

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 009 060**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 65/16 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

C09J 175/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.07.2019** **E 19188530 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2024** **EP 3770199**

54 Título: **Poliéter polioliol con bajo contenido de oligómeros cíclicos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.03.2025

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.00%)
Henkelstraße 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

BRANDT, ADRIAN;
BECK, HORST;
KUX, ALEXANDER;
DE VRIES, JOHANNES GERARDUS;
TIN, SERGEY y
STADLER, BERNHARD M.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 3 009 060 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

Poliéter poliol con bajo contenido de oligómeros cíclicos

La presente invención se refiere a poliéter polioles que se caracterizan por un bajo contenido de subproductos cíclicos, así como a un método para producir el poliéter poliol y a una composición adhesiva que lo comprende.

Los poliéter polioles son compuestos bien conocidos y adecuados para una variedad de aplicaciones. Una aplicación común es la utilización de poliéter polioles en la producción de sistemas adhesivos, en particular adhesivos de poliuretano, en los que el poliéter poliol se hace reaccionar con un componente isocianato para obtener el poliuretano deseado. En particular, con respecto a la aplicación de poliéter polioles en sistemas adhesivos, resulta deseable un alto contenido de cadenas poliméricas lineales con terminación OH. Sin embargo, en la mayoría de casos, los poliéter polioles también contienen una determinada cantidad de subproductos oligoméricos cíclicos, lo que provoca una disminución en el rendimiento mecánico del adhesivo o de los poliuretanos termoplásticos. Por lo tanto, resulta deseable mantener el contenido de oligómeros cíclicos lo más bajo posible.

Se han realizado varios intentos para obtener poliéter polioles adecuados, siendo uno de ellos la polimerización de éteres cíclicos. Mientras que los éteres cíclicos de tres y cuatro elementos experimentan con facilidad una reacción de polimerización debido a la alta tensión en el anillo, la polimerización de los sistemas de anillos de cinco y seis elementos, los cuales son termodinámicamente estables, sigue siendo problemática.

A. Ishigaki describe la copolimerización de tetrahidrofuranos sustituidos en posición 2 con algunos éteres cíclicos utilizando $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ como iniciador en Die Makromolekulare Chemie 1964, 79, p. 170. Se ha encontrado que el 2-metiltetrahidrofurano (MTHF), que era conocido que no homopolimerizaba, copolimeriza con monómeros tales como la epíclorohidrina y el 3,3-bis(clorometil)oxaciclobutano (BCMO). El informe destaca, en particular, la baja reactividad de los tetrahidrofuranos sustituidos en posición 2, que se ha encontrado que solo experimenta polimerización con comonómeros halogenados.

El documento de patente n.º US 4658065 A da a conocer un procedimiento para producir un poliéter poliol con un contenido de entre 0,5 % y 99,5 % en peso de grupos oxitetrametileno derivados del tetrahidrofurano mediante la copolimerización de tetrahidrofurano con un alcohol polihídrico que presenta dos o más grupos hidroxilo por molécula, utilizando un ácido heteropoliácido y/o su sal como catalizador, que permite la existencia de 0,1 a 15 moléculas de agua por heteropoli-anión en la fase catalítica.

El documento de patente n.º US 2012259090 A1 da a conocer un procedimiento para fabricar copoliéter glicol que presenta un peso molecular medio de entre aproximadamente 650 y aproximadamente 5.000 daltons, mediante la polimerización de tetrahidrofurano y por lo menos un óxido de alquileo en presencia de un catalizador ácido y por lo menos un compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivo.

El documento de patente n.º WO 2018029232 A1 da a conocer un método para añadir un compuesto (A) a un compuesto de partida con H funcional (BH) en presencia de un catalizador, en donde el compuesto (A) se selecciona de por lo menos un grupo que consiste en óxido de alquileo (A-1), lactona (A-2), lactida (A-3), acetal cíclico (A-4), lactama (A-5), anhídrido cíclico (A-6) y un compuesto heterocíclico que contiene oxígeno (A-7) diferente de (A-1), (A-2), (A-3), (A-4) y (A-6), y en donde el catalizador comprende un ácido de Brønsted n-prótico orgánico (C).

Sin embargo, se ha encontrado que los poliéter polioles producidos según los métodos conocidos todavía contienen altas cantidades de subproductos cíclicos, lo que perjudica el rendimiento de cualesquiera productos obtenidos a partir de los poliéter polioles.

A la luz de lo anterior, el objetivo de la presente invención es proporcionar un poliéter poliol que permita la producción de productos que muestren buenas propiedades mecánicas.

Se ha encontrado inesperadamente que los poliéter polioles que presentan una cantidad reducida de subproductos cíclicos dan lugar a productos mecánicamente estables, tales como adhesivos y sistemas de recubrimiento, y que la cantidad de subproductos cíclicos no deseados puede reducirse significativamente.

Un primer objetivo de la presente invención es, por lo tanto, un poliéter poliol obtenido mediante la copolimerización de un compuesto A que contiene por lo menos una fracción epóxido y un compuesto B capaz de experimentar una reacción de apertura de anillo, en donde el compuesto A y el compuesto B son diferentes entre sí y en donde la copolimerización se lleva a cabo en presencia de un ácido de Brønsted con un anión débilmente coordinante y no nucleofílico, en donde el compuesto B se selecciona de anillos heterocíclicos de cinco elementos y anillos heterocíclicos de seis elementos, y en donde el compuesto A presenta un peso molecular de entre 40 y 200 g/mol, caracterizado porque la diferencia entre el peso molecular medio en número M_n del poliéter poliol determinado mediante CPG y el peso molecular medio en número M_n del poliéter poliol determinado mediante valoración de grupos terminales es inferior a 50 %, respecto al peso molecular promedio en número M_n del poliéter poliol determinado mediante CPG.

Se ha encontrado inesperadamente que el poliéter poliol de la invención podía obtenerse con buenos rendimientos y con longitudes de cadena adecuadas para aplicaciones adhesivas.

Resulta preferente evitar la presencia de subproductos cíclicos, en particular oligómeros cíclicos, debido a su impacto negativo en el rendimiento mecánico del producto final, tal como un adhesivo, un sellador o un recubrimiento. Se ha encontrado inesperadamente que la formación de subproductos cíclicos era prácticamente inexistente durante la preparación del poliéter poliol de la invención. Como medida para la presencia de subproductos cíclicos no deseados, se utilizó la diferencia en el peso molecular medio en número M_n del poliéter poliol de la invención determinado mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) y el peso molecular medio en número M_n del poliéter poliol de la invención determinado mediante valoración de grupos terminales. Una diferencia significativa entre el peso molecular medio en número determinado mediante CPG y el peso molecular medio en número determinado mediante valoración de grupos terminales se interpretó que se debía a la presencia de subproductos cíclicos, los cuales no serían detectados por la valoración de grupos terminales, dando como resultado la mencionada diferencia de peso molecular. Por lo tanto, resulta preferente una realización de la presente invención en la que la diferencia entre el peso molecular medio en número M_n del poliéter poliol de la invención determinado mediante CPG y el peso molecular medio en número M_n del poliéter poliol de la invención determinado mediante valoración de grupos terminales sea inferior a 40 %, preferentemente inferior a 20 %, respecto al peso molecular medio en número M_n del poliéter poliol determinado mediante CPG.

En una realización preferente, el compuesto A es un compuesto epóxido de bajo peso molecular, en particular que presenta un peso molecular de entre 50 y 160 g/mol. En una realización especialmente preferente, el compuesto A se selecciona del grupo que consiste en óxido de etileno (OE), óxido de propileno (OP) y los compuestos mostrados en la figura 1.

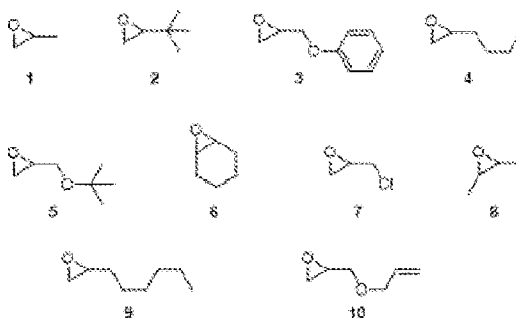


Figura 1

En una realización especialmente preferente, el compuesto A es óxido de propileno (OP).

Se ha encontrado inesperadamente que los sistemas de anillos que normalmente no experimentan copolimerización podían utilizarse como comonómeros en el poliéter poliol de la invención.

En una realización preferente, el compuesto B se selecciona del grupo que consiste en éteres cíclicos de cinco y seis elementos que pueden estar opcionalmente sustituidos. En una realización adicionalmente preferente, el compuesto B se selecciona del grupo que consiste en éteres cíclicos de cinco elementos sustituidos y éteres cíclicos de seis elementos sustituidos, en donde uno o más sustituyentes se seleccionan independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo y terc-butilo. En una realización especialmente preferente, el compuesto B es 2-metiltetrahidrofurano.

El ácido de Brønsted con un anión débilmente coordinante y no nucleofílico utilizado en la presente invención se selecciona preferentemente del grupo que consiste en $H_3PW_{12}O_{40}^* \times H_2O$ con $10 \leq x \leq 44$, preferentemente $15 \leq x \leq 30$, $H_3PbO_{12}O_{40}$, HBF_4 , CF_3COOH , CF_3SO_3H , ácido triflúorometano y $HSbF_6$.

En vista de la conciencia sobre los recursos limitados, la sostenibilidad y la sustitución de compuestos derivados del petróleo utilizados habitualmente por compuestos obtenidos de fuentes renovables, los denominados compuestos de base biológica (en inglés, "bio-based compounds") se han convertido en un objetivo prioritario. El poliéter poliol de la invención presenta la ventaja de que los monómeros utilizados en la copolimerización pueden obtenerse de fuentes renovables, tales como plantas, contribuyendo de esta manera al creciente sector de compuestos químicos respetuosos con los recursos. Por lo tanto, en una realización preferente de la invención, el compuesto A y/o el compuesto B se obtienen de fuentes renovables.

También se ha encontrado inesperadamente que la estructura de la cadena polimérica del poliéter poliol puede

diseñarse individualmente mediante la selección de la proporción adecuada de monómeros. De esta manera resulta posible obtener un poliéter poliol en el que las unidades monoméricas con apertura de anillo en la cadena presentan una alternancia perfecta, en donde las cadenas con terminación alqueno se forman solo en cantidades inferiores al límite de cuantificación. En una realización preferente, la proporción inicial de monómeros en peso de compuesto A a compuesto B es de entre 1:20 y 1:1,3, preferentemente de entre 1:5 y 1:1,5.

El peso molecular del poliéter poliol de la invención puede ajustarse según la aplicación específica. Sin embargo, especialmente en vista de su aplicación en adhesivos, resulta ventajoso que el peso molecular no supere un determinado límite. En una realización preferente de la presente invención, por lo tanto, el poliéter poliol presenta un peso molecular medio en número M_n de entre 500 y 5.000 g/mol, preferentemente de entre 700 y 3.000 g/mol, determinado mediante CPG.

También resulta deseable contar con una distribución estrecha del peso molecular. En una realización preferente, por lo tanto, el poliéter poliol de la invención presenta un índice de polidispersidad (IPD) de entre 1,1 y 5,0, preferentemente de entre 1,1 y 2,5, determinado mediante CPG. Dentro de la presente invención, el IPD se refiere a la proporción entre el peso molecular medio en peso y el peso molecular medio en número del poliéter poliol (M_w/M_n).

En una realización preferente, el poliéter poliol de la invención presenta un valor de hidroxilo (valor OH) de entre 10 y 200 mg de KOH/g, preferentemente de entre 50 y 150 mg de KOH/g, determinado de acuerdo con la norma DIN 53240.

Un objetivo adicional de la presente invención es un método para la producción de un poliéter poliol según la invención. El método comprende la polimerización del compuesto A y el compuesto B mediante la preparación de un reactor cargado con el compuesto B y la adición a continuación del compuesto A a lo largo de un período de tiempo t_A en presencia de un ácido de Brønsted con un anión débilmente coordinante y no nucleofílico, en donde el compuesto B se selecciona de anillos heterocíclicos de cinco elementos y anillos heterocíclicos de seis elementos, y en donde el compuesto A presenta un peso molecular de entre 40 y 200 g/mol, caracterizado porque la diferencia entre el peso molecular medio en número M_n del poliéter poliol determinado mediante CPG y el peso molecular medio en número M_n del poliéter poliol determinado mediante valoración de grupos terminales es inferior a 50 %. Se ha encontrado inesperadamente que la diferencia entre el peso molecular determinado mediante CPG y el peso molecular determinado mediante valoración de grupos terminales puede reducirse adicionalmente en el caso de que el compuesto A se añada gota a gota a lo largo de un determinado período de tiempo. El período de tiempo t_A varía dependiendo de la cantidad de compuesto A que se vaya a añadir y puede estar comprendido entre minutos y varias horas.

Se ha encontrado inesperadamente que la presencia de compuestos con grupos funcionales que muestran un comportamiento nucleofílico, tales como agua, alcoholes, aminas, tioles, etc., durante la polimerización también suprime la formación de oligómeros cíclicos. Estos compuestos pueden denominarse "iniciadores". Por lo tanto, la polimerización preferentemente se lleva a cabo en presencia de uno o más iniciadores. Sin embargo, se observó que el peso molecular del poliéter poliol era reducido con una cantidad excesiva de iniciador. En una realización preferente, por lo tanto, la cantidad de iniciador es de entre 1 y 15 % molar, preferentemente de entre 2 % y 10 % molar, con respecto al compuesto A.

El ácido de Brønsted con un anión débilmente coordinante y no nucleofílico se utiliza preferentemente en la reacción en una cantidad de entre 0,005 % y 10 % molar, preferentemente de entre 0,01 % y 1 % molar. El ácido de Brønsted con un anión débilmente coordinante y no nucleofílico se selecciona preferentemente del grupo que consiste en $H_3PW_{12}O_{40}^* \times H_2O$ con $10 \leq x \leq 44$, preferentemente $15 \leq x \leq 30$, $H_3PMO_{12}O_{40}$, HBF_4 , CF_3COOH , CF_3SO_3H , ácido triflimídico y $HSbF_6$.

El poliéter poliol de la invención puede funcionalizarse adicionalmente con una variedad de parejas de reacción diferentes, dando lugar a terminaciones acrilato, isocianato, epóxido, éter vinílico, tiol, amina, y similares. De esta manera, resulta especialmente adecuado para aplicaciones en los campos de los recubrimientos, adhesivos, sellantes y elastómeros (CASE, por sus siglas en inglés), en particular adhesivos. Un objeto adicional de la presente invención es, por lo tanto, una composición adhesiva que comprende el poliéter poliol de la invención. En una realización preferente, la composición adhesiva es una composición adhesiva de poliuretano o un adhesivo a base de silano.

También es un objetivo de la presente invención la utilización del poliéter poliol de la invención para la producción de adhesivos, preferentemente adhesivos de poliuretano y sistemas basados en silanos.

Ejemplos

Ejemplo A (referencia)

Se cargó un reactor con 2-metil THF y se agregó $BF_3 \cdot 2H_2O$. Se introdujo óxido de propileno gota a gota en la mezcla de reacción y el contenido resultante se dejó bajo agitación. A continuación, se añadió una solución acuosa de hidróxido sódico. La fase acuosa resultante se extrajo con un solvente orgánico. La fase orgánica obtenida se lavó y se secó. Después de la eliminación del solvente orgánico, se obtuvo el poliéter poliol.

Ejemplo B (según la invención)

Se cargó un reactor con 2-metil THF y se añadió ácido fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot 24H_2O$), seguido de la adición de un alcohol. Se introdujo óxido de propileno gota a gota en la mezcla de reacción y el contenido resultante se dejó bajo agitación. A continuación, se añadió una solución acuosa de hidróxido sódico. Cualquier exceso de 2-metil THF se evaporó bajo presión reducida. El poliéter poliol obtenido se disolvió en un solvente orgánico y se filtró a través de una almohadilla de sílice. Después de la eliminación de los compuestos volátiles en el filtrado, se obtuvo el poliéter poliol de la invención.

El peso molecular de los poliéter polioles obtenidos se determinó mediante CPG-APC y mediante valoración de grupos terminales. Se resumen los resultados en la Tabla 1.

Tabla 1

Poliéter poliol	Proporción molar MTHF/PO	OHZ en mg de KOH/g	PDI	Mn (CPG) en g/mol	Mn (OHZ) en g/mol	Desviación de Mn (OHZ) respecto a Mn (CPG) en %
n.º 1 obtenido mediante el Ejemplo A	52:48	35	2,3	1134	3206	183
n.º 2 obtenido mediante el Ejemplo B	37:63	64	2,1	1311	1753	34
n.º 3 obtenido mediante el Ejemplo B	35:65	94	2,0	1012	1194	18
n.º 4 obtenido mediante el Ejemplo B	37:63	70	1,7	1464	1603	10

El análisis por CPG de las muestras se llevó a cabo en un sistema Acquity Advanced Polymer Chromatography, disponible de Waters Corporation (EE. UU.), con detectores RI y PDA. Se utilizó THF a un caudal de 0,5 ml/minuto como eluyente, y se determinaron los pesos moleculares frente a un patrón de poliestireno (PPS) de entre 266 y 1.210.000 daltons. La evaluación de los valores de peso molecular medio se llevó a cabo utilizando una curva de calibración de 5.º orden ("Streifenmethode").

La valoración de los grupos terminales se llevó a cabo según el procedimiento estándar descrito en la norma DIN 53240, mediante la acetilación de los grupos hidroxilo libres de la muestra con anhídrido acético en un solvente de piridina. Tras completar la reacción, se añadió agua y el anhídrido acético no reaccionado remanente se convirtió en ácido acético, que se midió mediante valoración con hidróxido potásico.

El poliéter poliol de la invención se hizo reaccionar con un diisocianato (difetil-diisocianato de 4,4'-metileno) en una proporción de 2,2 (NCO/OH) a fin de obtener un adhesivo de poliuretano. Se moldearon películas (13 cm × 5 cm, con un grosor de 2 mm) y se almacenaron durante 7 días a 23 °C con 50 % de humedad relativa. Se aplicó el mismo procedimiento utilizando PPG 2000 y pTHF como poliéter polioles comparables, respectivamente. A continuación, se caracterizaron las películas obtenidas, mediante ensayos de esfuerzo-deformación. Se resumen los resultados en la Tabla 2. Se ha encontrado inesperadamente que el adhesivo basado en el poliéter poliol de la invención alcanza una mayor resistencia a la tracción que el PPG utilizado habitualmente (2,18 N/mm² frente a 1,54 N/mm²) al 50 % de elongación.

Tabla 2

Elongación [%]	referencia pTHF1000, resistencia a la tracción [N mm ⁻²]	poliéter poliol de la invención, resistencia a la tracción [N mm ⁻²]	referencia PPG200, resistencia a la tracción [N mm ⁻²]
50	5,00	2,18	1,54
100	5,80	2,49	1,87
200	6,00	2,81	2,30
300	8,20	3,00	2,75

El ensayo de esfuerzo-deformación se llevó a cabo utilizando un sistema de ensayos Z010 de Zwick-Roell, equipado con una cabeza de ensayo de 500 N. La velocidad de elongación de la muestra fue de 50 mm/min según la norma DIN 535049.

REIVINDICACIONES

1. Poliéter polioli obtenido mediante copolimerización de un compuesto A que contiene por lo menos un grupo epóxido y un compuesto B capaz de experimentar una reacción de apertura de anillo, en el que el compuesto A y el compuesto B son diferentes entre sí, y en el que la copolimerización se lleva a cabo en presencia de un ácido de Brønsted con un anión débilmente coordinante y no nucleofílico, en el que el compuesto B se selecciona de anillos heterocíclicos de cinco elementos y anillos heterocíclicos de seis elementos, y en el que el compuesto A presenta un peso molecular de entre 40 y 200 g/mol, caracterizado porque la diferencia entre el peso molecular medio en número (M_n) del poliéter polioli determinado mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) y el peso molecular medio en número (M_n) del poliéter polioli determinado mediante valoración de grupos terminales es inferior a 50 % respecto al peso molecular medio en número (M_n) del poliéter polioli determinado mediante CPG.
2. Poliéter polioli según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto B se selecciona de éteres cíclicos de cinco elementos y éteres cíclicos de seis elementos, sustituido opcionalmente.
3. Poliéter polioli según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto A presenta un peso molecular de entre 50 y 160 g/mol.
4. Poliéter polioli según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto A y/o el compuesto B se obtienen a partir de fuentes renovables.
5. Poliéter polioli según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la diferencia entre el peso molecular medio en número (M_n) del poliéter polioli de la invención determinado mediante CPG y el peso molecular medio en número (M_n) del poliéter polioli determinado mediante valoración de grupos terminales es inferior a 40 %, en particular inferior a 20 %, respecto al peso molecular medio en número (M_n) del poliéter polioli de la invención determinado mediante CPG.
6. Poliéter polioli según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ácido de Brønsted con un anión débilmente coordinante y no nucleofílico se selecciona del grupo que consiste en $H_3PW_{12}O_{40}^* \times H_2O$ con $10 \leq x \leq 44$, preferentemente $15 \leq x \leq 30$, $H_3PMO_{12}O_{40}$, HBF_4 , CF_3COOH , CF_3SO_3H , ácido triflimídico y $HSbF_6$.
7. Poliéter polioli según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el poliéter polioli presenta un peso molecular medio en número (M_n) de entre 500 y 5.000 g/mol, preferentemente de entre 700 y 3.000 g/mol, determinado mediante CPG.
8. Poliéter polioli según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el poliéter polioli presenta un valor de hidroxilo (valor de OH) de entre 10 y 200 mg de KOH/mol, preferentemente de entre 50 y 150 mg de KOH/mol, determinado según la norma DIN 53240.
9. Método para la producción de un poliéter polioli según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el método comprende la polimerización de compuesto A y compuesto B mediante la provisión de un reactor cargado con compuesto B, seguido de la adición de compuesto A a lo largo de un periodo de tiempo t_A en la presencia de un ácido de Brønsted con un anión débilmente coordinante y no nucleofílico; el compuesto B se selecciona de anillos heterocíclicos de cinco elementos y anillos heterocíclicos de seis elementos y porque el compuesto A presenta un peso molecular de entre 40 y 200 g/mol, caracterizado porque la diferencia entre el peso molecular medio en número (M_n) del poliéter polioli determinado mediante CPG y el peso molecular medio en número (M_n) del poliéter polioli determinado mediante valoración de grupos terminales es inferior a 50 %.
10. Método según la reivindicación 9, caracterizado porque la polimerización se lleva a cabo en la presencia de un iniciador nucleofílico.
11. Método según la reivindicación 10, caracterizado porque la cantidad de iniciador es de entre 1 % y 15 % molar, preferentemente de entre 2 % y 10 % molar, con respecto al compuesto A.
12. Composición adhesiva que comprende un poliéter polioli según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
13. Utilización de un poliéter polioli según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para la producción de adhesivos, preferentemente adhesivos de poliuretano y adhesivos a base de silano.