

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 237**

51 Int. Cl.:
C08K 3/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08707329 .2**
- 96 Fecha de presentación: **26.01.2008**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2118190**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.11.2009**

54 Título: **Poliuretanos rellenos de negro de carbono con elevada constante dieléctrica y resistencia a la perforación**

30 Prioridad:
07.02.2007 DE 102007005960

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.03.2012

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

72 Inventor/es:
**JENNINGER, Werner;
KÖHLER, Burkhard y
WAGNER, Joachim**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 377 237 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

Poliuretanos rellenos de negro de carbono con elevada constante dieléctrica y resistencia a la perforación eléctrica

5 La invención se refiere a poliuretanos rellenos de negro de carbono, preferentemente flexibles, que destacan por una elevada constante dieléctrica y resistencia a la perforación eléctrica, y que están constituidos por poli(óxidos de alquileno).

El objetivo consistía en preparar compuestos de poliuretano con elevada constante dieléctrica y elevada resistencia a la perforación eléctrica que, por ejemplo, fuesen de interés como dieléctricos en condensadores.

10 Poliuretanos rellenos de negro de carbono conductores con un alto módulo se describen por Novak en European Polymer Journal (2004) 40 (7), 1417-1422. Pero los compuestos conductores de electricidad se excluyen para el uso como dieléctricos.

En distintas referencias de la bibliografía se describen materiales compuestos preparados a base de negro de carbono y dispersiones acuosas de poliuretano: Material Letters (2004) 58 (27-28), 3606-3609; Chinese Chemical Letters (2004) 15 (8), 1001-1004; Sensors and Actuators, B:Chemical (2005) B105 (2), 187-193.

15 Las mezclas de poliuretano conocidas muestran ya percolación con un contenido reducido de negro de carbono del 0,7 %, aumentando la conductividad en un amplio margen hasta más del 10 % de contenido de negro de carbono y estando considerablemente influida por la acción de gases y vapores del disolvente. Este comportamiento las hace apropiadas para el uso como sensores de gas, pero menos apropiadas como dieléctrico.

20 Altafim describe en Materials Research (2003) 6 (2), 187-191 poliuretanos rellenos de negro de carbono que contienen aceite de ricino como componente de polioliol. Tales compuestos, sin embargo, tienen un módulo demasiado alto, puesto que el peso equivalente de OH del aceite de ricino es de 350 g/eq.

El documento US 2006096694-A describe adhesivos no conductores con elevada constante dieléctrica pero módulo alto provocado por los poliesterpolioles contenidos. Sin embargo son deseables compuestos con bajo módulo para algunos usos especiales.

25 Se descubrió que los poliuretanos rellenos de negro de carbono que contienen poliéteres preparados mediante catálisis con DMC (cianuro bimetálico) como componente, destacan por una elevada constante dieléctrica y resistencia a la perforación eléctrica. Los compuestos equiparables, cuyos poliuretanos contienen poli(óxido de alquileno) que se ha preparado mediante catálisis con hidróxido de metal alcalino o politetrahidrofurano, no consiguen para una constante dieléctrica dada la resistencia a la perforación de los nuevos compuestos.

30 Un objeto de la invención son transformadores de energía que presentan masas de poliuretano rellenas de negro de carbono como dieléctrico, estando compuestas las masas de poliuretano rellenas de negro de carbono como mínimo por

A) 99,1 - 70 % en peso de poliéteruretanos en los que se han incorporado componentes de polioliol, estando compuestos los componentes de polioliol por

35 a) 50 - 100 % en peso de poli(óxidos de alquileno) preparados mediante catálisis con DMC, en especial poli(óxidos de propileno), y

b) 0 - 50 % en peso de polioles exentos de restos del catalizador, en especial los que se han purificado por destilación o por cristalización o no se han preparado mediante polimerización por apertura de anillo de heterociclos de oxígeno, y

B) 0,1 - 30 % en peso de negro de carbono.

40 Ejemplos de los componentes de polioliol usados en los nuevos poliuretanos a) son los polioles descritos en los documentos WO 97/29146, EP-A 700 949 y EP-A 761 708. Se trata de poli(óxidos de alquileno) que pueden obtenerse mediante la polimerización por apertura de anillo de epóxidos, usándose el 85-100 %, preferentemente el 100 %, de óxido de propileno y pudiendo estar compuesto el resto por óxido de butileno, óxido de hexeno, viniloxirano, alilglicidiléter, butilglicidiléter, etilhexilglicidiléter, epiclorhidrina, óxido de etileno, fenilglicidiléter o cresilglicidiléter.

45 Como catalizadores se usan complejos de cianuro bimetálico (DMC), por ejemplo hexacianocobaltato de cinc. El uso ventajoso de tales poli(óxidos de alquileno) en poliuretanos se describió ya en los documentos US 6825376 y US 2004067315, en los que, no obstante, la elevada selectividad de tales polioles en la reacción con isocianato era decisiva para el uso que se pretendía.

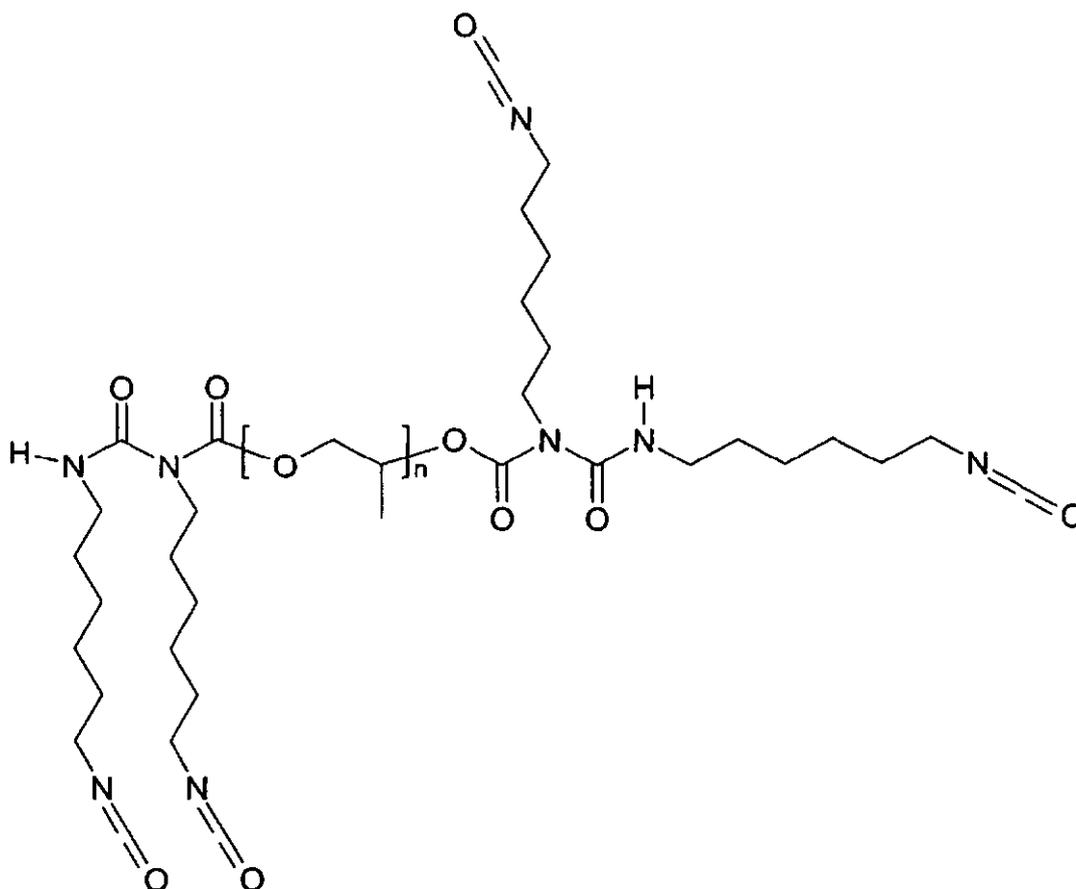
50 La masa molecular (promedio numérico Mn) de los componentes de polioliol incorporados en las mezclas de poliuretano que se usan según la invención a) es preferentemente 1000 - 14000 g/mol, de manera especialmente preferente 1500 - 8500 g/mol. La funcionalidad es preferentemente de 2-6, de manera especialmente preferente 2.

Como componentes de polioliol b) se usan preferentemente etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol,

propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, TMP, neopentilglicol, pentaeritritol, ciclohexanodimetanol, butilenglicol, aceite de ricino, aceite de ricino deshidratado, aceite de ricino hidrogenado, dimerdiol, hexanodiol, decanodiol, dodecanodiol, oligobutadieno con función hidroxilo, oligobutadieno con función hidroxilo hidrogenado, glicerina o TMP-monoaliléter.

- 5 La preparación de poliuretano A) se efectúa preferentemente mediante reacción de los componentes de poliol a) y dado el caso b) con 1,0-1,1 equivalentes de poliisocianatos a una temperatura de 15-120 °C, preferente mente 18 – 80 °C, en presencia o ausencia de catalizadores de la reacción NCO-OH, tales como compuestos de estaño o aminas. La mezcla de los componentes a), eventualmente b), poliisocianato y B) se efectúa en especial en aparatos de mezcla apropiados, que pueden registrar una elevada energía de cizallamiento, como por ejemplo en Speed-Mixer, y
10 opcionalmente mediante la acción adicional de ultrasonidos.

- Como poliisocianatos se usan preferentemente los de la siguiente serie: HDI, trimetil-HDI, IPDI, dodecahidro-MDI, norbornanodiisocianato, bisisocianatometilciclohexano, bisisocianatometilbenceno, TMXDI, 2,4-TDI o 2,6-TDI o sus mezclas, 2,2-MDI, 2,4-MDI o 4,4-MDI o sus mezclas, tipos de MDI que contienen MDI de 3 núcleos u oligo-MDI, siendo
15 preferentes isocianatos alifáticos, los di- o trimeros de los diisocianatos mencionados que contienen carbodiimidas o heterociclos de 4 ó 6 anillos, sus aductos de polioles de bajo peso molecular, tales como TMP, dietilenglicol o dipropilenglicol, sus prepolimeros de uretano o alofanato en polioles, que corresponden a los componentes a) descritos anteriormente. Son especialmente preferentes prepolimeros de alofanato, tal como se han descrito en el documento US 2005222365, usándose en una forma de realización preferente como polioles poli(óxidos de alquileo)=, que corresponden a los componentes a) descritos anteriormente. En especial se puede usar
20 favorablemente un prepolimero de alofanato de un poli(óxido de propileno) de masa molecular en la región de Mn = 2000 y HDI, preparado mediante catálisis con DMC, catalizándose preferentemente la alofanatización con octoato de cinc, que corresponde a la fórmula idealizada:



Fórmula (I)

- 25 en la que n representa un número de 30 hasta 38.

Negros de carbono de componente B) son especialmente tipos de negro de carbono de dispersión fina, que por ejemplo se pueden adquirir comercialmente en Degussa AG. Se usan de manera útil tipos de negro de carbono con un

tamaño de partícula promedio de como máximo 1 µm, preferentemente como máximo 100 nm y de modo especialmente preferente como máximo 50 nm. Los negros de carbono deben tener preferentemente al mismo tiempo una gran superficie BET, siendo la superficie BET particularmente superior a 250 m²/g, preferentemente superior a 500 m²/g y de modo especialmente preferente superior a 900 m²/g.

- 5 Los poliuretanos rellenos de negro de carbono conforme a la invención se pueden usar como dieléctrico en transformadores de energía de energía mecánica en eléctrica y de energía eléctrica en mecánica. Tales transformadores de energía se han descrito por ejemplo en el documento US-A- 6343129.

Ejemplo 1 (ejemplo de comparación)

- 10 Todas las materias primas líquidas se desgasificaron con cuidado en un procedimiento de tres etapas con argón, el negro de carbono se tamizaron a través de un tamiz de 125 µm. Se pesan 10 g de teratano 650 (INVISTA GmbH, D-65795 Hatterheim, politetrahidrofurano de masa molecular Mn = 650) con 0,596 g de RuB (Ketjenblack EC 300 J, producto de Akzo Nobel AG) en un recipiente de mezcla desechable de 60 ml (APM-Technika AG, Best. N.º 1033152) y se mezcla en un mezclador Speedmixer (producto de la empresa APM-Technika AG, CH-9435 Heerbrugg; Distribución D: Hauschild; Typ DAC 150 FVZ) 3 min a 3000 rpm dando una pasta homogénea. A continuación se pesan
- 15 y se añaden 0,005 g dilaurato de dibutilestaño (Metacure® T-12, Air Products and Chemicals, Inc.) y 6,06 g de isocianato N3300 (producto de BayermaterialScience AG) y se mezcla durante 1 minuto a 3000 revoluciones por minuto en el mezclador Speedmixer. La pasta de reacción se vierte sobre una placa de vidrio y se extiende con una rasqueta a un grosor de capa en húmedo de 500 µm obteniéndose una película homogénea con el 2 % de contenido en sólidos. La película se calienta a continuación 16 h a 80 °C.

- 20 Las propiedades de la película calentada están reproducidas en la siguiente tabla 1.

Ejemplo 2 (conforme a la invención)

- 25 Todas las materias primas líquidas se desgasificaron con cuidado en un procedimiento de tres etapas con argón, el negro de carbono se tamizó a través de un tamiz de 125 µm. Se pesan 10 g de Arcol PPG 2000 (producto de BMS AG, óxido de propileno catalizado con DMC de masa molecular promedio Mn=2000) con 0,636 g de negro de carbono (tipo Ketjenblack EC 300) en un recipiente de mezcla desechable de 60 ml y se mezcla en el mezclador Speedmixer 3 minutos a 3000 rpm hasta alcanzar una pasta homogénea. A continuación se pesan y se añaden 0,005 g de dilaurato de dibutilestaño y 7,13 g de isocianato Desmodur XP 2599 (producto de BayermaterialScience AG, prepolimeros de alofanato de la fórmula I, en la que se usó arcol PPG 2000 como poli(óxido de alquileno)) y se mezcla 1 minuto a 3000 rpm en un mezclador Speedmixer. La pasta de reacción se vierte sobre una placa de vidrio y se extiende con una rasqueta de grosor de capa húmeda de 500 µm obteniéndose una película homogénea de contenido en sólidos del 2 %.
- 30 La película se calienta a continuación 16 h a 80 °C.

Las propiedades de la película calentada están reproducidas en la tabla 1 siguiente.

Tabla 1: Datos de medición

Ejemplo	Contenido materia solida %	Constante dieléctrica DC	Conductividad DC S/cm	Intensidad de campo disruptivo MV/m
1	2	<4	5E-6	5
2	2	700	6E-11	30

- 35 La ventaja de las masas de poliuretano conformes a la invención se muestra en una constante dieléctrica esencialmente superior y en una conductividad esencialmente inferior para una intensidad de campo disruptivo claramente superior.

REIVINDICACIONES

1. Transformador de energía que presenta masas de poliuretano rellenas de negro de carbono como dieléctrico, estando compuestas las masas de poliuretano rellenas de negro de carbono como mínimo por

A) 99,1 - 70 % en peso de polieteruretanos en los que se han incorporado componentes de polioliol, estando compuestos los componentes de polioliol por

a) 50 - 100 % en peso de poli(óxidos de alquileo) preparados mediante catálisis con cianuro bimetálico (DMC), en especial poli(óxidos de propileno), y

b) 0 - 50 % en peso de polioles exentos de restos de catalizador, en especial los que se han purificado por destilación o por cristalización o no se han preparado mediante polimerización por apertura de anillo de heterociclos de oxígeno, y

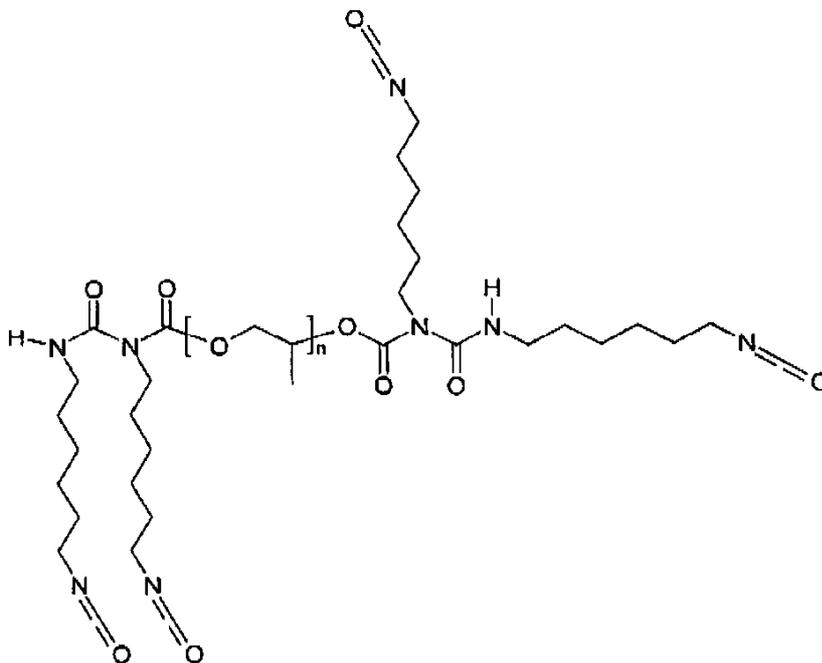
B) 0,1 - 30 % en peso de negro de carbono.

2. Transformador de energía según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el componente de polioliol a) representa el 100 % en peso.

3. Transformador de energía según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** como isocianatos se usan prepolimeros de alofanato.

4. Transformador de energía según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** como isocianatos se usan prepolimeros de alofanato que como componente de polioliol contienen poli(óxidos de alquileo) preparados mediante catálisis con DMC.

5. Transformador de energía según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** como isocianato se usa un prepolimero de alofanato según la fórmula (I)



Fórmula (I) n=30-38

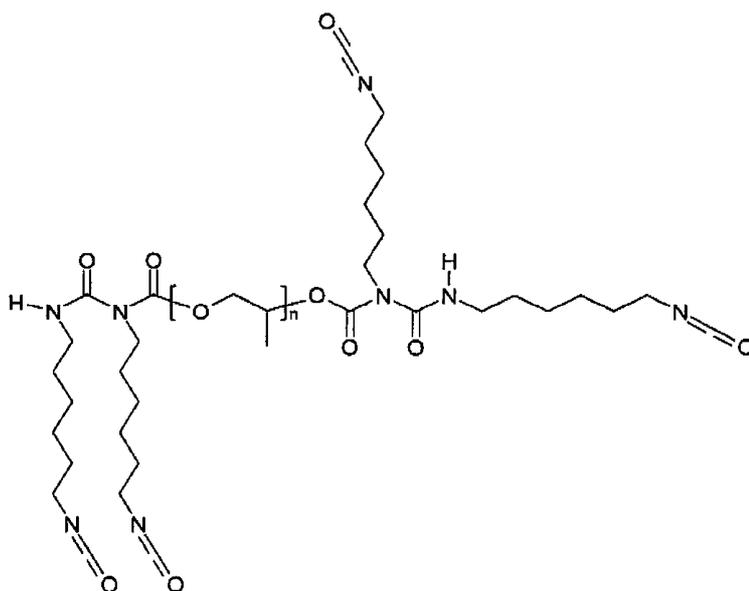
y/o el poliuretano está basado en un prepolimero, habiéndose preparado el poli(óxido de propileno) en el que está basado el prepolimero mediante catálisis con DMC.

6. Uso de masas de poliuretano rellenas de negro de carbono como dieléctrico en transformadores de energía para la transformación de energía mecánica en eléctrica y de energía eléctrica en mecánica, estando compuestas las masas de poliuretano rellenas de negro de carbono como mínimo por

A) 99,1 - 70 % en peso de polieteruretanos en los que se han incorporado componentes de polioliol, estando

constituidos los componentes de polioli por

- a) 50 – 100 % en peso de poli(óxidos de alquileo) preparados mediante catálisis con DMC, en especial poli(óxidos de propileno), y
- 5 b) 0 - 50 % en peso polioles exentos de restos de catalizador, en especial los que se han purificado por destilación o por cristalización o no se prepararon mediante polimerización por apertura de anillo de heterociclos de oxígeno, y
- B) 0,1 - 30 % en peso de negro de carbono.
7. Condensador eléctrico que presenta masas de poliuretano rellenas de negro de carbono como dieléctrico, estando constituidas las masas de poliuretano rellenas de negro de carbono como mínimo por
- 10 A) 99,1 - 70 % en peso de polieteruretanos en los que se han incorporado componentes de polioli, estando constituidos los componentes de polioli por
- a) 50 – 100 % en peso de poli(óxidos de alquileo) preparados mediante catálisis con DMC, en especial poli(óxidos de propileno), y
- 15 b) 0 - 50 % en peso de polioles exentos de restos de catalizador, en especial los que se han purificado por destilación o por cristalización o no se prepararon mediante polimerización por apertura de anillo de heterociclos de oxígeno, y
- B) 0,1 - 30 % en peso de negro de carbono.
8. Poliuretanos según la reivindicación 7, **caracterizados porque** el componente de polioli a) representa el 100 % en peso.
- 20 9. Poliuretanos según la reivindicación 7 ó 8, **caracterizados porque** como isocianatos se usan prepolimeros de alofanato.
10. Poliuretanos según por lo menos una de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizados porque** como isocianatos se usan prepolimeros de alofanato que contienen poli(óxidos de alquileo) preparados mediante catálisis con DMC como componente de polioli.
- 25 11. Poliuretanos según por lo menos una de las reivindicaciones 7 a 10, **caracterizados porque** como isocianato se usa un prepolimero de alofanato según la fórmula (I)



Fórmula (I) $n=30-38$

- 30 y/o el poliuretano está basado en un prepolimero, habiéndose preparado el poli(óxido de propileno) en el que está basado el prepolimero mediante catálisis con DMC.