



No. 13-182506- -00006-0000

Fecha: 2015-11-18 14:59:58 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 329 CTOINFORMACION Folios: 28

Señores

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

E.S.D.

REF: EXPEDIENTE 13-182506

SOLICITANTE: Anhídridos y Derivados de Colombia S.A. -ANDERCOL

TITULO DE LA SOLICITUD: "Oligoésteres modificados y métodos de fabricación de dichos oligoésteres".

ASUNTO: Modificación al capítulo reivindicatorio

Con el fin de responder a las indicaciones dadas por el señor Examinador en la reunión sostenida el martes 6 de octubre de 2015 vía Skype, me permito presentar las siguientes modificaciones realizadas al capítulo reivindicatorio de la solicitud de patente arriba referida, por medio de lo cual se realizan los ajustes sugeridos.

1. Modificaciones al capítulo reivindicatorio

Inicialmente me permito manifestar que el solicitante ha decidido realizar las siguientes modificaciones, con el propósito de dar mayor claridad a las reivindicaciones:

- Las referencias de las reivindicaciones dependientes de la reivindicación 1 se corrigieron, pues antes aparecía un error de referencia, ahora aparece el número correctamente.
- Se quitaron los números entre paréntesis que hacían referencia a sustancias químicas, ahora solo aparece el nombre de las sustancias químicas.
- La nueva reivindicación 1 precisa el radical R_8 en donde se limitan los posibles grupos para dicho radical, a continuación copio el fragmento que describe este radical: " R_8 representa un grupo -OH o un grupo -COOH"

De conformidad con lo anterior, es claro que las modificaciones realizadas en el capítulo reivindicatorio de la presente invención de ninguna manera amplían el alcance de la solicitud presentada originalmente, cumpliendo por lo tanto a cabalidad con las disposiciones de patentabilidad establecidas en el artículo 34 de la Decisión 486.

2. Conclusión

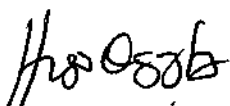
Teniendo en cuenta las modificaciones realizadas en el capítulo reivindicatorio de la solicitud de patente en cuestión, y de conformidad con los argumentos técnicos presentados para demostrar el carácter novedoso de dicho nuevo capítulo reivindicatorio, resulta claro que dicha invención es merecedora del privilegio de patente solicitado.

3. Anexos

Anexo al presente memorial me permito presentar:

- a. Copia del documento completo con el nuevo capítulo reivindicatorio, el cual está compuesto por 27 reivindicaciones y reemplaza al documento presentado originalmente.

En vista de lo anterior, ruego a usted proceder a estudiar nuevamente la solicitud a la luz de los argumentos presentados y conceder el privilegio de patente solicitado.



HUGO DANIEL GONZÁLEZ HERNÁNDEZ
Apoderado de Anhídridos y Derivados de Colombia S.A.
TP. 175846 CSJ
Dirección para notificaciones: Daniel.gonzalez@tecnnova.org

OLIGOESTERES MODIFICADOS Y MÉTODOS DE FABRICACIÓN DE DICHOS OLIGOÉSTERES

RESUMEN

- 5 La presente invención corresponde a un oligoéster modificado constituido por un oligoéster (1) que en una de sus terminaciones tiene un grupo que reacciona con alcoholes o ácidos orgánicos formando enlaces covalentes y en una o más de sus demás terminaciones tiene uno o más grupos acetales cíclicos (2). Adicionalmente, se proveen los procesos para la producción de dicho oligoéster modificado, así como el uso de los mismos en la fabricación de resinas de poliéster,
- 10 composiciones de recubrimiento y composite, al igual que el proceso de producción de dichas resinas. El campo de aplicación de la presente invención está relacionado con el sector químico, particularmente en lo que se refiere a oligoésteres modificados con grupos acetales cíclicos.

OLIGOESTERES MODIFICADOS Y MÉTODOS DE FABRICACIÓN DE DICHOS OLIGOESTERES

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

- 5 El campo de aplicación o sector tecnológico de la presente invención está relacionado con el sector químico, particularmente en lo que se refiere a oligoésteres modificados con grupos acetales cíclicos, útiles para la producción de resinas de poliéster, composiciones de recubrimiento y composite.

PROBLEMA TÉCNICO

- 10 Una de las características más importantes que debería tener una resina de poliéster es la baja emisión de contaminantes peligrosos del aire (HAPs) y/o compuestos orgánicos volátiles (VOCs) durante el curado o el secado de la resina, efecto que se encuentra asociado a la reducción del contenido de solvente de dilución requerido para lograr la viscosidad necesaria de la resina. Se considera que el contenido de solvente de la resina es bajo si su contenido es igual o inferior al
- 15 35% en peso. Se considera además que la viscosidad de la resina es baja si es igual o inferior a 0.5 Pa·s / 25°C. Para conseguir tal efecto se hace necesaria la obtención de polímeros de bajo peso molecular mediante la acción de cortadores de cadena, término que hace referencia a compuestos químicos capaces de detener el crecimiento de una macromolécula, en por lo menos uno de sus extremos. Una resina de poliéster se considera de bajo peso molecular cuando su peso molecular promedio en peso es igual o inferior a 2,000 Da. El cortador de cadena para las resinas de poliéster debe por tanto ser capaz de reaccionar con un único grupo hidroxilo o con un único grupo
- 20 carboxilo, localizado en uno de los extremos del polímero, impidiendo así que la cadena polimérica siga creciendo por dicho extremo.

- Como cortadores de cadena se pueden emplear alcoholes, ácidos monocarboxílicos u otros tipos de moléculas, siendo el más representativo el dicitopentadieno. Esta solución presenta algunas dificultades: en el caso de los alcoholes, si se emplean alcoholes de bajo peso molecular, se presenta un aumento en los tiempos de reacción y adicionalmente una baja eficiencia de incorporación del cortador de cadena, lo que significa un aumento importante de los costos de la resina. Si se emplean alcoholes de alto peso molecular, no hay aumento de tiempos de reacción y
- 25 las eficiencias de incorporación son altas, pero se afecta el desempeño mecánico de las resinas debido a un efecto plastificante causado por los alcoholes; además, los alcoholes de alto peso molecular promueven la inhibición al aire del curado de la resina.

- El dicitopentadieno (DCPD) ha sido la mejor alternativa de cortador de cadena encontrada hasta el momento, pues no afecta los tiempos de reacción, tiene buenas eficiencias de incorporación en la resina, y aunque afecta el desempeño mecánico de las resinas, su efecto es menor comparado con los alcoholes de alto peso molecular. Sin embargo, el dicitopentadieno es un compuesto que presenta altos riesgos para la salud humana y para el medio ambiente, especialmente durante el proceso de fabricación de la resina, debido a que es altamente inflamable (con una temperatura de chispa de 26.7°C), tóxico (con una dosis letal promedio LD50 oral en ratas de 353 mg/kg), de
- 35 olor penetrante (con un umbral de olor de 0.005 ppm) y molesto (con un umbral de irritación de 0.048 ppm). Adicionalmente el uso de altas cantidades de dicitopentadieno tiende a producir reacciones laterales durante el proceso, generando distribuciones muy amplias de pesos moleculares lo que finalmente aumenta la viscosidad de la resina y por ende la cantidad necesaria de solvente, causando un efecto contrario al que se busca lograr. En cuanto a las resinas de
- 40 poliéster que incorporan dicitopentadieno, se ha evidenciado también una baja resistencia química especialmente en ambientes corrosivos, así como un desempeño mecánico inferior al de las resinas convencionales que no emplean cortadores de cadena.

- El objetivo de la presente invención es proporcionar un cortador de cadena que no aumente los tiempos de proceso de las resinas de poliéster, que tenga altas eficiencias de incorporación, que
- 45 no afecte el desempeño mecánico de las resinas, que evite la inhibición del aire durante el curado,

y además que no genere riesgos sobre la salud humana ni sobre el medio ambiente, en particular durante la fabricación de la resina.

ESTADO DE LA TÉCNICA

- 5 Diferentes tipos de cortadores de cadena para resinas de poliéster han sido documentados con anterioridad. Una resina de poliéster es presentada en US6268464, con características de alto peso molecular (peso molecular promedio en peso entre 2000 y 6000 Da y el peso molecular promedio en número entre 700 y 2500, para el poliéster lineal insaturado de la invención), baja viscosidad (entre 0.1 y 1 Pa.s / 125 °C, preferiblemente entre 0.3 y 0.8 Pa.s / 125 °C) y alta
- 10 solubilidad en disolventes reactivos (entre 20 y 35% en peso), donde dicha resina es obtenida mediante la reacción entre ácido policarboxílico, con un diol y la acción de un monoalcohol como cortador de cadena. La producción de este tipo de resinas presenta una dificultad debido a que los alcoholes de bajo peso molecular presentan puntos de ebullición muy bajos en comparación al resto de los componentes, lo que reduce la eficiencia del cortador de cadena en la resina e
- 15 incrementa los tiempos de reacción, y por tanto los costos del proceso. Por otro lado los alcoholes de alto peso molecular presentan puntos de ebullición iguales o superiores a los demás componentes pero incorporan un efecto plastificante en el polímero que impacta negativamente su desempeño mecánico, adicionalmente dichas resinas son susceptibles a inhibición del aire durante el curado, proporcionando una superficie tactosa indeseable.
- 20 En US6794483 se presenta una resina con bajas emisiones de estireno (menor al 35% en peso) que disminuye la cantidad necesaria de alcohol haciendo el proceso más económico, esto se logra mediante la implementación de alcoholes monohídricos pequeños y dicitopentadieno (DCPD) como cortadores de cadena. La combinación de dichos cortadores de cadena mejora las propiedades mecánicas de la resina, sin embargo la incorporación de dicitopentadieno genera
- 25 riesgos para la salud y el medio ambiente, especialmente durante el proceso de fabricación de la resina, debido a que este es un compuesto altamente inflamable, tóxico, de olor penetrante y molesto, el cual presenta altos riesgos de contaminación. Los principales riesgos del dicitopentadieno han sido ampliamente documentados (NIOSH, 1995; UNEP OECD SIDS, 1998). Adicionalmente el dicitopentadieno tiende a producir reacciones laterales durante el proceso,
- 30 generando distribuciones de pesos moleculares muy amplias que finalmente aumenta la viscosidad de la resina y por ende la cantidad necesaria de solvente. En cuanto a las resinas de poliéster que incorporan dicitopentadieno, se ha evidenciado una baja resistencia química especialmente en ambientes corrosivos, así como un desempeño mecánico inferior a las resinas convencionales.
- 35 El uso de acetales como cortadores de cadena también ha sido documentado con anterioridad. Una resina de poliéster que permite ser curada con aire sin presentar inhibición es presentada en US3210441, la cual incorpora dentro de su proceso y estructura, acetales cíclicos monohidroxilados como cortadores de cadena, donde dicha resina es producida mediante la reacción de ácidos policarboxílicos y dioles. Este tipo de productos requiere la adición de
- 40 dicitopentadieno para disminuir la viscosidad de la resina, incorporando todos los problemas e inconvenientes anteriormente mencionados.

- En US3291860 se presenta un agente de curado que mejora la vida útil de las resinas de poliéster, el cual está constituido por un acetal cíclico que no cumple la función de cortador de cadena, con lo cual se generan polímeros de alto peso molecular con una elevada viscosidad resultante, los
- 45 cuales requieren una elevada cantidad de solvente reactivo para hacer funcional dicho producto. La principal desventaja de la incorporación de acetales cíclicos directamente en la resina de poliéster es que los ácidos carboxílicos empleados en la fabricación de la resina, catalizan una serie de reacciones laterales en el acetal que conducen a la formación de ramificaciones en el poliéster, las cuales aumentan la viscosidad de la resina, producen gelificación e incompatibilidad con
- 50 estireno.

En US6927275 se presenta un procedimiento para producir resinas de poliéster con buenas propiedades mecánicas constituidas por ácidos dicarboxílicos y dioles, algunos de los cuales cuentan con un esqueleto de acetal cíclico, solucionando las desventajas del uso de acetales cíclicos expuestas anteriormente. En este desarrollo los acetales cíclicos no se incorporan como cortadores de cadena, con lo cual se generan polímeros de alto peso molecular con una elevada viscosidad resultante, los cuales requieren una elevada cantidad de solvente reactivo para hacer funcional dicho producto.

DESCRIPCIÓN BREVE – SUMARIO DE LA CREACIÓN

La presente invención se refiere a un oligoéster modificado constituido por un oligoéster (1) que contiene un grupo que forma enlaces covalentes con grupos -OH o -COOH en una de sus terminaciones y que está enlazado en una o más de las terminaciones de su cadena con grupos acetales cíclicos (2).

En una modalidad de la invención, el oligoéster modificado se caracteriza porque dicho oligoéster (1) proviene de la

reacción de esterificación entre monómeros esterificables seleccionados del grupo que incluye polioles (3), poliácidos carboxílicos (4) e hidroxiácidos (5),

ó

depolimerización de poliésteres vírgenes o de desperdicio, incluyendo pero no limitando a los siguientes:

ácido poliglicólico, ácido poliláctico, policaprolactona, polietilén adipato, polietilén naftalato, polietilén tereftalato, polibutilén succinato, polibutilén tereftalato, politrimetilén tereftalato, polihidroxibutirato, polihidroxivalerato.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un proceso para la obtención del oligoéster modificado descrito previamente que incluye las etapas de:

(a) la síntesis de un oligoéster (1) mediante la depolimerización de poliésteres ó mediante la reacción entre monómeros esterificables seleccionados del grupo que incluye polioles (3), poliácidos carboxílicos (4) e hidroxiácidos (5),

(b) la reacción entre el oligoéster de la etapa (a) y un compuesto que contiene uno o más grupos acetales cíclicos y uno o más grupos alcohol.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a una composición química caracterizada porque contiene el oligoéster modificado descrito previamente y al menos un compuesto seleccionado del grupo formado por catalizadores (19), solventes (20) y aditivos (21).

Otro aspecto de la presente invención se refiere a una resina de poliéster que contiene un poliéster sintetizado con el oligoéster modificado descrito previamente.

En una modalidad de la invención, dicha resina de poliéster se caracteriza porque no contiene dicitopentadieno.

En otra modalidad de la invención, la resina de poliéster se caracteriza porque el contenido de estireno como solvente está entre 0% y 30% en peso.

En otra modalidad de la invención, la resina de poliéster se caracteriza por un contenido de compuestos clasificados como HAPs igual o inferior a 35% en peso.

En otra modalidad de la invención, la resina de poliéster se caracteriza por un contenido de compuestos clasificados como VOCs igual o inferior a 35% en peso.

- 5 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un proceso para la obtención de la resina de poliéster descrita previamente caracterizado porque comprende los siguientes pasos:

(a) la polimerización en presencia del oligoéster modificado descrito previamente, de dos o más monómeros seleccionados del grupo que comprende hidroxiácidos (5), polioles (3) poliácidos carboxílicos (4),

- 10 (b) adecuar el poliéster obtenido en la etapa (a).

Otro aspecto de la presente invención se refiere a una composición de recubrimiento caracterizada porque contiene la resina de poliéster descrita previamente como formador de película.

15

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un composite caracterizado porque contiene la resina de poliéster descrita previamente como matriz polimérica.

- 20 Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso del oligoéster modificado descrito previamente como cortador de cadena para la fabricación de resinas de poliéster.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

- 25 El oligoéster modificado de la presente invención proporciona un cortador de cadena para procesos de poliesterificación, que permite obtener polímeros de bajo peso molecular que requieren menor contenido de solventes para su dilución, sin aumentar los tiempos de proceso de las resinas de poliéster, presentando altas eficiencias de incorporación en la resina, evitando la inhibición del aire durante el curado, sin generar riesgos sobre la salud humana ni sobre el medio ambiente, especialmente durante la fabricación de la resina, y sin afectar significativamente la resistencia química y mecánica de la resina, como sucede con los cortadores de cadena empleados en el estado de la técnica.

- 35 Por oligoéster se entiende un oligómero cuyas unidades monoméricas están unidas mediante enlaces tipo éster.

Por oligómero se entiende aquellas estructuras moleculares compuestas por dos ó más unidades básicas ("unidades monoméricas"), sin superar las diez unidades.

- 40 Por poliesterificación se entiende el proceso de polimerización que involucra tanto reacciones de esterificación como reacciones de transesterificación.

Por polimerización se entiende el proceso mediante el cual se construyen macromoléculas de mayor grado de polimerización mediante la incorporación de unidades monoméricas adicionales.

45

Por macromolécula se entiende aquella estructura molecular compuesta por 2 ó más unidades monoméricas. Una macromolécula puede ser un oligómero o un polímero dependiendo del número de unidades monoméricas o grado de polimerización.

- 50 Por grado de polimerización se entiende el número de unidades monoméricas que constituyen una macromolécula.

Por esterificación se entiende el proceso mediante el cual reacciona un grupo carboxilo con un grupo hidroxilo, formando un enlace tipo éster.

Por transesterificación se entiende el proceso mediante el cual reacciona el grupo éster de una molécula con el grupo carboxilo o el grupo hidroxilo de otra, formando un nuevo enlace éster entre las dos moléculas. Como subproducto de la reacción, se libera una molécula conteniendo un grupo carboxilo o un grupo hidroxilo respectivamente, diferente a aquella que participó originalmente en la reacción.

El oligoéster de la presente invención, es un material que no es tóxico, no es inflamable, y no presenta otros efectos adversos sobre el medio ambiente y la salud humana.

Por tóxico se entiende aquellos compuestos químicos que presenten una dosis letal promedio (LD50) por vía oral en ratas inferior a 500 mg/kg.

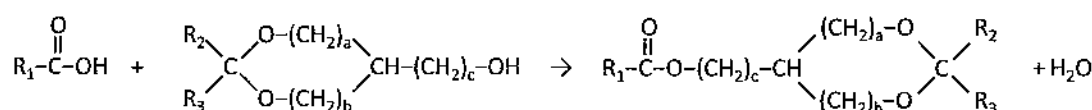
Por inflamable se refiere a compuestos químicos que presenten una temperatura de chispa o "flash point" inferior a los 37.8°C (100°F).

El oligoéster que la presente invención propone, consiste en un oligoéster que contiene grupos acetales cíclicos enlazados covalentemente a una o más de las terminaciones de la cadena.

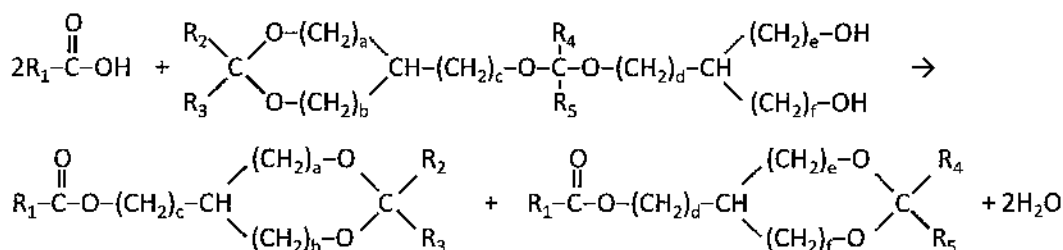
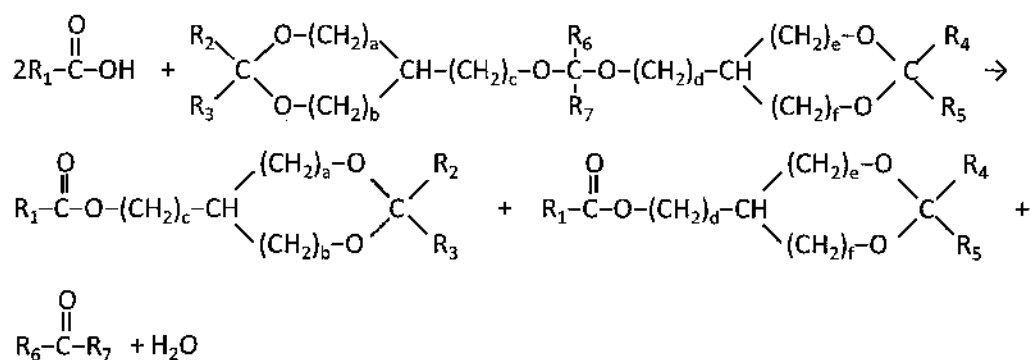
Por grupo acetal cíclico se entiende una parte de una molécula que está constituida por un anillo o ciclo, el cual se caracteriza por contener uno o más enlaces tipo acetal (-O-C-O-).

La modificación de oligoésteres mediante grupos acetales cíclicos se realiza mediante la reacción de uno de los extremos del oligoéster con un compuesto fuente de grupos acetales cíclicos.

Algunos ejemplos no limitantes de estas reacciones de modificación incluyen:



30



35

donde R_1 representa el oligoéster en crecimiento, $R_2 - R_7$ representan grupos orgánicos en general (incluyendo hidrógenos), y a, b, c, d, e, f representan números enteros positivos (mayores o iguales a cero).

- 5 Por oligoéster en crecimiento se entiende aquel que en uno de sus extremos o terminaciones tiene un grupo reactivo que permite la formación de enlaces covalentes con los alcoholes, ácidos y ésteres durante un proceso de poliesterificación. Entre los grupos reactivos que se encuentran en una de las terminaciones de un oligoéster en crecimiento incluyen pero no se limitan a $-OH$ y $-COOH$.

10

El oligoéster modificado de la presente invención es obtenido a partir de un oligoéster que puede o no tener modificaciones en sus extremos, donde uno de sus extremos contiene un grupo reactivo capaz de formar enlaces covalentes con grupos alcohol o ácido orgánico, donde dicho grupo es seleccionado del conjunto que incluye alcoholes, ácidos monocarboxílicos, aldehídos, cetonas, aminas, haluros de acilo, ácidos inorgánicos e hidróxidos.

15

Por alcohol se entiende aquella molécula que contiene solamente un grupo hidroxilo en su estructura, y no contienen ningún grupo ácido o anhídrido carboxílico.

20

Ejemplos de alcoholes incluyen pero no se limitan a 2-etil hexanol, 2-hidroxi-1,4-benzoquinona, 2-hidroxi-1,4-naftoquinona, 2-metilaminoethanol, 3-hidroxi-1,2-naftoquinona, 4-hidroxibenzofenona, 4-hidroximetil-1,3-dioxolano, 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona, 4-(hidroximetil) piridina, 5-hidroxi-1,3-dioxano, 5-hidroxi-1,4-naftoquinona, 5-(hidroximetil)-2-furaldehído, alcohol alílico, alcohol amílico, alcohol bencílico, alcohol cetílico, alcohol estearílico, alcohol láurico, butanol, ciclohexanol, decanol, etanol, etanolamina, eugenol, fenol, geraniol, isopropanol, isopropilidén glicerol, mentol, metanol, nonanol, octanol, propanol, tridecanol, undecanol, vainillina.

25

Por ácido monocarboxílico se entiende aquella molécula que contiene solamente un grupo ácido carboxílico en su estructura, y no contienen ningún grupo hidroxilo.

30

Ejemplos de ácidos monocarboxílicos incluyen pero no se limitan a ácido acético, ácido benzoico, ácido butírico, ácido cáprico, ácido caprílico, ácido caproico, ácido cloroacético, ácido esteárico, ácido fórmico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido pirúvico, ácido propiónico, ácido valérico.

35

Por aldehído se entiende aquella molécula que contiene uno o más grupos aldehído, pero no contiene grupos hidroxilo ni grupos ácido o anhídrido carboxílico en su estructura.

40

Ejemplos de aldehídos incluyen pero no se limitan a acetaldehído, benzaldehído, butiraldehído, cinamaldehído, formaldehído, ftalaldehído, furfural, glioxal, glutaraldehído, propionaldehído, retinaldehído, succinaldehído, tolualdehído, valeraldehído.

Por cetona se entiende aquella molécula que contiene uno o más grupos cetona, pero no contiene grupos hidroxilo ni grupos ácido o anhídrido carboxílico en su estructura.

45

Ejemplos de cetonas incluyen pero no se limitan a acetona, acetofenona, benzofenona, ciclohexanona, ciclopropanona, isoforona, metiletil cetona, metilisobutil cetona, metil vinil cetona.

Por amina se entiende aquella molécula que contiene uno o más grupos amino, pero no contiene grupos hidroxilo ni grupos ácido o anhídrido carboxílico en su estructura.

50

Ejemplos de aminas incluyen pero no se limitan a 2-aminopentano, 2-propilamina, 4-metilanilina, amoníaco, anilina, aziridina, difenilamina, dimetilamina, hidrazina, metilamina, piperidina, propilamina, trifenilamina, trimetilamina.

Por haluro de acilo se entiende aquella molécula que contiene uno o más grupos haluro de acilo, pero no contiene grupos hidroxilo ni grupos ácido o anhídrido carboxílico en su estructura.

- 5 Ejemplos de haluros de acilo incluyen pero no se limitan a acetil bromuro, acetil cloruro, acetil yoduro, acrilil cloruro, adipil cloruro, benzoil cloruro, carbonildicloruro, cloroacetil cloruro, fluoroacetil cloruro, formil fluoruro, metacrilil cloruro, metoxibenzoil cloruro, oxalil cloruro, oxalil fluoruro.

- 10 Por ácido inorgánico se entiende aquella molécula que contiene uno o más grupos ácidos inorgánicos o minerales, pero no contiene grupos hidroxilo ni grupos ácido o anhídrido carboxílico en su estructura.

- 15 Ejemplos de ácidos inorgánicos incluyen pero no se limitan a ácido bórico, ácido bromhídrico, ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico, ácido fosfórico, ácido metanosulfónico, ácido nítrico, ácido p-toluénsulfónico, ácido perclórico, ácido sulfúrico.

Por hidróxido se entiende aquella molécula que contiene uno o más grupos hidróxido inorgánico, pero no contiene grupos hidroxilo ni grupos ácido o anhídrido carboxílico en su estructura.

- 20 Ejemplos de hidróxidos incluyen pero no se limitan a hidróxido de aluminio, hidróxido de bario, hidróxido de calcio, hidróxido de litio, hidróxido de magnesio, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio.

- 25 El oligoéster de la presente invención puede ser obtenido mediante la polimerización de monómeros esterificables, o mediante la depolimerización de poliésteres.

Por monómeros esterificables se entienden aquellas moléculas básicas capaces de reaccionar en 2 ó más de sus extremos formando enlaces tipo éster. Ejemplos no limitantes de monómeros esterificables incluyen los polioles, los poliacidos carboxílicos y los hidroxiacidos.

- 30 Por poliol se entiende aquella molécula con dos ó más grupos hidroxilo en su estructura. Los polioles también pueden ser referidos como alcoholes polihídricos. Cuando la molécula posee dos grupos hidroxilos, se suele denominar diol o glicol. Cuando la molécula posee tres grupos hidroxilo, se suele denominar triol.

- 40 Ejemplos de polioles incluyen pero no se limitan a 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,2,3-propanotriol, 1,2,3-benzenotriol, 1,2,3,4-tetraol, 1,2,3,4,5-pentol, 1,2,3,4,5,6-hexol, 1,2,4-benzenotriol, 1,2,6-hexanotriol, 1,3-propanodiol, 1,3,5-benzenotriol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexano dimetanol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-dianhidrosorbitol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 2-amino-2-hidroximetil-propano-1,3-diol, 2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2,2-di-1,3-propanodiol, 2-(2-hidroxi-1-metiletoxi) propanol, 2-(2-hidroxi-propoxi) propanol, 2-[2-(2-hidroxietoxi)etoxi] etanol, 2,2-bis(4-hidroxifenil) butano, 2,2-bis(4-hidroxifenil) propano, 2,2'-(oxi bis(etilenoxi) di-etanol, 2,3,4,5,6-pentahidroxihexanal, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-(hidroximetil)-2-metilpropano-1,3-diol, 2-(hidroximetil)-2-etilpropano-1,3-diol, 2-(hidroxietoxi) etanol, 2-etil-1,4-butanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,4-butanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-heptanodiol, (3S)-2-(1,2-dihidroxietil) tetrahidrofurano-3,4-diol, 4-(hidroximetil) fenol, 4-oxa-2,6-heptanodiol, 4-O- α -glucopiranosil-D-sorbitol, 9-ácido octadecenoico-12-hidroxi-1,1',1''-(1,2,3-propanotriil) éster, bis(4-hidroxifenil) metano, tris (2-hidroxietil) amina, α -D-glucopiranosil.

Por poliácido carboxílico se entiende aquella molécula con dos ó más grupos ácido carboxílico, o uno ó más grupos anhídrido carboxílico en su estructura. Las moléculas con dos grupos carboxílicos, o un grupo anhídrido carboxílico se suele llamar diácido o ácido dibásico.

- 5 Ejemplos de poliácidos carboxílicos incluyen pero no se limitan a ácido 1,1-ciclobutil dicarboxílico, ácido 1,2-ciclohexil dicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexil dicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexil dicarboxílico, ácido aconítico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido citracónico, ácido dihidromucónico, ácido dodecanodioico, ácido ftálico, ácido glutacónico, ácido glutárico, ácido isoftálico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido malónico, ácido melítico, ácido mesacónico, ácido metilciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido 2-metilglutárico, ácido mucónico, ácido oxálico, ácido pimélico, ácido piromelítico, ácido propano-1,2,3-tricarboxílico, ácido sebáico, ácido subérico, ácido succínico, ácido tereftálico, ácido traumático, ácido trimelítico, ácido trimésico, ácido undecanodioico, anhídrido 1,2-ciclohexil dicarboxílico, anhídrido ftálico, anhídrido maleico, anhídrido metilciclohexano-1,2-dicarboxílico, anhídrido succínico, dianhídrido naftalentetracarboxílico.
- 10
- 15

Por hidroxiaácido se entiende aquella molécula que contiene en su estructura uno ó más grupos hidroxilo y uno ó más grupos ácido carboxílico.

- 20 Ejemplos de hidroxiaácidos incluyen pero no se limitan a ácido 3-hidroxibenzoico, ácido 3-hidroxipropanoico, ácido 4-hidroxibenzoico, ácido 4-(hidroximetil) benzoico, ácido 6-hidroxipalmitico, ácido 16-hidroxipalmitico, ácido 18-hidroxiesteárico, ácido aldárico, ácido cítrico, ácido glicérico, ácido glicólico, ácido isocítrico, ácido láctico, ácido málico, ácido mandélico, ácido salicílico, ácido tartárico, ácido β -hidroxibutírico, ácido β -hidroxibutírico.

25

Por depolimerización se entiende el proceso mediante el cual se descomponen macromoléculas, dando como resultado la formación de estructuras moleculares de menor tamaño (unidades monoméricas o macromoléculas de menor grado de polimerización).

- 30 Por polímero se entiende aquella estructura molecular compuesta por más de diez unidades monoméricas.

Por poliéster se entiende un polímero cuyas unidades monoméricas están unidas mediante enlaces tipo éster.

35

Ejemplos de poliésteres incluyen pero no se limitan a ácido poliglicólico, ácido poliláctico, policaprolactona, polietilén adipato, polietilén naftalato, polietilén tereftalato, polibutilén succinato, polibutilén tereftalato, politrimetilén tereftalato, polihidroxibutirato, polihidroxiadipato.

40

Los poliésteres empleados para obtener los oligoésteres mediante la técnica de depolimerización pueden ser poliésteres vírgenes o poliésteres de desperdicio.

Por poliéster virgen se entiende aquel poliéster que no ha tenido ninguna aplicación después de haber sido fabricado.

45

Por poliéster de desperdicio se entiende aquel poliéster que ya ha finalizado su ciclo de vida en una aplicación anterior.

- 50 Los grupos acetales cíclicos empleados para modificar el oligoéster de la presente invención pueden provenir de acetales cíclicos monohidroxilados, provenientes preferiblemente de la reacción de un triol (preferiblemente glicerol) y un aldehído o cetona, o pueden provenir también de oligoacetales.



Por acetal cíclico monohidroxilado se entiende aquella molécula que contiene en su estructura un grupo acetal cíclico y un grupo hidroxilo. También se le conoce como acetal cíclico monohídrico.

Ejemplos de acetales cíclicos monohidroxilados incluyen pero no se limitan a 2,2-dimetil-4-hidroxi-1,3-dioxolano, 2,2-dimetil-4-hidroxi-1,3-dioxolano, 2,2-dimetil-5-hidroxi-1,3-dioxolano, 2-(4-metilfenil)-4-hidroxi-1,3-dioxolano, 2-(4-metilfenil)-4-hidroxi-1,3-dioxolano, 2-(4-metilfenil)-5-hidroxi-1,3-dioxolano, 2-(4-metilfenil)-5-hidroxi-1,3-dioxolano, 2-etil-4-hidroxi-1,3-dioxolano, 2-etil-4-hidroxi-1,3-dioxolano, 2-etil-4-hidroxi-1,3-benzodioxol, 2-etil-5-hidroxi-1,3-benzodioxol, 2-etil-5-hidroxi-1,3-dioxolano, 2-etil-5-hidroxi-1,3-dioxolano, 2-fenil-4-hidroxi-1,3-dioxolano, 2-fenil-4-hidroxi-1,3-dioxolano, 2-fenil-5-hidroxi-1,3-benzodioxol, 2-fenil-5-hidroxi-1,3-dioxolano, 2-fenil-5-hidroxi-1,3-dioxolano, 2-(furan-2-il)-4-hidroxi-1,3-dioxolano, 2-(furan-2-il)-4-hidroxi-1,3-dioxolano, 2-(furan-2-il)-5-hidroxi-1,3-dioxolano, 2-(furan-2-il)-5-hidroxi-1,3-dioxolano, 2-metil-4-hidroxi-1,3-dioxolano, 2-metil-4-hidroxi-1,3-dioxolano, 2-metil-4-hidroxi-1,3-benzodioxol, 2-metil-5-hidroxi-1,3-benzodioxol, 2-metil-5-hidroxi-1,3-dioxolano, 2-metil-5-hidroxi-1,3-dioxolano, 2-propil-4-hidroxi-1,3-dioxolano, 2-propil-4-hidroxi-1,3-dioxolano, 2-propil-5-hidroxi-1,3-benzodioxol, 2-propil-5-hidroxi-1,3-dioxolano, 2-propil-5-hidroxi-1,3-dioxolano, 4-(1,3-dioxan-2-il)-2-metoxifenol, 4-(1,3-dioxan-2-il)-2-metoxifenol, 4-(1,3-dioxan-2-il)-2-metoxifenol, 4-hidroxi-1,3-dioxolano, 4-hidroxi-1,3-dioxolano, 4-hidroxi-1,3-benzodioxol, 5-hidroxi-1,3-benzodioxol, 5-hidroxi-1,3-dioxolano, 5-hidroxi-1,3-dioxolano.

Por glicerol se entienden todas las composiciones que contienen mayoritariamente 1,2,3-propanotriol, que incluyen pero no se limitan a glicerina grado USP, glicerina grado técnico, glicerina cruda subproducto del proceso de fabricación de jabones y glicerina cruda subproducto del proceso de producción de biodiesel.

Por oligoacetal se entiende aquel oligómero conformado por dos o más compuestos hidroxilados, pueden ser monohidroxilados o polihidroxilados, unidos mediante enlaces tipo acetal. Los oligoacetales pueden ser obtenidos pero sin limitarse, mediante la reacción de uno o más polioles con uno o más aldehídos y/o una o más cetonas.

Los compuestos empleados como fuente de grupos acetales cíclicos en la presente invención son aquellos derivados preferiblemente de uno o más trioles con uno o más aldehídos y/o una o más cetonas. Entre los trioles empleados para la obtención de compuestos fuente de grupos acetales cíclicos, se prefiere el glicerol, el cual cuando es derivado de triglicéridos de origen natural, contribuye con el carácter renovable del oligoéster modificado de la presente invención. En la obtención de los compuestos fuente de grupos acetales cíclicos, se emplea usualmente una relación entre equivalentes hidroxilo y equivalentes carbonilo entre 1 y 5, preferiblemente entre 2 y 4, y más preferiblemente entre 2.5 y 3.5.

Los oligoésteres modificados con acetales cíclicos de la presente invención pueden ser usados para obtener una composición química que contiene el oligoéster modificado y uno o más componentes seleccionados del grupo formado por catalizadores, solventes y aditivos.

Por catalizador se entiende todo aquel compuesto usado como materia prima en cualquier proporción en una reacción con el fin de aumentar la velocidad de la reacción.

Ejemplos de catalizadores incluyen pero no se limitan a ácidos o anhídridos inorgánicos, ácidos o anhídridos orgánicos, ácidos organometálicos, carboxilatos metálicos, carboxilatos organometálicos, enzimas, hidróxidos metálicos, óxidos metálicos, óxidos organometálicos, resinas de intercambio iónico, zeolitas.

Por solvente se entiende aquel fluido capaz de diluir, disolver o dispersar, uno o más compuestos o productos de interés.

Ejemplos de solventes incluyen pero no se limitan a agua, alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos halogenados, polioles o mezclas de ellos.

5

Por aditivo se entiende todo aquel compuesto usado como materia prima en una proporción igual o inferior al 2% en peso de la composición final, con el fin de modificar las propiedades o funcionalidades de dicha composición. Los aditivos pueden incluir sin limitarse a antiespumantes, agentes de liberación de aire, agentes tixotrópicos, blanqueadores, biocidas, compatibilizantes, dispersantes, estabilizantes, humectantes, inhibidores, pigmentos y colorantes, promotores y copromotores, rellenos, retardantes de llama, supresores, surfactantes.

10

Los oligoésteres que pueden ser modificados con grupos acetales cíclicos, según la presente invención, se pueden obtener mediante dos procesos principales: esterificación o transesterificación.

15

El proceso de esterificación para la obtención del oligoéster modificado de la presente invención comprende las etapas de (a) carga de las materias primas, (b) adecuación de las condiciones de proceso y (c) esterificación. Las materias primas empleadas en este proceso pueden ser polioles, poliácidos carboxílicos, hidroxiácidos, acetales cíclicos monohidroxilados, oligoacetales, catalizadores, solventes y aditivos.

20

Por materias primas se entiende aquellos compuestos y materiales empleados en un proceso para obtener un producto.

25

Por condiciones de proceso se entiende el estado de un sistema requerido para llevar a cabo una etapa del proceso, y caracterizado en este caso por la presión y la temperatura.

En el proceso de esterificación, los oligoésteres se obtienen a partir de las reacciones de esterificación de monómeros poliol con poliácidos carboxílicos, y/o mediante la reacción de esterificación de monómeros hidroxiácidos. Adicionalmente, los oligoésteres pueden estar modificados en uno de sus extremos por una molécula capaz de reaccionar con grupos hidroxilo o con grupos carboxilo, tales como alcoholes, ácidos monocarboxílicos, aldehídos, cetonas, aminas, haluros de acilo, ácidos inorgánicos, e hidróxidos.

35

En la obtención de oligoésteres mediante el proceso de esterificación se emplea usualmente una relación de equivalentes hidroxilos a equivalentes carboxilos entre 1.1 y 1.5, preferiblemente entre 1.12 y 1.25, y más preferiblemente entre 1.2 y 1.25. Para llevar a cabo esta reacción de esterificación se emplea usualmente una temperatura de reacción entre 50°C y 350°C, preferiblemente entre 100°C y 300°C, y más preferiblemente entre 150°C y 250°C. Se emplea además una presión de reacción usualmente entre 10 kPa y 2 MPa, preferiblemente entre 20 kPa y 1 MPa, y más preferiblemente entre 50 kPa y 0.5 MPa. Como catalizadores de la reacción de esterificación pueden emplearse ácidos o anhídridos orgánicos o inorgánicos, ácidos organometálicos, carboxilatos metálicos, carboxilatos organometálicos, hidróxidos metálicos, lipasas, óxidos organometálicos, resinas de intercambio iónico ácidas o básicas, zeolitas ácidas o básicas, entre otros. Se emplean como catalizadores preferiblemente compuestos ácidos inorgánicos, ácidos organometálicos, resinas de intercambio iónico ácidas o zeolitas ácidas. Más preferiblemente se emplean como catalizadores ácidos inorgánicos y ácidos organometálicos. La cantidad de catalizador de esterificación empleada es usualmente inferior al 2% en peso del total de los reactivos, preferiblemente inferior al 0.5% en peso del total de los reactivos, y más preferiblemente entre el 0.01% y el 0.1% en peso del total de los reactivos. La reacción de esterificación se avanza hasta alcanzar un grado de polimerización preferiblemente entre 2 y 10. Adicionalmente, en el proceso de esterificación se puede incluir una etapa de purificación del oligoéster.

40

45

50

- Ejemplos no limitantes de catalizadores de esterificación incluyen 2-etil hexiltitanato, ácido butilestanoico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido metanosulfónico, ácido perclórico, ácido p-toluénsulfónico, ácido sulfúrico, butilisopropiltitanato, diacetato de dibutilestaño, dihidróxido de butilcloroestaño, dilaurato de dibutilestaño, lipasa de *Aspergillus niger*, lipasa A de *Candida antarctica*, lipasa B de *Candida antarctica*, lipasa de *Rhizopus arrhizus*, óxido dibutilestañoso, óxido dioctilestañoso, óxido monobutilestañoso, resinas de poliestireno modificadas con grupos sulfato o sulfonato, tetrabutilestaño, tetrabutiltitanato, tetraisopropiltitanato, tri-2-etilhexanoato de butilestaño.
- Por purificación se entiende el conjunto de procedimientos y operaciones realizados en un proceso con el fin de aumentar la pureza o la concentración de un compuesto o producto. La purificación puede referirse sin limitarse a una o más de las siguientes operaciones: absorción, cristalización, desorción, destilación, evaporación, extracción, filtración, secado.
- En el Ejemplo 1 se presenta la síntesis de oligoésteres modificados con acetales cíclicos empleando el proceso de la esterificación a partir de monómeros esterificables tipo poliol y anhídrido carboxílico. Como fuente de acetales cíclicos se emplea un acetal cíclico monohidroxilado.
- El proceso de transesterificación para la obtención del oligoéster modificado de la presente invención comprende las etapas de (a) carga de las materias primas, (b) adecuación de las condiciones de proceso y (c) transesterificación. Las materias primas empleadas en este proceso pueden ser poliésteres, acetales cíclicos monohidroxilados, oligoacetales, polioles, catalizadores, solventes y aditivos.
- En el proceso de transesterificación, los oligoésteres se obtienen a partir de reacciones de sustitución entre compuestos de bajo peso molecular que contienen grupos hidroxilo o grupos carboxilo, y poliésteres. Preferiblemente, se emplean compuestos de bajo peso molecular que contienen grupos hidroxilo y que además contienen grupos acetales cíclicos en su estructura. Estas reacciones de sustitución con compuestos de bajo peso molecular conducen a la reducción del grado de polimerización de las cadenas poliméricas. Los poliésteres empleados pueden ser poliésteres de desperdicio, lo que contribuye a aumentar el contenido de material reciclado en el oligoéster.
- En la obtención de oligoésteres mediante el proceso de transesterificación se emplea usualmente una relación de equivalentes hidroxilos a equivalentes monoéster del poliéster usualmente entre 0.5 y 3, preferiblemente entre 0.75 y 2.5, y más preferiblemente entre 1 y 2. Para llevar a cabo esta reacción de transesterificación se emplea usualmente una temperatura de reacción entre 50°C y 350°C, preferiblemente entre 100°C y 300°C, y más preferiblemente entre 150°C y 250°C. Se emplea además una presión de reacción usualmente entre 10 kPa y 2 MPa, preferiblemente entre 20 kPa y 1 MPa, y más preferiblemente entre 50 kPa y 0.5 MPa. Como catalizadores de la reacción de transesterificación pueden emplearse ácidos o anhídridos orgánicos o inorgánicos, ácidos organometálicos, carboxilatos metálicos, carboxilatos organometálicos, hidróxidos metálicos, lipasas, óxidos organometálicos, entre otros. Se emplean como catalizadores preferiblemente compuestos ácidos inorgánicos, ácidos organometálicos o carboxilatos metálicos. La cantidad de catalizador de esterificación empleada es usualmente inferior al 2% en peso del total de los reactivos, preferiblemente inferior al 0.5% en peso del total de los reactivos, y más preferiblemente entre el 0.01% y el 0.1% en peso del total de los reactivos. La reacción de transesterificación se avanza hasta alcanzar un grado de polimerización preferiblemente entre 2 y 10. Adicionalmente, en el proceso de transesterificación se puede incluir una etapa de purificación del oligoéster modificado.

Ejemplos no limitantes de catalizadores de transesterificación incluyen 2-etil hexiltitanato, acetato de estaño, acetato de magnesio, acetato de manganeso, acetato de zinc, ácido butilestanoico,

ácido fosfórico, ácido metanosulfónico, ácido p-toluénsulfónico, ácido sulfúrico, borohidruro de estaño, borohidruro de potasio, borohidruro de sodio, borohidruro de titanio, butilisopropiltitanato, carbonato de litio, carbonato de magnesio, carbonato de sodio, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, glicóxido de antimonio, hidróxido de magnesio, lipasa de *Aspergillus niger*, lipasa A de *Candida antarctica*, lipasa B de *Candida antarctica*, lipasa de *Rhizopus arrhizus*, óxido de estaño, óxido de magnesio, óxido dibutilestañoso, óxido dioctilestañoso, óxido monobutilestañoso, tetraisopropiltitanato, tetrabutiltitanato, trióxido de antimonio, tetrabutyl estaño.

En los Ejemplos 2 al 5 se presentan oligoésteres modificados con acetales cíclicos obtenidos mediante el proceso de transesterificación. En los Ejemplos 2 y 4 se emplea poliéster de desperdicio, en el Ejemplo 3 se emplea poliéster virgen y en el Ejemplo 5 se emplea una mezcla de poliéster virgen con poliéster de desperdicio. En el Ejemplo 2 se emplean oligoacetales como fuentes de acetales cíclicos, en tanto que en los Ejemplos 3 al 5 se emplean acetales cíclicos monohidroxilados como fuentes de acetales cíclicos.

Los oligoésteres modificados con acetales cíclicos de la presente invención son especialmente útiles como cortadores de cadena en la síntesis de resinas de poliéster, permitiendo que las resinas sean de baja viscosidad empleando un bajo contenido de solventes, de tal manera se puedan emplear para la fabricación de materiales poliméricos de menor emisión de compuestos orgánicos volátiles (VOCs) o contaminantes peligrosos del aire (HAPs), y de menor olor.

Por cortador de cadena se entiende aquel compuesto químico capaz de detener el crecimiento de una macromolécula, en por lo menos uno de sus extremos.

Por resina de poliéster se entiende una composición de poliéster con solvente, la cual puede pertenecer pero no limitarse a uno de los siguientes grupos: Resinas alquídicas, resinas de poliéster insaturado y resinas de poliéster saturado.

Por baja viscosidad se entiende una viscosidad de la resina de poliéster igual o inferior a 0.5 Pa·s / 25°C.

Por bajo contenido de solventes se entiende un contenido igual o inferior a 35% en peso de compuestos empleados como solventes.

Por HAP o HAPs se entiende aquellos compuestos que se clasifican como Contaminantes Peligrosos del Aire según la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA) del Gobierno de los Estados Unidos. La sección 112 de la Ley de Aire Limpio presenta una lista de compuestos químicos considerados como HAPs, entre los que se incluyen monómeros tales como: Ácido acrílico, etil acrilato, etilén glicol, anhídrido maleico, metil metacrilato, anhídrido ftálico, estireno, que podrían emplearse en la fabricación de resinas de poliéster, y particularmente, de resinas de poliéster insaturado.

Por bajo contenido de HAPs se entiende un contenido igual o inferior a 35% en peso de compuestos clasificados como HAPs.

Por VOC o VOCs se entiende aquellos compuestos que se clasifican como Compuestos Orgánicos Volátiles según la Agencia de Protección del Medio Ambiente (EPA) del Gobierno de los Estados Unidos, y que se caracterizan por ser compuestos orgánicos que participan en reacciones fotoquímicas en la atmósfera, exceptuando aquellos que la EPA considere que tienen un efecto despreciable.

Por bajo contenido de VOCs se entiende un contenido igual o inferior a 35% en peso de compuestos clasificados como VOCs.



Dentro de las ventajas de las resinas de poliéster que se producen empleando los oligoésteres modificados con acetales cíclicos de esta invención, están:

- 5 - que en su proceso de fabricación no se emplean como cortadores de cadena compuestos tóxicos, ni inflamables, ni peligrosos para la salud humana y el medio ambiente, en comparación con las resinas de poliéster producidas empleando cortadores de cadena del estado de la técnica,
- 10 - que cuando en la obtención de los oligoésteres modificados de la presente invención se emplean poliésteres de desperdicio y glicerol derivado de triglicéridos de origen natural, se logra un mayor contenido de material renovable en su composición.
- 15 - ofrecen una mayor retardancia a la llama que cuando se emplean cortadores de cadena de naturaleza inflamable, como es el caso especialmente del dicitopentadieno.
- 20 - gracias a la presencia de los grupos acetales cíclicos, se reduce el efecto de inhibición del oxígeno durante el curado de la resina, logrando así un mejor curado de las superficies expuestas al aire.
- 20 - debido a la presencia de los grupos acetales cíclicos se logra una mayor compatibilidad con los aditivos empleados como agentes tixotrópicos, lo que significa una reducción de hasta 50% en la cantidad de aditivo requerido para lograr un mismo índice de tixotropía.

25 Por índice de tixotropía se entiende la relación entre la viscosidad dinámica o de aplicación de la resina y la viscosidad en reposo de la resina.

- otra ventaja de estas resinas, es que cuando son pre-aceleradas mediante la incorporación de aditivos de curado, la viscosidad de las resinas no cambia significativamente durante tiempos de almacenamiento que pueden llegar hasta los 2 años.

30 Los aditivos de curado incluyen pero no se limitan a carboxilatos de metales de transición, tales como cobalto y circonio, y aminas.

- 35 - otra ventaja de estas resinas, es que presentan una mayor resistencia química y mayor resistencia mecánica comparadas con otras resinas fabricadas empleando cortadores de cadena del estado de la técnica, especialmente con dicitopentadieno.

40 Por resistencia química se entiende la capacidad de la resina de conservar sus propiedades mecánicas cuando es expuesta al contacto directo con sustancias químicas tales como ácidos fuertes, bases fuertes o agua.

Por resistencia mecánica se entiende la presión que soporta una pieza de material sometida a un esfuerzo, bien sea de tensión o de flexión, antes de fracturarse.

- 45 - otra ventaja de estas resinas, con respecto a otras resinas de poliéster insaturado, es que después de ser curadas presentan menor cantidad de solvente reactivo residual.

Por solvente reactivo se entiende aquellos compuestos que hacen parte de los reactivos de una reacción, pero que también son capaces de diluir o disolver los productos de interés.

50 Ejemplos de solventes reactivos incluyen pero no se limitan a 2-hidroxietil acrilato, 2-hidroxietil metacrilato, 2-hidroxipropil acrilato, 2-etilhexil acrilato, acetoacetoxietil metacrilato, ácido acrílico, ácido metacrílico, butanodiol dimetacrilato, butil acrilato, dialilftalato, dietilenglicol dimetacrilato, divinil benceno, estireno, etil acrilato, etilenglicol



dimetacrilato, metil metacrilato, para-tert-butil estireno, propilenglicol dimetacrilato, trietilenglicol dimetacrilato, trimetilolpropano trimetacrilato, vinil acetato, vinil tolueno, α -metil estireno.

- 5 El proceso para la obtención de resinas de poliéster empleando los oligoésteres modificados con acetales cíclicos de la presente invención, comprende la reacción de poliesterificación, en presencia de dichos oligoésteres, entre polioles, ácidos policarboxílicos saturados o insaturados, hidroxiaácidos y otros compuestos para la formación del poliéster como lípidos, catalizadores, solventes y aditivos. Posterior a la etapa de poliesterificación, se lleva a cabo una etapa de
10 adecuación de la resina la cual consiste en disolver el polímero obtenido en un solvente adecuado, y además, agregar las materias primas adicionales requeridas para alcanzar las propiedades fisicoquímicas y de desempeño deseadas para el producto final.

- 15 Por lípido se entiende aquellos compuestos orgánicos hidrofóbicos que se encuentran de manera natural en organismos vivos.

- Ejemplos de lípidos incluyen pero no se limitan a aceite de algas, aceite de algodón, aceite de coco, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de higuera, aceite de jatropha, aceite de linaza, aceite de maíz, aceite de maní, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de palmiste, aceite de
20 pescado, aceite de soya, aceite de Tung.

- En el proceso de síntesis de resinas de poliéster empleando los oligoésteres modificados de la presente invención, se emplea usualmente una relación de equivalentes hidroxilos a equivalentes carboxilos entre 0.5 y 1.5, preferiblemente entre 0.8 y 1.2, y más preferiblemente entre 0.9 y 1.1.
25 Para llevar a cabo esta reacción de poliesterificación se emplea usualmente una temperatura de reacción entre 50°C y 350°C, preferiblemente entre 100°C y 300°C, y más preferiblemente entre 150°C y 250°C. Se emplea además una presión de reacción usualmente entre 10 kPa y 2 MPa, preferiblemente entre 20 kPa y 1 MPa, y más preferiblemente entre 50 kPa y 0.5 MPa. Como catalizadores de la reacción de poliesterificación pueden emplearse ácidos o anhídridos orgánicos
30 o inorgánicos, ácidos organometálicos, carboxilatos metálicos, carboxilatos organometálicos, hidróxidos metálicos, lipasas, óxidos organometálicos, resinas de intercambio iónico ácidas o básicas, zeolitas ácidas o básicas, entre otros. Se emplean como catalizadores preferiblemente compuestos ácidos inorgánicos, ácidos organometálicos, resinas de intercambio iónico ácidas o zeolitas ácidas. Más preferiblemente se emplean como catalizadores ácidos inorgánicos y ácidos
35 organometálicos. La cantidad de catalizador de poliesterificación empleada es usualmente inferior al 2% en peso del total de los reactivos, preferiblemente inferior al 0.5% en peso del total de los reactivos, y más preferiblemente inferior al 0.1% en peso del total de los reactivos. La reacción de poliesterificación se avanza hasta alcanzar usualmente un valor ácido entre 0 y 80 mg KOH/g resina, preferiblemente un valor ácido entre 10 y 60 mg KOH/g muestra y más preferiblemente
40 entre 20 y 40 mg KOH/g muestra. Adicionalmente, en el proceso de poliesterificación se puede incluir una etapa de purificación de la resina de poliéster.

- Por valor ácido se entiende el contenido de ácidos carboxílicos libres presentes en una resina de poliéster. Se expresa en términos de los miligramos de hidróxido de potasio que se requieren para
45 neutralizar 1 gramo de resina.

- En el Ejemplo 6 se presenta una resina de poliéster insaturado obtenida empleando los oligoésteres modificados con acetales cíclicos de la presente invención. En este Ejemplo se emplean los oligoésteres modificados del Ejemplo 5 para obtener una resina de muy baja
50 viscosidad (inferior a 0.2 Pa·s / 25°C) y con un bajo contenido de estireno (inferior a 35% en peso).

Las resinas de poliéster fabricadas empleando los oligoésteres modificados de la presente invención, pueden ser usadas para obtener composiciones de materiales poliméricos tales como recubrimientos y composites, que ofrezcan un bajo contenido de solventes y una baja emisión de



los mismos, a la vez que se asegura un desempeño adecuado. En el caso de los recubrimientos, las resinas de poliéster de la presente invención son empleadas como formador de película. En el caso de los composites, las resinas de poliéster de la presente invención son diluidas en solventes reactivos y son empleadas como matriz polimérica del composite.

5

Por recubrimiento se entiende aquella composición que es depositada sobre la superficie de un objeto, y que es usada para mejorar algunas propiedades de dicha superficie tales como aspecto, propiedades ópticas, resistencia mecánica, resistencia química, resistencia a la corrosión, durabilidad, entre otras.

10

Por composite se entiende aquel material heterogéneo compuesto por 2 ó más materiales distintos, cuyas propiedades obtenidas son diferentes a las de los materiales individuales. Por lo general los composites están conformados por una matriz y un agente reforzante.

15

Por formador de película se entiende aquel material que después de aplicado sobre la superficie de un objeto es capaz de formar una película uniforme sobre dicha superficie.

Por matriz polimérica se entiende uno de los componentes de un composite, el cual consiste en un material constituido por polímeros que sirve como base o matriz para el composite.

20

Una ventaja de los composites que se producen empleando las resinas de poliéster insaturado fabricadas con los oligoésteres modificados con acetales cíclicos de esta invención, con respecto a los composites obtenidos a partir de otros tipos de resinas de poliéster insaturado, es que gracias a presencia de los grupos acetales durante la preparación del composite se logra una mayor humectación de las fibras de refuerzo con la resina de poliéster.

25

Ejemplos de fibras de refuerzo incluyen pero no se limitan a fibras de carbono, fibras naturales y fibras de vidrio.

30

Otra ventaja de estos composites es que presentan una menor migración de solvente reactivo residual a través de la superficie de los mismos, con respecto a otros composites.

Otra ventaja de estos composites es que presentan un mayor esfuerzo de ruptura tanto a tensión como a flexión que puede llegar a ser hasta un 10% superior con respecto a otros composites.

35

Otra ventaja de estos composites es que presentan una mayor deformación máxima antes de ruptura, que puede llegar a ser hasta un 100% superior con respecto a otros composites.

40

Otra ventaja de estos composites es que gracias a su mayor esfuerzo de ruptura y mayor deformación máxima, presentan una mayor resistencia al impacto con respecto a otros composites.

45

En el Ejemplo 7 se presenta un composite elaborado a partir de resina de poliéster insaturado fabricada con los oligoésteres modificados con acetales cíclicos de la presente invención, y fibra de vidrio. Para ello se empleó la resina de poliéster insaturado del Ejemplo 6. El composite obtenido presentó una dureza de 35 unidades en escala Barcol, después de 24 horas de su fabricación. Luego de post-curar a 80°C durante 3 horas, se alcanzó una dureza de 50 unidades en escala Barcol.

50



EJEMPLOS

EJEMPLO 1

- 5 En un recipiente de vidrio con agitación mecánica, equipado con termómetro y controlador de temperatura, entrada de nitrógeno, columna de reflujo, condensador, trampa de agua y calentado mediante manta de calentamiento, se cargaron 1,2-propanodiol, anhídrido ftálico, glicerol formal (mezcla 60% en peso de 5-hidroxi-1,3-dioxano y 40% en peso de 4-hidroximetil-1,3-dioxolano) y óxido dibutilestañoso como catalizador de acuerdo con las cantidades presentadas en la tabla 1.

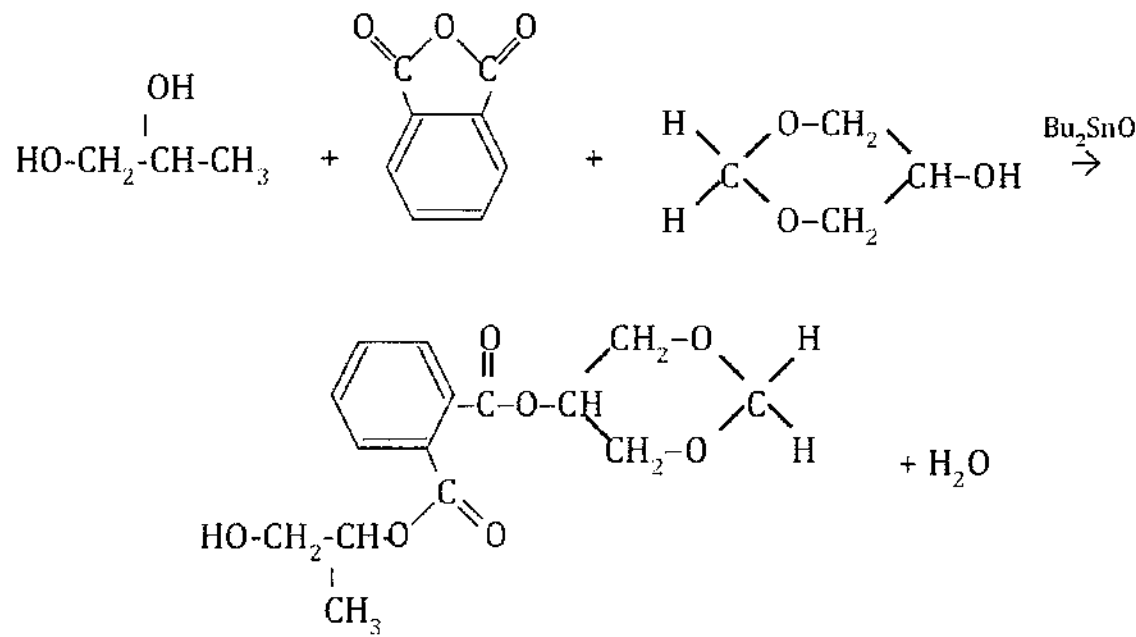
10

Tabla 1 – Oligoésteres modificados con acetal cíclico monohidroxilado por el proceso de esterificación

Material	Cantidad
1,2-propanodiol	8 moles
Anhídrido ftálico	8 moles
Glicerol formal	8 moles
Óxido dibutil estañoso	0.002 moles
Agua teórica	8 moles

- 15 La mezcla se calentó para 230°C a una presión de 85 kPa, con retiro y condensación permanente de vapores. Se suspende el calentamiento cuando se logra retirar mínimo el 90% del agua teórica según la tabla 1, lo que equivale a un grado de polimerización promedio de 2.9. Los oligoésteres obtenidos presentan un punto de fusión cercano a los 105°C. Una de las reacciones que ocurren durante este proceso, y que conduce a la formación de oligoésteres modificados con acetales cíclicos es la siguiente:

20



25

30

EJEMPLO 2

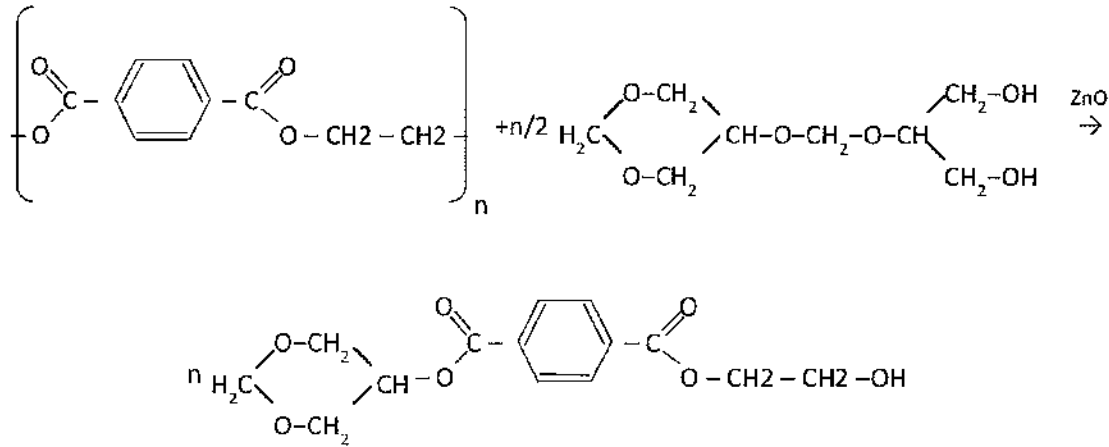
5

En un recipiente de vidrio con agitación mecánica, equipado con termómetro y controlador de temperatura, entrada de nitrógeno, columna de reflujo, condensador, trampa de agua, y calentado mediante manta de calentamiento, se cargaron polietilén tereftalato (PET) de desperdicio, oligoacetal obtenido a partir de la reacción de glicerol con formaldehído en

10

proporción molar 1:1, y catalizador acetato de zinc de acuerdo con las cantidades presentadas en la tabla 2. La mezcla se calentó para 220°C a una presión de 85 kPa. Se suspende el calentamiento después de 300 minutos, lográndose una viscosidad final de 26.9 Pa·s a 25°C. Una de las reacciones que ocurren durante este proceso, y que conduce a la formación de oligoésteres modificados con acetales cíclicos es la siguiente:

15



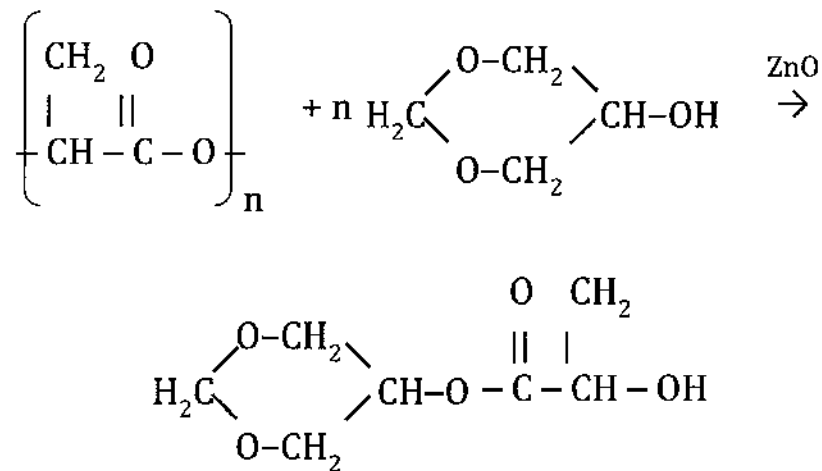
20

Tabla 2 – Oligoésteres modificados con oligoacetal por el proceso de transesterificación empleando poliéster de desperdicio

Material	Cantidad
PET	5 moles (como etilén tereftalato)
Oligoacetal	5 moles (como glicerol formal)
Acetato de Zinc	0.011 moles

EJEMPLO 3

- 5 En un recipiente de vidrio con agitación mecánica, equipado con termómetro y controlador de temperatura, entrada de nitrógeno, columna de reflujo, condensador, trampa de agua y calentado mediante manta de calentamiento, se cargaron políácido láctico (PLA) virgen, glicerol formal y catalizador acetato de zinc de acuerdo con las cantidades presentadas en la tabla 3. La mezcla se calentó para 210°C a una presión de 0.84 atm. Se suspende el calentamiento después de 370 minutos, lográndose una viscosidad final de 46 mPa·s a 25°C. Una de las reacciones que ocurren durante este proceso, y que conduce a la formación de oligoésteres modificados con acetales cíclicos es la siguiente:
- 10

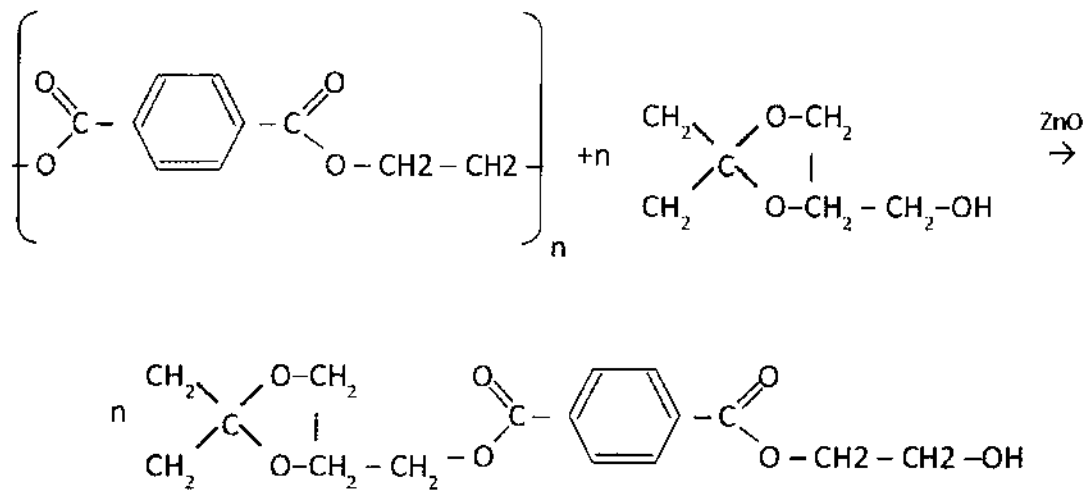


15 **Tabla 3 – Oligoésteres modificados con acetal cíclico monohidroxiado por el proceso de transesterificación con poliéster virgen**

Material	Cantidad
PLA	3.75 moles (como lactida)
Glicerol formal	15 moles
Acetato de zinc	0.013moles

EJEMPLO 4

En un recipiente de vidrio con agitación mecánica, equipado con termómetro y controlador de temperatura, entrada de nitrógeno, columna de reflujo, condensador, trampa de agua y calentado mediante manta de calentamiento, se cargaron polietilén tereftalato (PET) de desperdicio, 2,2-dimetil-4-hidroximetil-1,3-dioxolano (solketal) y catalizador acetato de zinc de acuerdo con las cantidades presentadas en la tabla 4. La mezcla se calentó para 220°C a una presión de 85 kPa. Se suspende el calentamiento después de 370 minutos, lográndose una viscosidad final de 1.5 Pa-s a 25°C. Una de las reacciones que ocurren durante este proceso, y que conduce a la formación de oligoésteres modificados con acetales cíclicos es la siguiente:



15

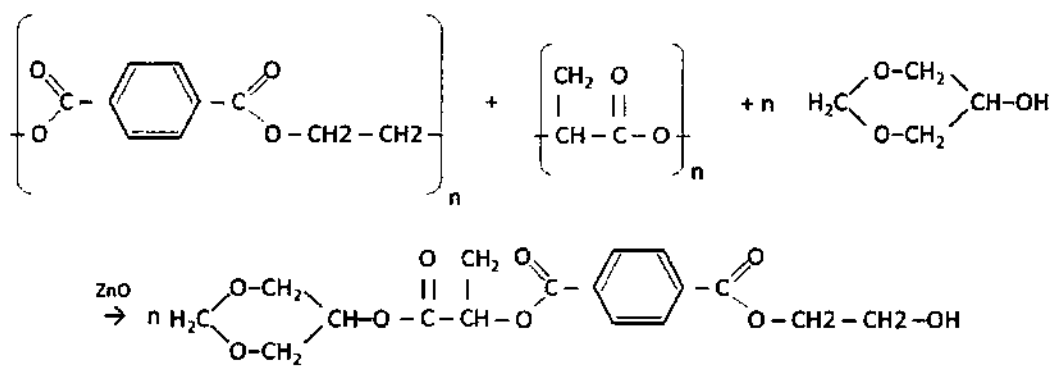
Tabla 4 – Oligoésteres modificados con acetal cíclico monohidroxilado por el proceso de transesterificación con poliéster de desperdicio

Material	Cantidad
PET	4.5 moles (como etilén tereftalato)
Solketal	9 moles
Acetato de zinc	0.013moles

20

EJEMPLO 5

- En un recipiente de vidrio con agitación mecánica, equipado con termómetro y controlador de temperatura, entrada de nitrógeno, columna de reflujo, condensador, trampa de agua y calentado mediante manta de calentamiento, se cargaron polietiléntereftalato (PET) de desperdicio, poliácido láctico (PLA) virgen, glicerol formal y catalizador acetato de zinc de acuerdo con las cantidades presentadas en la tabla 5. La mezcla se calentó para 200°C a una presión de 85 kPa. Se suspende el calentamiento después de 250 minutos, lográndose una viscosidad final de 0.54 Pa·s a 25°C. Una de las reacciones que ocurren durante este proceso, y que conduce a la formación de oligoésteres modificados con acetales cíclicos es la siguiente:



15

Tabla 5 – Oligoésteres modificados con acetal cíclico monohidroxilado por el proceso de transesterificación con mezcla de poliéster virgen y poliéster de desperdicio

Material	Cantidad
PET	0.55 moles (como etilén tereftalato)
PLA	0.73 moles (como lactida)
Glicerol formal	3.18 moles
Acetato de zinc	0.001moles

20

EJEMPLO 6

- En un recipiente de vidrio con agitación mecánica, equipado con termómetro y controlador de temperatura, entrada de nitrógeno, columna de reflujo, condensador, trampa de agua y calentado mediante manta de calentamiento, se cargaron los oligoésteres modificados del Ejemplo 5, anhídrido maleico y anhídrido ftálico de acuerdo con las cantidades presentadas en la tabla 6. La mezcla se calentó para 215°C a una presión de 85 kPa, con retiro y condensación permanente de vapores. Se suspende el calentamiento cuando se alcanza un valor ácido inferior a 35 mg KOH/g resina. Se enfría para 170°C y se carga hidroquinona según la tabla 6. Se continúa enfriando para 130°C y se adiciona una mezcla de estireno, toluhidroquinona y parabenzoquinona en las cantidades correspondientes a las presentadas en la tabla 6.

La viscosidad final de la resina es de 125 mPa·s, para un contenido de estireno del 33.3% en peso.

15 **Tabla 6 – Resina de poliéster fabricada a partir de oligoésteres modificados con acetales cíclicos del Ejemplo 5**

Material	Cantidad
Ejemplo 5	542 gramos
Anhídrido maleico	120 gramos
Anhídrido ftálico	18 gramos
Hidroquinona	0.09 gramos
Estireno	334 gramos
Toluhidroquinona	0.37 gramos
Parabenzoquinona	0.02 gramos

EJEMPLO 7

Se aplica cera carnauba sobre un molde de vidrio. Se recortan dos cuadrados de lámina de fibra de vidrio de 450 g/m² de densidad con un peso de 45 gramos cada uno. Se pesan 210 gramos de resina de poliéster del Ejemplo 6, y se le adicionan 4.2 gramos de metil etil cetona peróxido al 9% de oxígeno activo. Se humecta el molde hasta cubrirlo completamente con resina catalizada, se coloca uno de los cuadrados de fibra de vidrio y con la ayuda de un rodillo metálico y una brocha se incorpora la resina a la fibra. Cuando esta capa de fibra está totalmente humectada con la resina, se coloca la segunda capa y se adiciona el resto de la resina catalizada, ejerciendo presión con el rodillo para distribuir la resina de forma homogénea sobre la fibra.

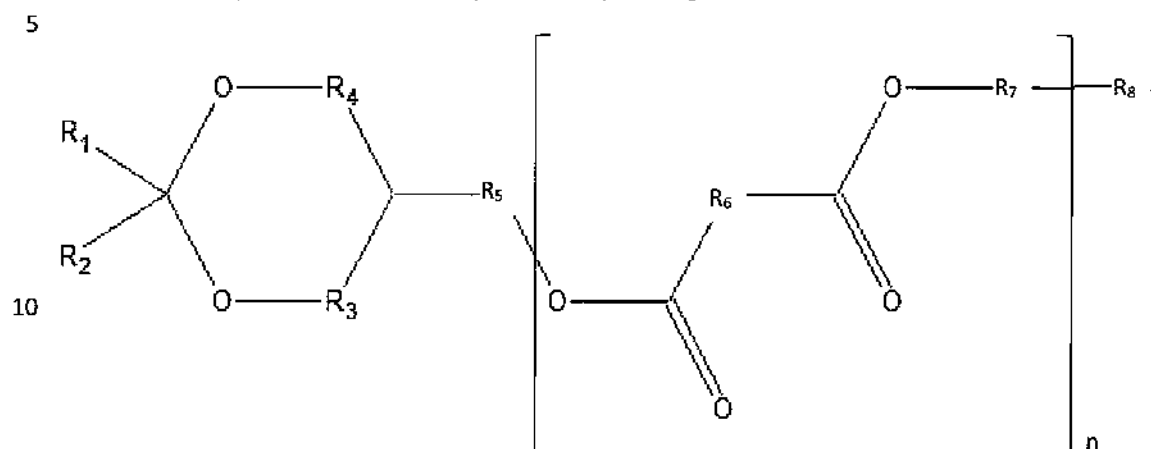
El composite así obtenido se deja curar a temperatura ambiente por 24 horas y transcurrido este tiempo se procede a retirarlo del molde y a pulir los extremos. Luego el material es post-curado en una estufa a 80°C durante 3 horas, para lograr un máximo desarrollo de propiedades mecánicas. Se prepararon 5 probetas según la norma ASTM D638 y se evaluaron las propiedades mecánicas del composite sometido a tracción. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla 7.

Tabla 7 – Propiedades mecánicas del composite obtenido empleando resina de poliéster del Ejemplo 6 fabricada a partir de oligoésteres modificados con acetales cíclicos del Ejemplo 5

Propiedad	Resultado
Dureza antes de post-curar	35 Barcol
Dureza después de post-curar	50 Barcol
Módulo de Young (tracción)	5.85 GPa
Deformación a máxima carga (tracción)	2.14%
Esfuerzo máximo (tracción)	97.35 MPa

REIVINDICACIONES

1. Un oligoéster modificado representado por la siguiente fórmula:



donde:

15 R_1 y R_2 representan grupos $(CH_2)_a-H$, donde "a" representa valores enteros que pueden estar entre 0 y 5,

R_3 , R_4 y R_5 representan grupos $(CH_2)_a$, donde "a" representa valores enteros que pueden estar entre 1 y 5,

20 R_6 y R_7 puede representar grupos hidrocarburo alifáticos saturados $(CH_2)_a$, donde "a" representa valores enteros que pueden estar entre 1 y 8, grupos hidrocarburo alifáticos insaturados (p.ej. $-CH=CH-$), grupos hidrocarburo aromáticos (p.ej. $-C_6H_4-$), poliéteres alifáticos,

R_8 representa un grupo $-OH$ o un grupo $-COOH$.

"n" es un numero entero positivo mayor o igual a 1 y menor o igual a 10.

25 2. Oligoéster modificado según la reivindicación 1, caracterizado porque el oligoéster proviene de:

30 a) reacción de esterificación entre monómeros esterificables seleccionados del grupo que incluye polioles, poliácidos carboxílicos e hidroxiaácidos,

ó

b) depolimerización de poliésteres vírgenes o de desperdicio, incluyendo pero no limitando a los siguientes:

35 ácido poliglicólico, ácido poliláctico, policaprolactona, polietilén adipato, polietilén naftalato, polietilén tereftalato, polibutilén succinato, polibutilén tereftalato, politrimetilén tereftalato, polihidroxibutirato, polihidroxivalerato.

40 3. Oligoéster modificado según la reivindicación 1, caracterizado porque los grupos acetales cíclicos pueden provenir de oligoacetales o de acetales cíclicos monohidroxilados.

45 4. Oligoéster modificado según la reivindicación 3, caracterizado porque los oligoacetales provienen preferiblemente de la reacción entre un triol con un aldehído o cetona.

5. Oligoéster modificado según la reivindicación **3**, caracterizado porque los acetales cíclicos monohidroxilados provienen preferiblemente de la reacción entre un triol con un aldehído o una cetona.
- 5 6. Oligoéster modificado según las reivindicaciones **3** o **5**, caracterizado porque los acetales cíclicos monohidroxilados provienen preferiblemente de la reacción entre glicerol con un aldehído o una cetona.
- 10 7. Proceso para la obtención del oligoéster modificado de la reivindicación **1** que incluye las etapas de:
- (a) depolimerización de poliésteres ó polimerización entre monómeros esterificables seleccionados del grupo que incluye polioles, poliacidos carboxílicos e hidroxiácidos para obtener un oligoéster,
- 15 (b) hacer reaccionar el oligoéster de la etapa (a) y un compuesto que contiene uno o más grupos acetales cíclicos y uno o más grupos alcohol.
- 20 8. Proceso para la obtención del oligoéster modificado, según la reivindicación **7**, caracterizado porque el compuesto que contiene grupos acetales y grupos hidroxilo de la etapa (b), puede ser seleccionado del grupo que comprende acetales cíclicos monohidroxilados y oligoacetales.
- 25 9. Proceso para la obtención del oligoéster modificado, según la reivindicación **7**, la temperatura de reacción debe estar preferiblemente entre 100-300°C y la presión preferiblemente entre 20 kPa y 2 MPa.
- 30 10. Proceso para la obtención del oligoéster modificado, según la reivindicación **7**, caracterizado porque el grado de polimerización está entre 2 y 10 preferiblemente
11. Proceso para la obtención del oligoéster modificado, según la reivindicación **7**, caracterizado porque incluye una etapa de purificación del oligoéster modificado que resulta de la etapa (b).
- 35 12. Composición química caracterizada porque contiene el oligoéster modificado de la reivindicación **1** y un compuesto seleccionado del grupo formado por catalizadores, solventes y aditivos.
- 40 13. Resina de poliéster que contiene un poliéster sintetizado con el oligoéster modificado de la reivindicación **1**.
14. Resina de poliéster según la reivindicación **13**, caracterizada porque contiene uno o más solventes y aditivos.
- 45 15. Resina de poliéster, de la reivindicación **13**, caracterizada porque no contiene dicitopentadieno.
16. Resina de poliéster, según la reivindicación **13**, caracterizada porque presenta un contenido de solventes menor al 35% en peso.
- 50 17. Resina de poliéster según la reivindicación **16**, caracterizada porque el contenido de estireno como solvente está entre 0% y 30% en peso.
18. Resina de poliéster, según la reivindicación **16** o **17**, caracterizada por un contenido de compuestos clasificados como HAPs igual o inferior a 35% en peso.
- 55



19. Resina de poliéster, según la reivindicación **16 o 17**, caracterizada por un contenido de compuestos clasificados como VOCs igual o inferior a 35% en peso.
- 5 20. Proceso para la obtención de la resina de poliéster de la reivindicación **14** caracterizado porque comprende los siguientes pasos:
- (a) la polimerización en presencia del oligoéster modificado de la reivindicación **1**, de dos o más monómeros seleccionados del grupo que comprende hidroxiácidos, polioles
- 10 poliácidos carboxílicos,
- (b) disolver el poliéster obtenido en la etapa (a)
21. Proceso para la obtención de la resina de poliéster, según la reivindicación **20**, caracterizado porque la etapa de polimerización (a) se realiza en presencia de lípidos,
- 15 catalizadores, solventes y aditivos.
22. Proceso para la obtención de la resina de poliéster, según la reivindicación **20**, caracterizado porque en la reacción de la etapa (a) la temperatura está entre 100-300°C preferiblemente y la presión entre 20 kPa y 2 MPa preferiblemente.
- 20 23. Proceso para la obtención de la resina de poliéster, según la reivindicación **20**, caracterizado porque en la etapa de polimerización (a) se pueden efectuar procesos de esterificación, transesterificación o ambos.
24. Proceso para la obtención de la resina de poliéster, según la reivindicación **20**, caracterizado porque en la reacción se alcanza un valor ácido final preferiblemente entre 10 y 60 mg KOH/g resina.
- 25 25. Proceso para la obtención de la resina de poliéster, según la reivindicación **20**, caracterizado se lleva a cabo una etapa de purificación de la resina obtenida.
- 30 26. Composición de recubrimiento caracterizada porque contiene la resina de poliéster de la reivindicación **14** como formador de película.
27. Composite caracterizado porque contiene la resina de poliéster de la reivindicación **14** como matriz polimérica.
- 35

