

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 524**

51 Int. Cl.:
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C09J 175/08 (2006.01)
B01J 19/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09779791 .4**
96 Fecha de presentación: **16.06.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2313445**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.04.2011**

54 Título: **PREPARACIÓN DE POLIURETANOS Y/O POLIUREAS SILILADOS.**

30 Prioridad:
08.08.2008 EP 08162049

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.02.2012

73 Titular/es:
**Construction Research & Technology GmbH
Dr. Albert-Frank-Strasse 32
83308 Trostberg, DE**

72 Inventor/es:
**KLAPDOHR, Simone;
WALTHER, Burkhard;
MACK, Helmut;
CAI, Zhizhong;
MARC, Laurent;
MEZGER, Jochen;
AUSTERMANN, Tobias y
FLAKUS, Silke**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 374 524 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

Preparación de poliuretanos y/o poliureas sililados.

La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de poliuretanos y/o poliureas sililados, así como a poliuretanos y/o poliureas sililados que pueden prepararse de acuerdo con este proceso.

5 Hasta hoy, a escala industrial los poliuretanos sililados se producen usualmente en procesos discontinuos en los que se manifiestan desventajas conocidas generalmente en el proceso discontinuo, tales como tiempos largos de carga y descarga, mala transferencia de calor y masa, calidad variable de los productos, etc. En el procedimiento continuo para la preparación de poliuretanos sililados, el cual se pretende en términos de intensificación del proceso, estas desventajas deben presentarse menos pronunciadamente. Sin embargo, para la producción a gran escala industrial
10 de poliuretanos sililados hasta hoy aún parece no presentarse un concepto correspondiente satisfactorio de intensificación de proceso.

Como proceso continuo para la preparación de poliuretanos sililados, la WO 2007/037824 A2 propone un proceso en el que se hace reaccionar una corriente continua de polioliol e isocianato en una primera zona de reacción de un reactor para obtener poliuretano. En una segunda zona de reacción se introduce continuamente un agente de sililación y se hace reaccionar continuamente con el poliuretano de tal modo que la temperatura y el tiempo de
15 reacción basten para formar un poliuretano sililado, en cuyo caso los reactantes se conducen linealmente por las zonas de reacción. Después el producto se retira continuamente del reactor. Como reactores se proponen principalmente reactores de tubo con mezcladores estáticos.

Una desventaja esencial del proceso es la falta de auto-limpieza de los reactores propuestos. De esta manera, en el proceso aparecen depósitos de productos en zonas de espacio muerto que conducen a un estrechamiento y finalmente al cierre de la sección transversal de flujo libre del reactor de tubo y restringen la estabilidad y la
20 continuidad del proceso de producción.

El objetivo de la presente invención es un proporcionar un proceso, que sea flexible en sus procedimientos y económico, para la preparación de poliuretanos sililados, que garantice continuamente una buena calidad de
25 producto.

Este objetivo se logra mediante un proceso para la preparación, preferiblemente continua, de poliuretanos y/o poliureas sililados, el cual comprende los pasos:

a) aplicación de un componente β) que contiene isocianato así como de un componente α) que contiene polioliol y/o poliamina a al menos una superficie de un cuerpo A la cual rota alrededor de un eje de rotación y que presente una
30 temperatura entre 60 y 400 °C,

b) reacción del producto de reacción de β) isocianato y α) polioliol y/o poliamina con un agente de sililación.

El cuerpo rotante A alrededor de un eje de rotación hace posible una conducción del proceso en la que se realiza la combinación de tiempos de residencia particularmente cortos y temperaturas altas de reacción. De esta manera el proceso de la invención garantiza que los componentes β) y α) se calienten abruptamente y de manera fuerte y que
35 puedan reaccionar rápidamente de manera correspondiente.

La aplicación preferiblemente continua de β) isocianato así como de α) polioliol y/o poliamina sobre al menos una superficie de un cuerpo A que rota alrededor de un eje de rotación ofrece la posibilidad de una optimización de proceso flexible y sencilla. El "scaleup" (escalamiento de proceso) muchas veces problemático en la ingeniería de procesos, debido a la sencillez y al tamaño por lo regular relativamente pequeño del reactor que comprende el cuerpo A, es particularmente sencillo. Además debe mencionarse que tanto los costes de inversión como también los costes de mantenimiento (limpieza, etc.) del dicho reactor son verdaderamente bajos. Además, la calidad del producto obtenido puede variar de manera dirigida modificando los parámetros de proceso (tiempo de residencia, temperatura, dosificación de los componentes β), α) y opcionalmente del agente de sililación).
40

En una forma preferida de realización, el agente de sililación se aplica preferiblemente de manera continua sobre una superficie rotante del cuerpo A, en cuyo caso la aplicación se realiza en una región de la superficie en la que el grado de conversión de β) isocianato con α) polioliol y/o poliamina es de al menos 75 % molar, opcionalmente respecto de los componentes empleados en exceso.
45

En otra forma preferida de realización de la invención el producto de reacción de β) isocianato y de α) polioliol y/o poliamina después de dejar el cuerpo A reacciona con un agente de sililación en un dispositivo para mezclado preferiblemente continuo. Aquí se consideran los dispositivos conocidos por el experto en la materia. Principalmente está previsto que sea un mezclador estático, una extrusora, una cascada de tanques continuos con dispositivos de mezcla, un reactor de disco giratorio (spinning) y un mezclador T. Al usar el dispositivo de mezcla se prefiere que la temperatura de la mezcla que contiene los poliuretanos y el agente de sililación se ajuste entre 5 y 120 °C, principalmente preferible entre 20 y 80 °C.

Después de dejar la superficie del cuerpo A, la mezcla de reacción preferiblemente se enfría. Para enfriar el producto puede usarse un dispositivo *quench* (de apagado). Este se presente preferiblemente en forma de una o varias paredes de enfriamiento que permiten enfriar rápidamente la mezcla de reacción. El enfriamiento se efectúa preferiblemente durante máximo cinco segundos, particularmente preferible durante solo un segundo. Las paredes de enfriamiento que son frecuentemente cilíndricas o esféricas tienen una superficie lisa o una superficie áspera, su temperatura se encuentra típicamente entre -50 °C y 80 °C. El rápido enfriamiento de la composición de reacción, efectuado por medio del dispositivo *quench* (de apagado) es preferiblemente de al menos 50 °C, particularmente preferible de al menos 100 °C.

El cuerpo rotante A puede configurarse con forma de disco, de jarro, de anillo o de cono, en cuyo caso ha de considerarse como preferido un disco horizontal que gira o que se desvía en hasta 45°C de la posición horizontal en hasta 45°C. El cuerpo A tienen normalmente un diámetro de 0,10 m a 3,0 m, preferible 0,20 m a 2,0 m y particularmente preferible de 0,20 m a 1,0 m. La superficie puede ser lisa, ondulada y/o cóncava o convexa o tener, por ejemplo, moldeamientos con forma de onda o de espiral que ejercen una influencia en la acción de mezclar y el tiempo de residencia de la mezcla de reacción. El cuerpo A puede elaborarse preferiblemente de metal, vidrio, plástico o de una cerámica. De manera conveniente, el cuerpo A se instala en un contenedor que es resistente en condiciones del proceso de la invención.

La velocidad rotacional del cuerpo A y la rata de dosificación de los componentes son variables. Usualmente la velocidad de revolución es de 1 a 2000, preferible de 100 a 5000 y particularmente preferible de 200 a 2000 revoluciones por minuto. El volumen de la mezcla de reacción que se encuentra por unidad de área de la superficie en el cuerpo rotante A es típicamente de 0,03 a 40 mL/dm², preferible 0,1 a 10 mL/dm², particularmente preferible 1,0 a 5,0 mL/dm². Ha de considerarse preferible que los componentes β), α) y opcionalmente el agente de sililación estén presentes en la superficie de cuerpo rotante A en forma de una película que tiene un grosor promedio entre 0,1 μm y 6,0 mm, preferible entre 60 y 1000 μm, particularmente preferible entre 100 y 500 μm.

El tiempo de residencia promedio (promedio de frecuencia del espectro de tiempo de residencia) del componente depende, entre otras cosas, del tamaño de la superficie, del tipo de los compuestos, de la temperatura de la superficie y de la velocidad de revolución del cuerpo rotante A y se encuentra normalmente entre 0,01 y 60 segundos, particularmente preferible entre 0,1 y 10 segundos, principalmente 1 a 7 segundos y de esta manera puede considerarse como extremadamente corto. Esto garantiza que la extensión de posibles reacciones de descomposición y la formación de productos indeseados se reduce fuertemente y de esta manera se preserva la calidad de los sustratos.

La temperatura del cuerpo rotante A, principalmente de los componentes aplicados a la superficie enfrentada, puede variar en rangos amplios y depende tanto de los sustratos empleados como también del tiempo de residencia sobre el cuerpo A. La temperatura de la superficie calentada esté preferiblemente entre 70 y 240 °C, principalmente entre 150 y 230 °C. Los componente aplicados al cuerpo A y/o el cuerpo rotante A pueden calentarse, por ejemplo, eléctricamente, con un líquido de transferencia de calor, con vapor, con un láser, con radiación de microondas, ultrasonido o por medio de radiación infrarroja.

En otra forma de realización de la invención está previsto que la superficie del cuerpo A se extienda a otros cuerpos rotantes de tal modo que la mezcla de reacción antes del enfriamiento de la superficie caliente del cuerpo rotante A llegue a la superficie caliente de al menos otro cuerpo rotante que tiene superficie caliente. Los otros cuerpos rotantes tienen convenientemente la misma naturaleza correspondiente del cuerpo A. Típicamente el cuerpo A "alimenta" entonces a los otros cuerpos con la mezcla de reacción. La mezcla de reacción abandona este, al menos otro, cuerpo y luego se enfría.

Una forma preferida de realización de la invención prevé que el cuerpo rotante A esté presente como un disco giratorio en el que los componentes de partida α) y β) se aplican individualmente y/o como mezcla, preferiblemente de manera continua con ayuda de un sistema de dosificación en la región central. Para enfriar la mezcla de reacción se encuentra presente un dispositivo *quench* (de apagado) como una pared de enfriamiento que rodea el disco giratorio a la cual contacta la composición de reacción después de dejar la superficie caliente, en cuyo caso, opcionalmente, previamente se ha aplicado el agente de sililación al disco giratorio. Por región central del disco giratorio se entiende principalmente una distancia de 35% del radio a partir del eje de rotación centrado. Como principalmente preferible debe considerarse que el disco giratorio es un reactor de disco que gira (spinning), y reactores de este tipo se describen detalladamente, por ejemplo, en los documentos WO00/48728, WO00/48729, WO00/48730, WO00/48731 y WO00/48732.

El control de rendimiento del proceso preferiblemente continuo puede darse regulando la dosificación de los componentes β), α) y del agente de sililación. El control de rendimiento puede realizarse por medio de válvulas de escape dirigibles electrónicamente o válvulas reguladoras operables manualmente. En este caso las bombas, las líneas de presión o las líneas de succión deben transportar no solo contra la viscosidad de los materiales iniciales sino también contra una cierta presión constante, libremente ajustable de la válvula reguladora instalada. Este tipo de regulación de flujo es particularmente preferido.

El sistema de dosificación descrito permite que los componentes β), α) y opcionalmente el agente de sililación puedan agregarse de manera muy variable en diferentes posiciones del cuerpo rotante A. Una cantidad parcial o todos los componentes β) y α) también pueden mezclarse previamente y aplicarse a la superficie el cuerpo rotante A sólo después por medio del sistema de dosificación.

5 Los parámetros de proceso normalmente se ajustan de tal manera que el grado de conversión de β) isocianato con α) poliol y/o poliamina es preferiblemente de al menos 95 % molar, particularmente preferible de al menos 98 % molar, opcionalmente respecto del componente empleado en exceso. Con relación a esto, como parámetros de proceso habrían de nombrarse principalmente la temperatura, el tiempo de residencia, el espesor de capa de la película aplicada, la dosificación y el tipo y concentración de los componentes aplicados β) y α). El producto de
10 reacción se pone en contacto con el agente de sililación según la variante de proceso directamente sobre el cuerpo rotante A o primero se enfría y luego se pone en contacto con el agente de sililación en un dispositivo de mezcla continuo. En ambas variantes el agente de sililación puede introducirse preferiblemente de manera continua por medio de un sistema de dosificación.

15 La reacción y, por lo tanto también la calidad del producto, pueden controlarse opcionalmente mediante una medición "on-line". Aquí ha demostrado ser conveniente que la cantidad de agente de sililación que se introduce preferiblemente de manera continua se controle mediante una medición preferiblemente continua, con la cual se determine el contenido de los grupos reactivos frente al agente de sililación en la mezcla de reacción que contiene poliuretanos/poliureas. Métodos de medición adecuados son todos los que puedan detectar la conversión de la
20 reacción en un tiempo bastante corto. Estos son, por ejemplo, métodos espectroscópicos como espectroscopia infrarroja cercana, espectroscopia FT-IR, espectroscopia de Raman y de FT-Raman.

En una forma preferida de realización de la invención la proporción molar entre los grupos isocianato del componente empleado β) y la suma de los grupos amino y grupos hidroxilo del componente empleado α) es de 0,1 a 10, preferible de 0,5 a 1,8.

25 Una forma de realización de la presente invención prevé que la reacción del componente α) con el componente β) se realice con un exceso de grupos NCO. En esta forma de realización preferiblemente se emplean alcoxisilanos que contienen grupos amino como agentes de sililación.

Otra forma de realización de la presente invención prevé que la reacción del componente α) con el componente β) se realice con un exceso de grupos OH. En esta forma de realización como agente de sililación preferiblemente se emplean alcoxisilanos que contienen grupos isocianato.

30 En una forma preferida de realización de la invención, la proporción molar entre el agente de sililación y los grupos extremos, en la mezcla de reacción que contiene poliuretanos/poliureas, que son reactivos hacia el agente de sililación es de 0,1 a 3, preferible de 0,8 a 1,2.

35 El proceso de la invención se realiza preferiblemente a presión normal y en una atmósfera de gas protector seco, en cuyo caso sin embargo el proceso puede operarse bajo presión de manera alternativa con el propósito de expulsar el isocianato residual o para incrementar la temperatura.

Como otros componentes aparte de los componentes β), α) y del agente de sililación también se emplean a menudo en el proceso de la invención plastificantes, lubricantes, reguladores de cadena molecular, retardantes de llama, materiales de carga inorgánicos/orgánicos, colorantes, pigmentos y estabilizantes (respecto de la hidrólisis, la luz y la descomposición térmicamente condicionada), extensores de cadena, solventes y catalizadores.

40 En una forma preferida de realización en el proceso de la invención no se emplea ningún catalizador adecuado para la preparación de poliuretanos. Esta variante del proceso se usa principalmente a temperaturas de reacción por encima de 70°C, principalmente por encima de 150°C y usando componentes reactivos de partida. La ausencia del catalizador en el producto polimérico del proceso ha de considerarse como una ventaja cualitativa esencial.

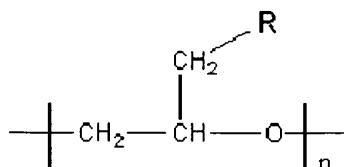
45 Una forma de realización prevé que se emplee un catalizador adecuado para la preparación de poliuretanos, el cual se presenta preferiblemente como componente de los componentes de partida de la reacción. Como catalizadores son adecuados los catalizadores usuales de la química de los poliuretanos, conocidos per se, tales como ácidos, por ejemplo ácido para-toluenosulfónico o aminas terciarias como, por ejemplo, trietilamina, trietilendiamina (DABCO) o aquellos que tienen átomos tales como, por ejemplo, Sn, Mn, Fe, Co, Cd, Ni, Cu, Zn, Zr, Ti, Hf, Al, Th, Ce, Bi, Hg, N, P. La proporción molar catalizador/isocianato depende del tipo del isocianato y del tipo del catalizador
50 y se encuentra normalmente entre 0 y 0,1, preferiblemente 0 y 0,03.

Aparte de los componentes β), α) y del agente de sililación también pueden emplearse solventes. Estos solventes pueden escapar por ebullición durante la reacción o permanecer en la mezcla. Como solventes son adecuados, por ejemplo, acetato de etilo, acetato de butilo, 2-acetato de 1-metoxipropilo, acetato de 3-metoxi-n-butilo, 2-butanona, 4-Metilo-2-pentanona, ciclohexanona, Tolueno, xileno, clorobenceno o gasolina blanca. También son adecuadas
55 mezclas de solventes que ante todo contienen aromáticos superiores sustituidos, disponibles comercialmente, por ejemplo, como Solvent Naphtha, Solvesso® (Exxon Chemicals, Houston, USA), Cypar® (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Cyclo Sol® (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Tolu Sol® (Shell Chemicals, Eschborn, DE), Shellsol® (Shell

Chemicals, Eschborn, DE). Solventes utilizables son, además, ésteres de ácido carbónico como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de 1,2-etileno y carbonato de 1,2-propileno; lactonas, como 1,3-propiolactona, i-butilolactona, caprolactona, metilcaprolactona, diacetato de propilenglicol, éter de dietilenglicoldimetilo, éter de dipropilenglicoldimetilo, acetato de dietilenglicoletilo, N-metilpirrolidona y N-metilcaprolactama.

El isocianato empleado en el componente β) es preferiblemente un compuesto alifático, cicloalifático, aralifático y/o aromático, preferiblemente un diisocianato o triisocianato, y también puede tratarse de mezclas de estos compuestos. Aquí han de considerarse como preferidos hexametildiisocianato-1,6 (HDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,4- y/o 2,6-toluilendiisocianato (TDI) y/o 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-difenilmetandiisocianato (MDI), m-xilendiisocianato (MXDI), m- o p-tetrametilxilendiisocianato (m-TMXDI, p-TMXDI), 4,4'-dicrolohexilmetandiisocianato (H12MDI), naftalin-1,5-diisocianato, ciclohexan-1,4-diisocianato, xililen-diisocianato hidrogenado (H6XDI), 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, tetrametoxibutan-1,4-diisocianato, butan-1,4-diisocianato, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilohexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano (IMCI) así como 1,12-dodecandiisocianato (C12D1).

El poliol y/o la poliamina empleados como componente α) son preferiblemente polieterpolioles, poliesterpolioles, polibutadienpolioles y policarbonatopolioles; también puede tratarse de mezclas de estos compuestos. Los polioles y/o poliaminas contienen preferiblemente entre dos y 10, particularmente preferible entre dos y tres grupos hidroxilo y/o grupos amino y poseen un peso molecular promedio entre 32 y 20000, particularmente preferible entre 90 y 18000 g/mol. Como polioles son adecuados preferentemente los compuestos polihidroxilo que son líquidos a temperatura ambiente, vidriosos sólidos/amorfos o cristalinos. Como ejemplos típicos podrían mencionarse polipropilenglicoles bifuncionales. También pueden emplearse copolímeros aleatorios y/o en bloque copolímeros del óxido de etileno y óxido de propileno, que tienen grupos hidroxilo. Polieterpolioles adecuados son los poliéteres conocidos per se en la química de los poliuretanos, como los polioles producidos, a partir de moléculas iniciadoras, de óxido de estireno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano o epiclorhidrina. En concreto también son adecuados principalmente poli(oxitetrametilenglicol (poli-THF), 1,2-polibutilenglicol, o sus mezclas. Principalmente son adecuados poli(óxido de propileno) y poli(óxido de etileno) y sus mezclas. Otro tipo de copolímero que puede emplearse como componente de poliol, que tiene grupos hidroxilo ubicados en los extremos, está de acuerdo con la fórmula general (producible, por ejemplo, mediante "Controlled" High-Speed Anionic Polymerization de acuerdo con *Macromolecules* 2004, 37, 4038-4043):



en la cual R es igual o diferente y representa preferiblemente OMe, OiPr, Cl o Br.

Como componentes de poliol son adecuados principalmente, además, los poliesterdi- o polioles, líquidos a 25°C, vidriosos amorfos o cristalinos, los cuales pueden prepararse mediante condensación de ácidos di- o tricarbónicos como ácido adípico, ácido sebácico, ácido glutárico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido undecandioico, ácido dodecandioico, ácido 3,3-dimetilglutárico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido hexahidroftálico y/o ácido dímero-graso, con dioles, trioles o polioles de bajo peso molecular como etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 1,8-octandiol, 1,10-decandiol, 1,12-dodecandiol, alcohol dímero-graso, glicerina, pentaeritritol y/ o trimetilolpropano.

Otro grupo adecuado de los polioles son los poliésteres, por ejemplo a base de caprolactona, que se denominan como "policaprolactonas". Otros polioles que pueden emplearse son policarbonato-polioles y dioles diméricos así como polioles a base de aceites vegetales y sus derivados, como aceite de ricino y sus derivados o aceite de soja epoxidado. Además, se consideran policarbonatos que tienen grupos hidroxilo que pueden obtenerse mediante reacción de derivados de ácido carbónico, por ejemplo carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno, con dioles. Particularmente son adecuados, por ejemplo, etilenglicol, 1,2- y 1,3-propandiol, 1,3- y 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 1,8-octandiol, neopentilglicol, 1,4-bishidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propandiol, 2,2,4-trimetilpentandiol-1,3, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A, tetrabromobisfenol A, glicerina, trimetilolpropano, 1,2,6-hexantriol, 1,2,4-butantriol, trimetilolpropano, pentaeritritol, quinitol, manitol, sorbitol, metilglucósido y 1,3,4,6-dianhidrohexitol. Como polioles también pueden emplearse polibutadienos hidroxifuncionales que pueden comprarse, entre otras, bajo los nombres comerciales "Poli-bd@", como también sus análogos hidrogenados. Polisulfuros hidroxifuncionales que se comercializan bajo el nombre comercial "Thicol® NPS-282", así como polisiloxanos hidroxifuncionales también son considerados.

Como poliaminas que pueden emplearse según la invención son adecuados principalmente hidrazina, hidrato de hidrazina e hidrazinas sustituidas como N-metilhidrazina, N,N'-dimetilhidrazina, hidracidas ácidas del ácido adípico, ácido metiladípico, ácido sebácico, ácido hidracrílico, ácido tereftálico, hidracidas de semicarbazidoalquilenos, como hidracida de ácido 13-semicarbazidopropiónico, ésteres de semicarbazidoalquilenocarbazina, como por ejemplo éster

de 2-semicarbazidoetilo-carbazina y/o compuestos de aminosemicarbada, como carbonato de 13-aminoetilsemicarbada.

5 Poliaminas, por ejemplo aquellas que se comercializan bajo el nombre comercial Jeffamine® (son polieterpoliaminas) también son adecuadas. Polioles y/o poliaminas también son especies conocidas como los llamados extensores de cadena, los cuales reaccionan durante la preparación de poliuretanos y poliureas con grupos de isocianato en exceso, tienen normalmente un peso molecular (M_n) por debajo de 400 y muchas veces se presentan en forma de polioles, aminopolioles o poliaminas alifáticas, cicloalifáticas o aralifáticas.

Extensores de cadena adecuados son, por ejemplo:

- 10 • Alcandioles, como etandiol, 1,2- y 1,3-propandiol, 1,4- y 2,3-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,3-dimetilpropandiol, 1,6-hexandiol, neopentilglicol, ciclohexandimetanol, 2-metil-1,3-propandiol,
- Eterdioles, como dietilenglicol, trietilenglicol o éter de hidroquinonadihidroxietilo
- éster de ácido hidroxibutilhidroxicaproico, éster de ácido hidroxihexilhidroxibutírico, éster de ácido adípico y éster bishidroxietilo de ácido tereftálico y
- 15 • Poliaminas, como etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, mezcla isomérica de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilo-hexametilendiamina, 2-metilo-pentametilendiamina, dietilentriamina, 1,3- y 1,4-xiloidendiamina y 4,4-diaminodiclohexilometano

Finalmente debe mencionarse que los polioles y/o poliaminas pueden contener enlaces dobles que pueden resultar, por ejemplo, de ácidos carboxílicos alifáticos o alcoholes grasos, de cadena larga. También es posible una funcionalización con enlaces dobles olefínicos, por ejemplo mediante incorporación de grupos vinílicos o alílicos. Estos pueden proceder, por ejemplo, de ácidos insaturados como anhídrido maleico, ácido acrílico o ácido metacrílico, así como de sus ésteres respectivos.

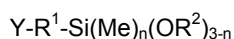
20

Como particularmente preferibles en el contexto de la invención el poliol y/o la poliamina empleados en el componente α) son polipropilendiol, polipropilentriol, polipropilendiol, polietilendiol, polietilentriol, polietilendiol, polipropilendiamina, polipropilentriamina, polipropilendiol, poli-THF-diamina, polibutadiendiol, poliesterdiol, poliestertriol, poliesterpoliol, poliestereterdiol, poliesteretertriol, poliestereterpoliol, particularmente preferidos son polipropilendiol, polipropilentriol, poli-THF-diol, polihexandiolcarbamatodiol, policaprolactamidol y policaprolactamatrilol. Además, también puede tratarse de mezclas de los compuestos mencionados.

25

Respecto del agente de sililación a usar según la presente invención se hace referencia a las solicitudes de patente WO2006/088839 A2 y WO 2008/061651 A1 así como a la memoria de la patente EP 1 685171 B1.

30 Agentes de sililación que también son adecuados para la presente invención son, principalmente, silanos de la fórmula general:



donde Y representa -NCO, -NHR, -NH₂ o -SH,

R representa un grupo alquilo con uno a 10 átomos de carbono,

35 R¹ representa una unidad de hidrocarburo bivalente con uno a 10 átomos de carbono, Me representa metilo,

OR² independientemente entre sí representa un grupo alcoxi, y R² representa un grupo alquilo con uno a 5 átomos de carbono y/o OR² representa un grupo fenoxi, un grupo naftilo, un grupo fenoxi que está sustituido en la posición orto, meta y/o para, con un grupo alquilo de C₁-C₂₀, alquilarilo, alcoxi, fenilo, fenilo sustituido, tioalquilo, nitro, halógeno, nitrilo, carboxialquilo, carboxiamida, -NH₂ y/o NHR, donde R representa un grupo alquilo de C₁-C₅, lineal o ramificado.

40

n representa 0 a 3.

Pero como agente de sililación también pueden usarse mezclas de al menos dos de los compuestos mencionados.

En una forma preferida de realización principalmente se usan alcoxisilanos que contienen grupos amino o grupos isocianato. Como alcoxisilanos que contienen grupos amino son principalmente adecuados los compuestos que se seleccionan del grupo de 3-aminopropil-trimetoxisilano, 3-aminopropil-dimetoximetilsilano, 3-amino-2-metilpropil-trimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, 4-aminobutil-dimetoximetilsilano, 4-amino-3-metilbutil-trimetoxisilano, 4-amino-3,3-dimetilbutil-trimetoxisilano, 4-amino-3,3-dimetilbutil-dimetoximetilsilano, 2-aminoetil-trimetoxisilano, 2-aminoetil-dimetoximetilsilano, aminometil-trimetoxisilano, aminometil-dimetoximetilsilano, aminometilmetoxidimetilsilano, N-metil-3-aminopropil-trimetoxisilano, N-etil-3-aminopropil-trimetoxisilano, N-butil-3-aminopropil-trimetoxisilano, N-ciclohexil-3-aminopropil-trimetoxisilano, N-fenil-3-aminopropil-trimetoxisilano, N-metil-3-amino-2-metilpropil-trimetoxisilano, N-etil-3-amino-2-metilpropil-trimetoxisilano, N-etil-3-aminopropil-dimetoxi-

45

50

5 metilsilano, N-fenil-4-aminobutil-trimetoxisilano, N-fenil-aminometil-dimetoximetilsilano, N-ciclohexil-aminometil-dimetoximetilsilano, N-metil-aminometil-dimetoximetilsilano, N-etilaminometil-dimetoximetilsilano, N-propil-aminometil-dimetoximetilsilano, N-butil-aminometil-dimetoximetilsilano, N-(2-aminoetilo)-3-amino-propil-trimetoxisilano, 3-[2-(2-aminoetilamino)-etilamino]-propil-trimetoxisilano, bis(trimetoxisililpropil)amina, así como sus análogos con grupos etoxi o isopropoxi en lugar de los grupos metoxi en el silicio.

10 Como alcoxisilanos que contienen grupos isocianato son adecuados principalmente los compuestos que se seleccionan del grupo compuesto por isocianatopropiltrióxosilano, isocianatopropiltrimetoxisilano, isocianatopropilmetildietoxisilano, isocianatopropilmetildimetoxisilano, isocianatometiltrimetoxisilano, isocianatometiltrióxosilano, isocianatometilmetildietoxisilano, isocianatometilmetildimetoxisilano, isocianatometildimetilmetoxisilano o isocianatometildimetiletoxosilano.

Los productos obtenidos que contienen poliuretanos / poliureas sililados pueden emplearse, por ejemplo, en adhesivos y sellantes. En otra forma de realización de la presente invención, al proceso de la invención puede seguir un proceso continuo para la preparación de adhesivos y sellantes, así como una elaboración continua.

La presente invención debe describirse con más detalle en lo sucesivo por medio del ejemplo de realización.

15 **Ejemplo**

Síntesis continua de pre-polímero de poliuretano sililado con reactor de disco giratorio (spinning) y mezclador estático.

20 El siguiente ejemplo de la invención se realizó usando un reactor de disco giratorio (spinning) (cuerpo rotante A) el cual consiste en un disco liso con un diámetro de 20 cm y se compone de cobre; la superficie es cromada. El disco se encuentra en un eje vertical y está rodeado de una carcasa metálica que se enfría a 0°C. El disco se calienta desde adentro con un aceite de transferencia de calor. Reactores comparables también se describen detalladamente en los documentos WO00/48728, WO00/48729, WO00/48730, WO00/48731 y WO00/48732.

25 Polipropilenglicol 4000 (PPG 4000) (por ejemplo Acclaim® Polyol 4200N, de la Bayer AG), polipropilenglicol 8000 (PPG 8000) (por ejemplo Acclaim® Polyol 8200N, de la Bayer AG), 0.1 % neodecanoato de bismuto (empresa Aldrich) y 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI, por ejemplo Vestanat® IPDI, de la Evonik Industries GmbH), antes de la dosificación al disco se bombean directamente con ayuda de bombas de engranajes y para el catalizador con una bomba de HPLC y cobertura de nitrógeno a un mezclador estático y allí se mezclan continuamente. A continuación la mezcla se agrega con una rata de dosificación de 5 ml/s con una bomba de engranaje, con cobertura de nitrógeno, al centro del disco giratorio. Este rota con 900 rpm (rpm = revoluciones por minuto) y tiene una temperatura de 200°C. El poliuretano generado deja el disco (tiempo promedio de residencia sobre el disco: 3-4 s) y se enfría en la pared del reactor. Abandona el reactor rotante (spinning-disc) con una temperatura de 70°C. El contenido de NCO puede determinarse mediante toma de muestras y titulación o mediante una medición en línea de NCO. El poliuretano obtenido se conduce continuamente con otra bomba de engranaje a un mezclador estático y simultáneamente se dosifica de manera continua un estabilizante y la cantidad necesaria de un trialcoxisilano que contiene grupos amino a fin de convertir todos los grupos NCO presentes con la amina en urea (con cierre en los extremos). Después de dejar el dispositivo de mezcla continua el contenido de NCO se controla mediante espectroscopia de IR o en línea con medición de NIR (contenido de NCO residual 0%).

El tiempo necesario para la preparación de 10 kg: cerca de 0,6 h,

Contenido de NCO del poliuretano antes del cierre en los extremos	0.98 % en peso
Viscosidad del pre-polímero sililado ¹	57000 mPa s
MW ²	106700 g/mol
PDI ²	3.0
Máximo MP ²	57700 g/mol
¹ según DIN EN ISO 2555 EN	
² Peso molecular promedio (MW), polidispersidad (PDI) y máximo de la distribución de peso molecular (MP) determinada por GPC (estándar de poliestireno, solvente THF)	

ES 2 374 524 T3

Propiedades físicas del sellante de poliuretano sililado producido

	Sellante poliuretano sililado
Fuerza de tracción ³ / N/mm ²	2.66
Elongación ³ / %	129
Fuerza al 100% de elongación ³ /N/mm2	2.21
Tiempo de formación de piel /min	22
Modelo operacional	elástico
³ según DIN 53504	

REIVINDICACIONES

1. Proceso para preparar poliuretanos y/o poliureas sililados, el cual comprende los pasos:
- a) Aplicación de un componente β) que contiene isocianato y de un componente α) que contiene poliol y/o poliamina sobre al menos una superficie de un cuerpo A, la cual rota alrededor de un eje de rotación y la cual tiene una temperatura entre 60 y 400°C,
- b) Reacción del producto de reacción de β) isocianato y de α) poliol y/o poliamina con agente de sililación.
2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de sililación se aplica sobre una superficie del cuerpo A, en cuyo caso la aplicación se realiza en una región de la superficie en la que el grado de conversión de β) isocianato con α) poliol y/o poliamina sea de al menos 75 % molar, opcionalmente respecto del componente empleado en exceso.
3. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto de reacción de β) isocianato y de α) poliol y/o poliamina reacciona con un agente de sililación después de dejar el cuerpo A en un dispositivo de mezcla.
4. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la mezcla de reacción se enfría después de dejar la superficie del cuerpo A.
5. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el proceso opera de manera continua.
6. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la reacción del componente α) con componente β) se realiza con un exceso de grupos NCO.
7. Proceso según la reivindicación 6, caracterizado porque como agente de sililación se emplean alcoxisilanos que contienen grupos amino.
8. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la reacción del componente α) con el componente β) se realiza con un exceso de grupos de OH.
9. Proceso según la reivindicación 8, caracterizado porque como agente de sililación se emplean alcoxisilanos que contienen grupos isocianato.
10. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la superficie del cuerpo A se extiende a otros cuerpos rotantes de tal modo que la mezcla de reacción, antes de enfriarse, desde la superficie caliente del cuerpo rotante A alcance la superficie caliente de otro cuerpo rotante que tiene una superficie caliente.
11. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el cuerpo rotante A se presenta como un disco giratorio al cual se aplican los componentes de partida α) y β) individualmente y/o como mezcla con ayuda de un sistema de dosificación en la región central y para enfriar la mezcla de reacción está presente un dispositivo *quench* (de apagado) como una pared fría que rodea el disco giratorio, a la cual contacta la composición de reacción después de dejar la superficie caliente.
12. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la cantidad de agente de sililación que se aplica se controla mediante una medición con la que se determina el contenido de los grupos reactivos frente al agente de sililación en la mezcla de reacción que contiene poliuretanos/poliureas.
13. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el isocianato empleado en el componente β) es hexametildiisocianato-1,6 (HDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,4- y/o 2,6-toluidiisocianato (TDI), 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-difenilmetandiisocianato (MDI), m-xilendiisocianato (MXDI), m- o p-tetrametilxilendiisocianato (m-TMXDI, p-TMXDI), 4,4'-diclohexilmetandiisocianato (H12MDI), naftalen-1,5-diisocianato, ciclohexan-1,4-diisocianato, xililen-diisocianato hidrogenado (H6XDI), 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, tetrametoxibutan-1,4-diisocianato, butan-1,4-diisocianato, hexan-1,6-diisocianato (HDI), 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano (IMCI) y/o 1,12-dodecandiisocianato (C12DI).
14. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el poliol y/o la poliamina empleados en el componente α) son polipropilendiol, polipropilentriol, polipropileno poliol, polietilendiol, polietilentriol, polietileno poliol, polipropilendiamina, polipropilentriamina, polipropileno poliamina, poli-THF-diamina, polibutadiendiol, poliesterdiol, poliestertriol, poliesterpoliol, poliestereterdiol, poliesteretertriol, poliestereterpoliol, polipropilendiol, polipropilentriol, poli-THF-diol, polihexandiolcarbamatiol, policaprolactamadiol y policaprolactamatriol.