la expresión del comportamiento de recristalización, en donde no se produce un cambio en el intervalo de fusión.

Por el contrario, del Ejemplo V-1 de la Figura 4 puede deducirse de manera clara que la cristalinidad no es causante de la existencia de recristalización y las peculiaridades estructurales causan el efecto de la recristalización debido a la constitución química, de modo que el uso de dioles exclusivamente lineales que no tienen función de éter no es favorable. Algo similar resulta para los polioles de poliéster que provienen de los ácidos dicarboxílicos, cuyo número de grupos de metileno quedan atrás de lo requerido según la invención y solo proporcionan un material amorfo que no tiene la estabilidad mecánica y la elasticidad deseadas.

Al variar la longitud de la cadena de los ácidos dicarboxílicos, en mezclas de polioles de poliéster de acuerdo con la invención, por unidad de etileno adicional el intervalo de fusión puede desplazarse en aproximadamente 10 °C hacia temperaturas más altas y, por lo tanto, se adaptan específicamente a la aplicación (véanse los Ejemplos B-1, B-2 y B-3 en la Figura 3).

Tabla 1

Ejem.	Ácido dicarboxílico		Diol		SZ ¹	HZ ²	MN ³	P ⁴
	Tipo	Pesaje / g	Tipo	Pesaje / g				
A-1	DMS	188	DEG	113	1,2	98	2466	1,9
A-2	DMS	68	PEG	232	1,8	63	2519	2,0
B-1	DMS	216	DEG	144	0,8	43	4303	2,3
	IPS	42						
B-2	DDMS	226	DEG	135	1,0	53	4211	2,0
	IPS	40						
B-3	TDMS	236	DEG	127	1,0	38	4738	2,4
	IPS	37						

Ejem.	Ácido dicarboxílico		(continuación) Diol		SZ ¹	HZ ²	MN ³	P ⁴
	Tipo	Pesaje / g	Tipo	Pesaje / g				
A-3	DMS	216	DEG	144	2,0	50	3696	2,3
	FS	40						
V-1	DMS	145	BD	96	1,4	39	5134	2,3
	FS	29						
V-2	HMS	173	DEG	127	1,7	62	3136	2,1

DMS ácido 1,10-decametilendicarboxílico

DDMS ácido 1,12-dodecametilendicarboxílico

TDMS ácido 1,14-tetradecametilendicarboxílico

IPS ácido isoftálico

FS ácido 2,5-furanodicarboxílico

HMS ácido 1,7-heptametilendicarboxílico

DEG dietilenglicol

PEG polietilenglicol (masa molar 400 g/mol)

BD 1,4-butanodiol

¹ índice de acidez en mg de KOH por gramo de la mezcla de reacción

² número de hidroxilo en mg de KOH por gramo de la mezcla de reacción

³ masa molar promedio de número en g/mol

⁴ polidispersidad

REIVINDICACIONES

1. Mezcla semicristalina de polioles de poliéster que se recrystaliza al fundirse, la cual puede obtenerse por policondensación de una mezcla de reacción que comprende uno o varios ácidos dicarboxílicos, así como uno o varios dioles, en donde
 - a) al menos 50% molar de los ácidos dicarboxílicos se seleccionan de ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados con un número par de al menos 8 grupos metileno que no tienen un átomo de carbono terciario de un átomo de carbono cuaternario; y
 - b) al menos 40% molar de los dioles se seleccionan de dioles alifáticos que tienen al menos una función éter, aunque no tienen un átomo de carbono terciario de un átomo de carbono cuaternario.
2. Mezcla según la reivindicación 1, caracterizada porque al menos 60% molar, de preferencia al menos 70% molar de los ácidos dicarboxílicos se seleccionan de ácidos dicarboxílicos según el componente a) de la mezcla de reacción
3. Mezcla según una de las dos reivindicaciones, o según las dos reivindicaciones 1 y 2, caracterizada porque al menos 60% molar, de preferencia al menos 70% molar de los dioles se seleccionan de dioles según el componente b) de la mezcla de reacción.
4. Mezcla según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque los ácidos dicarboxílicos según el componente a) no tienen más de 24 grupos metileno, de preferencia no más de 18 grupos metileno, de modo particularmente preferido no más de 16 grupos metileno, aunque de preferencia tienen al menos 10 grupos metileno.
5. Mezcla según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque los dioles alifáticos del componente b) se seleccionan de dioles de la fórmula estructural general $H-[O-(CH_2)_m]_x-[O-(CH_2)_n]_y-OH$ con m, n como números enteros positivos de 1 a 4, con x, y como números enteros no negativos, en donde $x+y$ es al menos 1, y con z. Como número entero positivo, en donde $(x+y)z$ es al menos 2 y $z(x(m+1)+y(n+1))$ es inferior a 40, en donde preferentemente es válido que m es igual a 2, x es igual a 1, y es igual a cero y z preferiblemente es inferior a 10, de modo particularmente preferido es inferior a 8 y de modo muy particularmente preferido es inferior a 6.
6. Mezcla según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la fracción de ácidos dicarboxílicos que no tienen ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados con número par de al menos 8 grupos metileno, aunque tienen al menos 9 átomos de carbono, con respecto a la fracción total de ácidos dicarboxílicos en la mezcla de reacción es inferior a 20% molar, de preferencia inferior a 10% molar, de modo particularmente preferido inferior a 4% molar.
7. Mezcla según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque adicionalmente a los ácidos dicarboxílicos que representan ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados con número par de al menos 8 grupos metileno, encuentran contenidos ácidos dicarboxílicos insaturados con menos de 9 átomos de carbono y/o ácidos dicarboxílicos que se seleccionan preferentemente de ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido orto-ftálico, ácido furanodicarboxílico, ácido itacónico, ácido fumárico y/o ácido maleico, en donde su fracción con respecto a la fracción total de los ácidos dicarboxílicos es preferentemente, de manera respectiva, de al menos 2% molar, preferentemente al menos 8% molar, de modo particularmente preferido al menos 15% molar, aunque en la suma preferiblemente menos de 40% molar, de modo particularmente preferido menos de 30% molar.
8. Mezcla según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la fracción de dioles que no representan dioles según el componente b) y tienen tanto al menos una función éter, como también átomos de carbono terciarios y/o cuaternarios, con respecto a la fracción total de dioles es de menos de 20% molar, de preferencia menos de 10% molar, de modo particularmente preferido de menos de 4% molar.
9. Mezcla según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque adicionalmente a los dioles según el componente b) se encuentran contenidos dioles alifáticos que no tienen función éter y tienen no más de 10 átomos de carbono, los cuales preferentemente se seleccionan de etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y/o 1,8-octanodiol, en donde su fracción con respecto a la fracción total de los dioles es preferentemente de al menos 1% molar, aunque preferentemente de menos de 40% molar, de modo particularmente preferido menos de 20% molar y de modo muy particularmente preferido menos de 10% molar.
10. Mezcla según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque die mezcla de reacción contiene adicionalmente ácidos β -, γ -, δ - y/o ϵ -hidroxycarboxílicos no ramificados que también pueden estar presentes en su forma de lactonas, en donde su fracción con respecto a la fracción total de los ácidos dicarboxílicos es preferentemente de al menos 1% molar, aunque preferentemente menos de 35% molar, de modo particularmente preferido menos de 22% molar.
11. Mezcla según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la fracción de otros compuestos orgánicos condensables que no representan ácidos dicarboxílicos ni dioles y ácidos hidroxycarboxílicos según la

reivindicación 10 en la mezcla de reacción es de menos de 10% en peso con respecto a la fracción total de los ácidos dicarboxílicos y dioles.

5 12. Mezcla según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque los dioles en la mezcla de reacción están contenidos en exceso molar con respecto a los ácidos dicarboxílicos, aunque de preferencia no por encima de un exceso de 1,2 : 1.

10 13. Mezcla según una o varias de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la misma tiene un índice de acidez inferior a 50 mg de KOH/g, de preferencia inferior a 10 mg de KOH/g, de modo muy particularmente preferido inferior a 5 mg de KOH/g, de modo muy particularmente preferido inferior a 2 mg de KOH/g, y un número de hidroxilo en el intervalo de 10 a 150 mg KOH/g, de preferencia en el intervalo de 20 a 120 mg de KOH/g.

15 14. Material polimérico que puede obtenerse por adición de tales compuestos orgánicos que contienen al menos un grupo epóxido y/o isocianato, de preferencia al menos dos de estos grupos y de modo particularmente preferido al menos dos grupos isocianato, en grupos hidroxilo terminales de la mezcla según una de las dos reivindicaciones, o según las dos reivindicaciones 12 y 13.

20 15. Uso de la mezcla según una o varias de las reivindicaciones 1 a 13 o del material según la reivindicación 14 como componente de un material termoplástico o de un adhesivo y/o sellador.

Figura 1

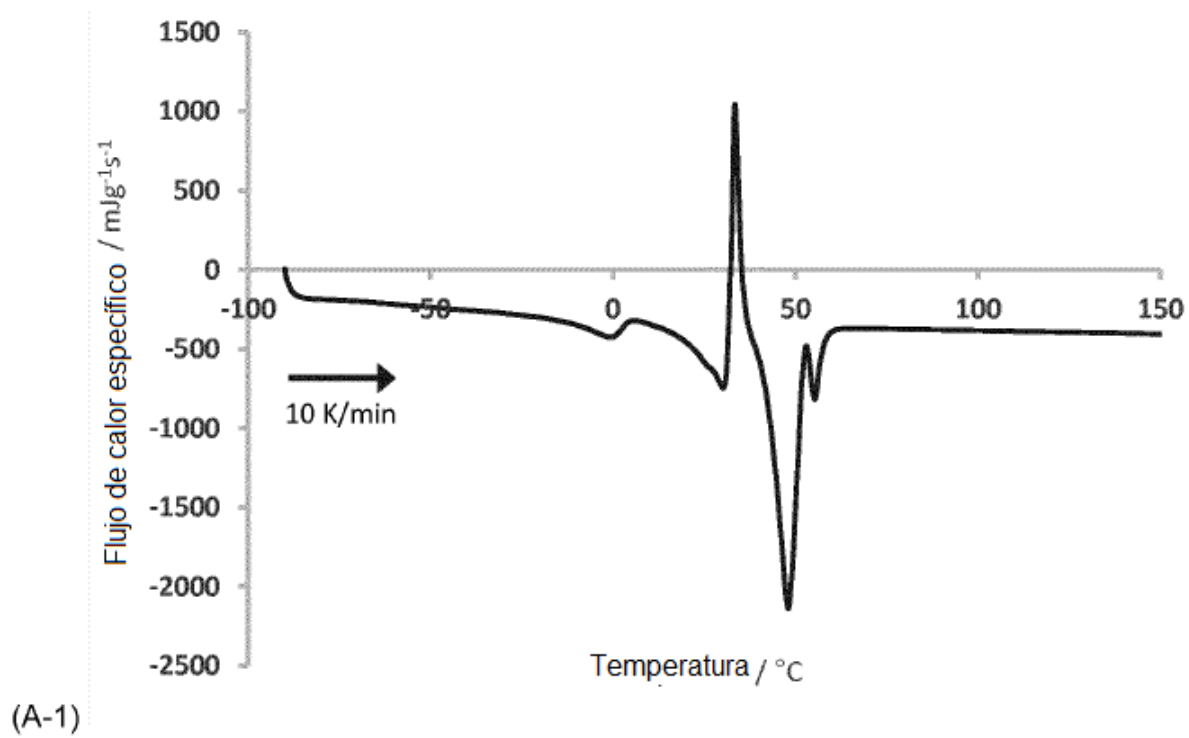


Figura 2

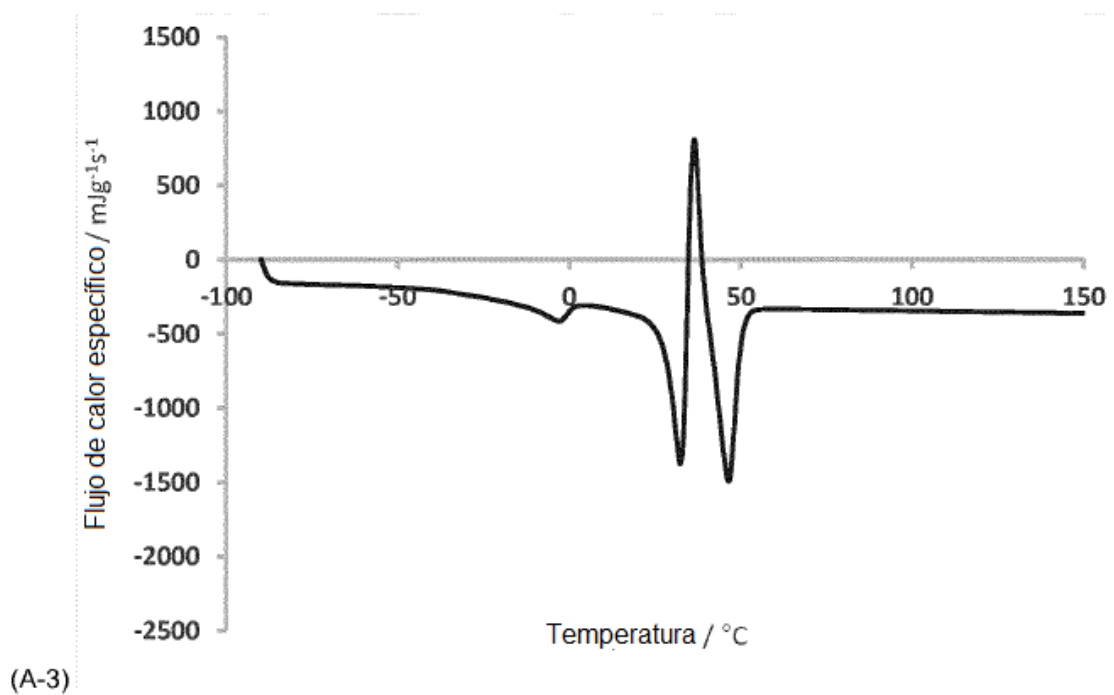
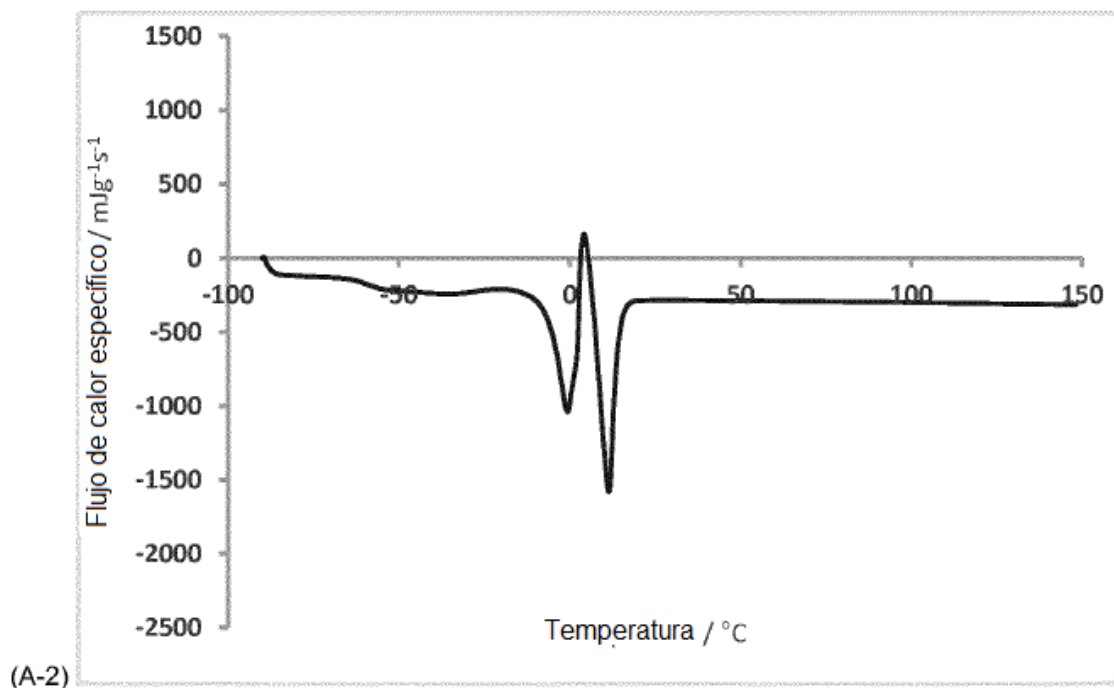


Figura 3

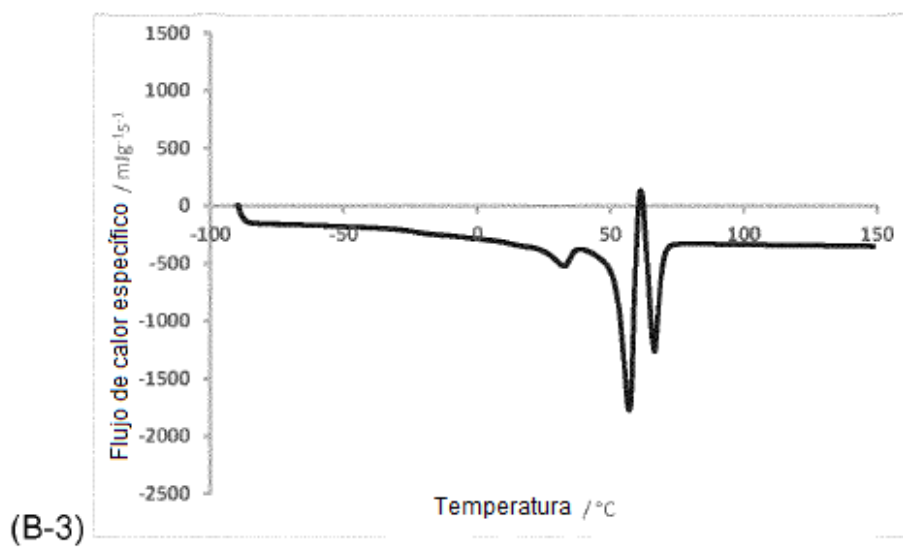
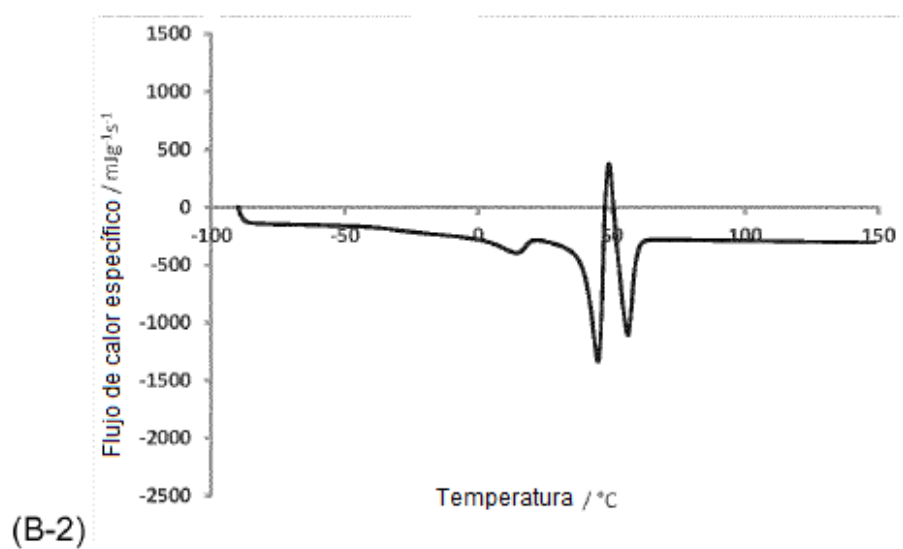
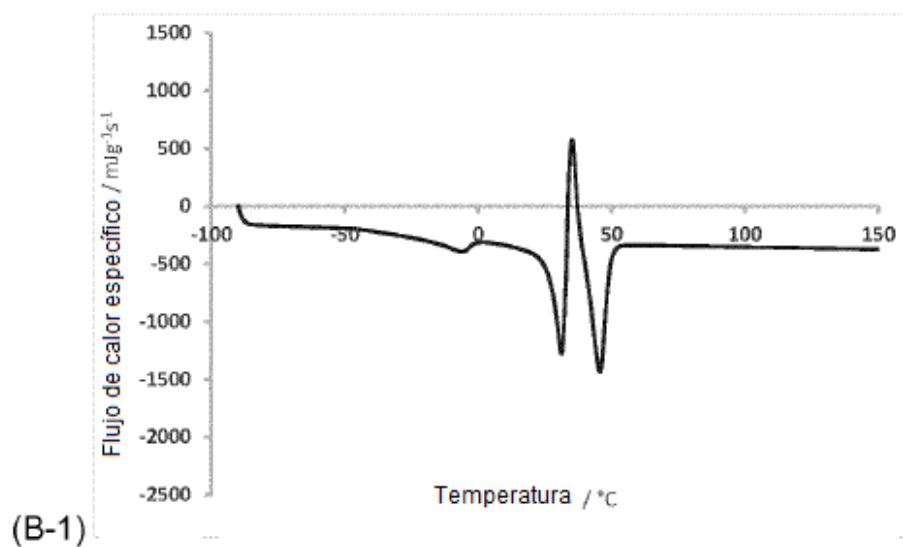


Figura 4

