



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 086**

51 Int. Cl.:
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02791754 .1**
96 Fecha de presentación : **02.12.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1458780**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.09.2004**

54 Título: **Prepolímeros que contienen NCO pobres en monómeros a base de isoforondiisocianato.**

30 Prioridad: **14.12.2001 DE 101 61 386**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.05.2011

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Hofacker, Steffen;**
Gertzmann, Rolf;
Fleck, Olaf;
Ruttmann, Gerhard y
Brümmer, Hanno,

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 360 086 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

Prepolímeros que contienen nco pobres en monómeros a base de isoforondiisocianato

La presente invención se refiere a prepolímeros que contienen NCO pobres en monómeros a base de isoforondiisocianato (IPDI) y poli(óxido de propilen)glicoles, a un procedimiento para su preparación, así como a su uso.

Los diisocianatos alifáticos y cicloalifáticos se usan en recubrimientos de poliuretano, sellantes y masas de relleno de alta calidad (véase por ejemplo, Wagner Sarx, Lackkunstharze, 5ª edición, Carl Hanser Verlag, Munich, 1971, página 153 a 173) debido a su buena resistencia a la luz y a la intemperie. En relación con la mayor consideración de la higiene medioambiental, los sistemas sin disolventes se han vuelto especialmente interesantes. Una posibilidad de la preparación de tales sistemas es, por ejemplo, el uso de prepolímeros que contienen NCO (prepolímeros de NCO). Se conoce una multitud de prepolímeros de NCO y los aglutinantes resultantes de éstos (por ejemplo, los documentos EP-A 0 497 131 o EP-A 1 138 707).

Los prepolímeros de NCO del estado de la técnica se preparan mediante reacción de compuestos polihidroxílicos de mayor peso molecular como, por ejemplo, poliéteres o poliésteres con cantidades en exceso de di o poliisocianato. A este respecto es ventajoso que los grupos isocianato presenten diferentes reactividades. Debido a esta propiedad, el contenido de monómeros no deseados se reprime mediante esta llamada selectividad. Además, los productos presentan bajas viscosidades y mejor procesabilidad técnica.

El isoforondiisocianato (3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato, IPDI) posee aquellos dos grupos isocianato diferentemente reactivos (selectivamente). Sin embargo, no es posible sin más reducir el contenido de monómero residual de un prepolímero preparado con el mismo por debajo del 2,0 % en peso (por ejemplo, el documento EP-A 0 497 131, Ejemplo 2, o el documento EP-A 1 138 707, Ejemplo comparativo). Para esto generalmente es necesario conectar una etapa de destilación posterior y técnicamente costosa (proceso de película) para separar constituyentes monoméricos, por ejemplo, IPDI.

Como otra posibilidad, el documento DD-A 151466 describe usar catalizadores organometálicos hidroxifuncionales en la preparación de prepolímeros pobres en monómeros mediante reacción de di o poliisocianatos con polialcoholes. No obstante, la preparación de tales prepolímeros pobres en monómeros sólo se produce usando disolventes que permanecen parcialmente en el prepolímero. Esto es desventajoso desde el punto de vista de la higiene en el trabajo, sobre todo en el posterior uso de estos prepolímeros en barnices para recubrimientos en áreas malamente ventiladas. Además, un bajo contenido de monómero residual de diisocianato según el documento DD-A 151466 sólo se consigue mediante el uso de altos contenidos de catalizadores organometálicos hidroxifuncionales. Pero esto significa que proporciones considerables de isocianato reaccionan con la función hidroxilo del catalizador y no están disponibles para la posterior síntesis de polímeros. Mediante esta función interruptora de cadenas del catalizador también se influyen desventajosamente, por ejemplo, propiedades mecánicas de los barnices que van a formularse a partir de los prepolímeros.

Por tanto, el objetivo de la presente invención era proporcionar prepolímeros que contienen NCO sin disolvente a base de IPDI y compuestos polihidroxílicos con un contenido de monómero residual de IPDI < 2,0 % en peso que pudieran usarse directamente sin un procedimiento de destilación para eliminar los monómeros y que no presentaran las desventajas mencionadas.

Ahora se ha encontrado sorprendentemente que el objetivo planteado podría alcanzarse mediante el uso de poliéteres *Impact*, poli(óxido de propilen)glicoles, que se preparan según el procedimiento *Impact* (por ejemplo, los documentos US-A 3 278 459, WO 97/29 146, WO99/29752 o EP-A 0 573 206). El contenido de monómero es, sin ninguna costosa etapa de destilación, inferior al 2,0 % en peso y, por tanto, es más bajo que en el uso de poli(óxido de propilen)glicoles convencionales preparados según el procedimiento de KOH.

En consecuencia, son objeto de la invención prepolímeros que contienen NCO pobres en monómeros sin disolvente con un contenido de NCO del 2,0 al 5,0 % en peso, preferiblemente del 3,0 al 4,5 % en peso y con especial preferencia del 3,5 al 4,2 % en peso, con un contenido de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato (IPDI) monomérico residual inferior al 2,00 % en peso y una viscosidad de 5000 a 20000 mPas a 23 °C, preferiblemente 8000 a 15000 mPas a 23 °C y con especial preferencia 9000 a 13000 mPas a 23 °C, que pueden obtenerse mediante reacción de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato (IPDI) y al menos un poli(óxido de propilen)glicol preparado usando un catalizador de cianuro metálico doble a base de óxido de propileno de una funcionalidad hidroxilo promedio entre 1,80 y 2,00, preferiblemente 1,90 y 2,00 y con especial preferencia 1,98 y 2,00 y un peso molecular promedio (M_n) entre 500 y 5000 g/mol (el llamado poliéter *Impact*) manteniendo una relación NCO/OH de 2,2 a 1,5, preferiblemente de 2,0 a 1,7 y con especial preferencia de 1,98 a 1,80 y en presencia al menos de un catalizador a 20 a 100 °C.

Además, es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de los prepolímeros que contienen NCO pobres en monómeros sin disolvente previamente designado mediante reacción de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato con al menos un poli(óxido de propilen)glicol preparado usando un catalizador de cianuro metálico doble a base de óxido de propileno de una funcionalidad hidroxilo promedio entre 1,80 y 2,00,

preferiblemente 1,90 y 2,00 y con especial preferencia 1,98 y 2,00 y un peso molecular promedio (M_n) entre 500 y 5000 g/mol (el llamado poliéter de *Impact*) manteniendo una relación NCO/OH de 2,2 a 1,5, preferiblemente de 2,0 a 1,7 y con especial preferencia de 1,98 a 1,80 y en presencia de al menos un catalizador a 20 a 100 °C

5 Además, también es objeto de la invención el uso de los prepolímeros que contienen NCO pobres en monómeros sin disolvente según la invención como aglutinante y/o componente de aglutinante en agentes de recubrimiento, sellantes, adhesivos y/o masas de relleno de poliuretano.

10 Para la preparación de los prepolímeros que contienen NCO pobres en monómeros sin disolvente según la invención se dispone IPDI junto con un catalizador y se añade al menos un poliéter *Impact* a una temperatura entre 20 °C y 100 °C. La relación NCO/OH se encuentra a este respecto entre 2,2 y 1,5, preferiblemente entre 2,0 y 1,7 y de manera muy especialmente preferida entre 1,98 y 1,80. El contenido de monómero residual de IPDI del prepolímero según la invención es inferior al 2,00 % en peso y preferiblemente inferior al 1,95 % en peso.

Para la preparación de los prepolímeros que contienen NCO pobres en monómeros sin disolvente según la invención se usan preferiblemente aquellos poliéteres *Impact* cuya funcionalidad OH promedio se encuentre entre 1,98 y 2,00 y presenten un peso molecular promedio (M_n) entre 500 y 5000 g/mol.

15 Estos poliéteres, los llamados poliéteres *Impact*, se prepararon mediante polimerización de óxido de propileno con ayuda de un catalizador de DMC como, por ejemplo, hexacianocobaltato de cinc a, por ejemplo, 130 °C según un proceso descrito en el documento WO 1997/029 146 (Ejemplos 1 a 5) con dosificación continua de iniciador. Como iniciadores continuos son adecuados, por ejemplo, agua, o polioles de bajo peso molecular con un peso molecular de menos de 300 g/mol como, por ejemplo, glicerina, propilenglicol, dipropilenglicol, etilenglicol, trimetilolpropano, sorbitol, etc.

20 Como catalizadores para la reacción de IPDI y los poliéteres *Impact* pueden usarse compuestos organometálicos habituales en el comercio de los elementos aluminio, estaño, cinc, titanio, manganeso, hierro, bismuto o también circonio como, por ejemplo, laurato de dibutilestaño, octoato de cinc, tetraisopropilato de titanio. Pero además también son adecuadas aminas terciarias como, por ejemplo, 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octano.

25 **Ejemplo**

Advertencia preliminar:

Para garantizar una comparabilidad de los valores característicos resultantes, las cantidades usadas de material de partida se ajustaron mediante los pesos equivalentes respectivos previamente determinados.

30 Los poliéteres *Impact* usados en los siguientes ejemplos se prepararon, por ejemplo, en un proceso de polimerización mediante reacción de óxido de propileno con ayuda de un catalizador de DMC a 130 °C según un proceso descrito en el documento WO 97/29 146, Ejemplo 3-5, con dosificación continua de iniciador.

Por tanto, Arcol[®] PPG 2000 como poli(óxido de propilenglicol) con un peso molecular numérico medio (M_n) de 2000 g/mol puede prepararse a modo de ejemplo del siguiente modo:

35 Se suspenden 30 mg de complejo de hexacianocobaltato de cinc/alcohol terc-butílico, que puede prepararse según el Ejemplo 8-1 del documento EP-A 0 743 093, en 200 ml de tolueno en un recipiente de reactor de acero. Al reactor se añaden 20 g de óxido de propileno que contiene 1,9 % en peso de propilenglicol y se calienta hasta 130 °C para la activación del catalizador. Después de la caída de la presión interna en el reactor se dosifican continuamente 300 g de óxido de propileno con un contenido del 3,8 % en peso de propilenglicol a 130 °C durante 2,5 horas. El iniciador continuo es aquí propilenglicol. El poliéter obtenido posee un índice de hidroxilo de 56,2 mg de KOH/g y un peso molecular numérico medio (M_n) de 2000 g/mol.

40 En analogía a la preparación a modo de ejemplo de Arcol[®] PPG 2000, Arcol[®] PPG 1000 también está disponible, por ejemplo, como poli(óxido de propilenglicol) con un peso molecular numérico medio (M_n) de 1000 g/mol.

Uso de poliéteres *Impact*:

Ejemplo 1

45 Se dispusieron 222,03 g (peso equivalente = 111,44 g/eq) de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato (Desmodur[®] I, producto comercial de Bayer AG, Leverkusen) con 0,10 g de cloruro de benzoilo bajo gas inerte (nitrógeno), se agitaron y a continuación se mezclaron con 1,00 g de laurato de dibutilestaño. Después de calentarse hasta 45 °C se dosificaron 549,89 g (peso equivalente = 1003,58 g/eq) de Arcol[®] PPG 2000 (poli(óxido de propilenglicol), M_n = 2000 g/mol, producto comercial, Bayer AG, Leverkusen). Después de alcanzarse el contenido de NCO teórico del 7,9 % en peso se dosificaron otros 249,28 g (peso equivalente = 500,45 g/eq) de Arcol[®] PPG 1000 (poli(óxido de propilenglicol), M_n = 1000 g/mol, producto comercial, Bayer AG, Leverkusen). Después de la adición completa, la mezcla de reacción se calentó a 60 °C hasta alcanzar un contenido de NCO del 3,9 % en peso. Luego se enfrió a temperatura ambiente.

El prepolímero según la invención posee una viscosidad de 10800 mPas (23 °C, viscosímetro de plato), un contenido de NCO del 3,9 % en peso y un contenido de monómero de IPDI del 1,80 % en peso (determinación por cromatografía de gases).

Ejemplo 2

- 5 Se dispusieron 227,82 g (peso equivalente = 111,44 g/eq) de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato (Desmodur[®] I, producto comercial de Bayer AG, Leverkusen) con 0,10 g de laurato de dibutilestano bajo gas inerte (nitrógeno) y se agitaron. Después de calentarse hasta 55 °C se dosificaron 538,59 g (peso equivalente = 1003,58 g/eq) de Arcol[®] PPG 2000 (poli(óxido de propileno)glicol, $M_n = 2000$ g/mol, producto comercial, Bayer AG, Leverkusen). Después de alcanzarse el contenido de NCO teórico del 8,3 % en peso se dosificaron otros 255,78 g
- 10 (peso equivalente = 500,45 g/eq) de Arcol[®] PPG 1000 (poli(óxido de propileno)glicol, $M_n = 1000$ g/mol, producto comercial, Bayer AG, Leverkusen). Después de alcanzarse un contenido de NCO del 3,9 % en peso se añadieron 0,1 g de cloruro de benzoilo y se enfrió a temperatura ambiente.

- 15 El prepolímero según la invención posee una viscosidad de 11300 mPas (23 °C, viscosímetro de plato), un contenido de NCO del 3,9 % en peso y un contenido de monómero de IPDI del 1,90 % en peso (determinación por cromatografía de gases).

Uso de poliéteres convencionales

Ejemplo comparativo 1

- 20 Se dispusieron 224,36 g (peso equivalente = 111,58 g/eq) de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato (Desmodur[®] I, producto comercial de Bayer AG, Leverkusen) con 0,10 g de cloruro de benzoilo bajo gas inerte (nitrógeno), se agitaron y a continuación se mezclaron con 1,00 g de laurato de dibutilestano. Después de calentarse hasta 45 °C se dosificaron 546,15 g (peso equivalente = 987,68 g/eq) de Desmophen[®] 3600Z (poli(óxido de propileno)glicol, $M_n = 2000$ g/mol, producto comercial, Bayer AG, Leverkusen). Después de alcanzarse el contenido de NCO teórico del 7,9 % en peso se añadieron otros 250,68 g (peso equivalente = 498,67 g/eq) de Desmophen[®] 1600U (poli(óxido de propileno)glicol, $M_n = 1000$ g/mol, producto comercial, Bayer AG, Leverkusen). Después de la
- 25 adición completa, la mezcla de reacción se calentó a 60 °C hasta alcanzar un contenido de NCO del 3,9 % en peso. Luego se enfrió a temperatura ambiente.

El prepolímero posee una viscosidad de 9200 mPas (23 °C, viscosímetro de plato), un contenido de NCO del 3,9 % en peso y un contenido de monómero de IPDI del 2,15 % en peso (determinación por cromatografía de gases).

Ejemplo comparativo 2

- 30 Se dispusieron 230,00 g (peso equivalente = 111,44 g/eq) de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato (Desmodur[®] I, producto comercial de Bayer AG, Leverkusen) con 0,10 g de laurato de dibutilestano bajo gas inerte (nitrógeno) y se agitaron. Después de calentarse hasta 55 °C se dosificaron 535,12 g (peso equivalente = 987,68 g/eq) de Desmophen[®] 3600Z (poli(óxido de propileno)glicol, $M_n = 2000$ g/mol, producto comercial, Bayer AG, Leverkusen). Después de alcanzarse el contenido de NCO teórico del 8,4 % en peso se dosificaron otros 257,08 g
- 35 (peso equivalente = 498,22 g/eq) de Desmophen[®] 1600U (poli(óxido de propileno)glicol, $M_n = 1000$ g/mol, producto comercial, Bayer AG, Leverkusen). Después de alcanzarse un contenido de NCO del 3,9 % en peso se añadieron 0,1 g de cloruro de benzoilo y se enfrió a temperatura ambiente.

El prepolímero posee una viscosidad de 9200 mPas (23 °C), un contenido de NCO del 3,9 % en peso y un contenido de monómero de IPDI del 2,07 % en peso (determinación por cromatografía de gases).

40

REIVINDICACIONES

1. Prepolímeros que contienen NCO sin disolvente pobres en monómeros con un contenido de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato (IPDI) monomérico residual de menos del 2,00 % en peso y una viscosidad de 5000 a 20000 mPas a 23 °C que pueden obtenerse mediante reacción von 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato (IDPI) y al menos un poli(óxido de propilen)glicol preparado usando un catalizador de cianuro metálico doble a base de óxido de propileno de una funcionalidad hidroxilo promedio entre 1,80 y 2,00 y un peso molecular medio (M_n) entre 500 y 5000 g/mol (el llamado poliéter *Impact*) manteniendo una relación NCO/OH de 2,2 a 1,5 y en presencia de al menos un catalizador a 20 a 100 °C.
2. Prepolímeros que contienen NCO sin disolvente pobres en monómeros según la reivindicación 1 con una relación NCO/OH de 1,98 a 1,80.
3. Prepolímeros que contienen NCO sin disolvente pobres en monómeros según la reivindicación 1 ó 2 con una viscosidad de 9000 a 13000 mPas a 23 °C.
4. Prepolímeros que contienen NCO sin disolvente pobres en monómeros según la reivindicación 1, 2 ó 3 con un contenido de monómero residual inferior o igual al 1,95 % en peso.
5. Prepolímeros que contienen NCO sin disolvente pobres en monómeros según la reivindicación 1, 2, 3 ó 4, caracterizados por que los poli(óxido de propilen)glicoles usados presentan una funcionalidad hidroxilo de 1,80 a 2,00.
6. Prepolímeros que contienen NCO sin disolvente pobres en monómeros según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados por que se usan mezclas de poli(óxido de propilen)glicoles con un peso molecular numérico medio (M_n) de 1000 y 2000 g/mol y una funcionalidad hidroxilo de 1,98 a 2,00.
7. Procedimiento para la preparación de prepolímeros que contienen NCO sin disolvente pobres en monómeros según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que se hacen reaccionar entre sí 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato (IPDI) y al menos un poli(óxido de propilen)glicol preparado usando un catalizador de cianuro metálico doble a base de óxido de propileno de una funcionalidad hidroxilo promedio entre 1,98 y 2,00 y un peso molecular medio (M_n) entre 500 y 5000 g/mol (el llamado poliéter *Impact*) en presencia de al menos un catalizador a 20 a 100 °C.
8. Uso de prepolímeros que contienen NCO sin disolvente pobres en monómeros según las reivindicaciones 1 a 6 como aglutinante y/o componente de aglutinante en agentes de recubrimiento, adhesivos, sellantes y/o masas de relleno de poliuretano.