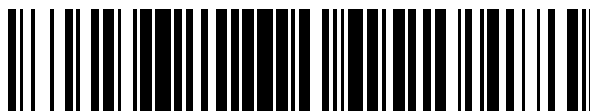


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 590**

51 Int. Cl.:
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08804710 .5**
96 Fecha de presentación: **25.09.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2185615**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.05.2010**

54 Título: **Prepolímero NCO-funcional a base diisocianato de dicitclohexilmetano, diisocianato de isoforona y poliéter-poliolios con tendencia reducida a la cristalización**

30 Prioridad:
10.11.2007 DE 102007053687

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.03.2012

73 Titular/es:
Evonik Degussa GmbH
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:
RAUKAMP, Andre;
HOPPE, Dirk;
NACKE, Christoph y
LOMÖLDER, Rainer

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 377 590 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

5 Prepolímero NCO-funcional a base diisocianato de dicitclohexilmetano, diisocianato de isoforona y poliéter-poliol con tendencia reducida a la cristalización.

10 La invención se refiere a prepolímeros NCO-funcionales a base diisocianato de dicitclohexilmetano (en lo que sigue H₁₂MDI) y poliéter-poliol con tendencia reducida a la cristalización, en donde el H₁₂MDI se mezcla proporcionalmente con un diisocianato de isoforona (en lo que sigue IPDI) monómero adicional y, por consiguiente, se puede reducir o impedir por completo la tendencia a la cristalización, así como a la preparación y uso.

15 El documento EP-A 0 019 368 da a conocer prepolímeros de NCO que se preparan a partir de polipropilenglicol, una mezcla de H₁₂MDI/IPDI y un prolongador de la cadena de cadena corta, tal como dipropilenglicol o dietilenglicol; a partir de éstos, mediante reacciones ulteriores, resultan dispersiones acuosas para revestimientos.

El documento EP-A 0 452 775 da a conocer elastómeros de PU-poliurea alifáticos, insensibles a la luz a base de prepolímeros de NCO, preparados a partir de poliéster-poliol y una mezcla de IPDI/ H₁₂MDI.

20 El documento EP-A 1 197 505 da a conocer prepolímeros de NCO líquidos transparentes, basados en poli(oxitetrametilen)glicol y en cada caso IPDI o H₁₂MDI (D3: véase los pasajes citados en el Informe de Búsqueda Internacional).

25 El documento DE 24 47 625 A1 da a conocer prepolímeros de NCO con una menor tendencia a la cristalización, a base de 4,4'-MDI o MDI bruto, al que se le agregó el isómero 2,4'-MDI.

30 Prepolímeros de poliuretano NCO-funcionales son conocidos desde hace tiempo [*Polyurethane für Lacke und Beschichtungen, Dr. Manfred Bock, 1999, 23 y siguientes, 157 y siguientes*]. En combinación, p. ej., con poliaminas o poliols, pueden utilizarse para formar polímeros de elevado peso molecular para la producción de revestimientos, pegamentos, elastómeros y resinas coladas, o también pueden encontrar aplicación como 1K sistemas de un componente que endurecen por la humedad.

35 La preparación de prepolímeros de poliuretano NCO-funcionales tiene lugar con un exceso de diisocianatos monómeros. A través de la relación estequiométrica, pueden ajustarse de manera preestablecida las propiedades físicas y químicas del prepolímero tales como viscosidad e índice de NCO. Estas propiedades son particularmente importantes para el uso de estos prepolímeros como componentes reticulantes para sistemas de resinas coladas que son elaborados mediante instalaciones de mezcladura de dos componentes.

40 Mediante la elección preestablecida del poliéter-poliol para la prepolimerización de H₁₂MDI se puede ajustar la viscosidad del prepolímero a la viscosidad del poliol y, por consiguiente, alcanzar una mezcladura homogénea. Dado que a menudo las instalaciones mezcladoras de dos componentes no permiten ningún ajuste variable de la relación de mezcla, se puede mediante el ajuste....

45 Sin embargo, los prepolímeros a base de H₁₂MDI tienden a menudo al enturbiamiento mediante cristalización parcial durante el almacenamiento y deben ser tratados previamente (homogeneizados) por medio de la temperatura antes del uso.

Misión de esta invención era reducir esta tendencia a la cristalización y, al mismo tiempo, conservar la buena estabilidad a la intemperie de sistemas basados en H₁₂MDI.

50 La solución de acuerdo con la invención al problema consiste en emplear mezclas del H₁₂MDI con 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato (en lo que sigue diisocianato de isoforona, abreviado IPDI) para la prepolimerización.

Objeto de la invención es un prepolímero de poliuretano NCO-funcional con una funcionalidad NCO de ≥ 2 y un contenido en NCO de 5-30% en peso, a base de

- 55 A) 20 - 80% en peso de diisocianato de dicitclohexilmetano (H₁₂MDI),
 B) 5 - 20% en peso de diisocianato de isoforona (IPDI),
 C) 5 - 75% en peso de al menos un poliéter-poliol con una funcionalidad de 2 a 5, un índice de OH de 20 a 800

mg de KOH/g y un peso molecular medio M_w de 200 a 8000 g/mol.

El valor particular de estas formulaciones se encuentra en la sencilla capacidad de manipulación de estos sistemas conservando las propiedades elastómeras mediante la elección preestablecida de la mezcla de isocianatos con el fin de evitar la tendencia a la cristalización.

Por prepolímeros de poliuretano NCO-funcionales de acuerdo con la invención se han de entender compuestos, para cuya preparación se hacen reaccionar disocianatos monómeros en cantidades superiores a las estequiométricas con poliéter-poliolios polifuncionales.

Como componente A) pueden emplearse, en principio, todos los isómeros del H_{12} MDI, a saber, diisocianato de 2,2'-y 2,4'- y 4,4'-diciclohexilmetano, solos o en mezclas. Preferiblemente, el H_{12} MDI se compone de al menos 80% en peso del 4,4'- H_{12} MDI, preferiblemente de 85 - 95% y hasta 5 a 20% en peso, preferiblemente 7 - 15% en peso de 2,4'- H_{12} MDI. Preferiblemente, el H_{12} MDI contiene una pequeña proporción de 2,2'- H_{12} MDI menor que 5% en peso, preferiblemente menor que 1% en peso. El contenido en trans,trans-4,4'- H_{12} MDI es menor que 30%, preferiblemente de 5 a 25%.

B) Como componente B se emplea 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexildiisocianato (en lo que sigue diisocianato de isoforona, abreviado IPDI).

En el caso de los poliéter-poliolios C) se trata de polialcoxilquilenos con grupos OH en posición terminal. Se obtienen mediante la adición de éteres cíclicos tales como óxido de etileno y/o con mayor frecuencia óxido de propileno en moléculas iniciadoras bifuncionales. Si estas últimas se mezclan con iniciadores trifuncionales, también se pueden conseguir productos de reacción ramificados. Como moléculas iniciadoras sirven, por norma general, alcoholes polivalentes tales como etilenglicol, 1,2-propanodiol, trimetilpropano, glicerol o azúcares. Para aplicaciones especiales, se ofrecen también poliéteres tetrafuncionales iniciados sobre diaminas alifáticas.

Poliéter-poliolios preferidos presentan 2 - 5, de manera particularmente preferida 2 - 3 grupos OH por cada molécula. Éstos pueden ser tanto primarios como también secundarios. Alcoholes preferidos son etilenglicol, 1,2-propanodiol, trimetilpropano, glicerol y pentaeritritol. Óxidos de alquileo preferidos son óxido de etileno y óxido de propileno. También pueden emplearse mezclas.

El índice de OH asciende a 20 hasta 800 mg de KOH/g, preferiblemente a 30 hasta 200 mg de KOH/g. El peso molecular M_w asciende a 200 - 8000, preferiblemente 500 - 6000 g/mol.

Como poliéter-poliolios adecuados pueden emplearse, p. ej. VORANOL CP 4755, VORANOL CP 3355 (DOW Chemical Company), o también POLY G - 30-400 T (Arch Chemicals, Inc.).

Estos prepolímeros de poliuretano de acuerdo con la invención presentan una funcionalidad de NCO de ≥ 2 , preferiblemente de 2 a 3. El contenido en NCO (medido según la norma DIN EN ISO 11909) asciende a 5 hasta 30% en peso, preferiblemente a 10 hasta 25% en peso. Además, presentan una viscosidad a 23°C de 100 mPas hasta 2500 mPas (medida según la norma DIN EN ISO 3219).

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de prepolímeros de poliuretano NCO-funcionales con una funcionalidad NCO de ≥ 2 y un contenido en NCO de 5 - 30% en peso, a base de

- A) 20 - 80% en peso de diisocianato de diciclohexilmetano (H_{12} MDI),
 - B) 5 - 20% en peso de diisocianato de isoforona (IPDI),
 - C) 5 - 75% en peso de al menos un poliéter-poliol con una funcionalidad de 2 a 5, un índice de OH de 20 a 800 mg de KOH/g y un peso molecular medio M_w de 200 a 8000 g/mol,
- mediante reacción de los componentes A) y B) con C).

La preparación de los prepolímeros de acuerdo con la invención tiene lugar mediante reacción de los componentes A) y B) con el poliéter-poliol C) a aprox. 60°C. En este caso, los componentes A) y B) pueden hacerse reaccionar simultáneamente con el componente C). Sin embargo, también es posible hacer reaccionar los componentes individualmente con el componente C) y, a continuación, mezclar los dos prepolímeros, así obtenidos, para formar el prepolímero de poliuretano de acuerdo con la invención. A menudo, para ello se emplean catalizadores de metales con el fin de reducir los tiempos del proceso. Sin embargo, también son en principio adecuados catalizadores

amínicos. Catalizadores adecuados son, p. ej., dilaurato de dibutil-estaño o diacetato de dibutil-estaño.

Objeto de la invención es también el uso de los polímeros de poliuretano de acuerdo con la invención como aglutinantes que endurecen con la humedad, o como reticulantes de polioles polifuncionales, o también otros productos reactivos con respecto a los grupos isocianato, en particular en sistemas de poliuretano de 2 componentes y, en especial, de revestimientos, pegamentos, elastómeros y resinas coladas.

Son asimismo objeto de la invención revestimientos, pegamentos, elastómeros, resinas coladas, sistemas de poliuretano de 2 componentes, objetos revestidos y objetos que contienen a los prepolímeros de poliuretano de acuerdo con la invención. Los polioles polifuncionales utilizados para ello, que se hacen reaccionar con el prepolímero de acuerdo con la invención, presentan por lo general un índice de OH de 5 - 400 mg de KOH/g. Son adecuados poliéteres-polioles, policaprolactonas, politetrametilenglicol, poliacrilato-polioles, policarbonato-polioles y poliéster-polioles.

Como poliéster-polioles son adecuados todos los productos de policondensación a base de un exceso de alcoholes polifuncionales de bajo peso molecular con ácidos carboxílicos polivalentes o sus anhídridos.

Por policaprolactonas se han de entender productos de polimerización de la caprolactona en presencia de un alcohol o de un diol.

Por politetrametilenglicol se han de entender polímeros del tetrahidrofurano.

Por policarbonato-polioles se han de entender polímeros de diésteres de ácido carbónico macrocíclicos.

Por poliacrilato-polioles se han de entender polímeros a base de derivados del ácido acrílico y metacrílico, principalmente los ésteres.

Además de ello, pueden encontrar aplicación además estabilizadores, con el fin de mejorar la estabilidad frente a la luz y el envejecimiento.

Seguidamente, la invención se explica con mayor detalle mediante ejemplos.

Ejemplos

Las siguientes formulaciones de ejemplo presentan un índice de NCO de aprox. 16% en peso.

La preparación tuvo lugar en un sistema de aparatos con agitación por émbolo de tres bocas utilizando nitrógeno seco con una pureza de 99,999%. Se dispusieron los componentes de la receta y se calentaron hasta 60°C. Al alcanzar el índice teórico de NCO, se enfrió a la temperatura del entorno hasta la temperatura ambiente.

Formulación comparativa:

54,67% en peso de H₁₂MDI

45,30% en peso de VORANOL CP 4755, Mw: 5000, índice de OH: 35 mg de KOH/g;
funcionalidad: 3

0,03% en peso de dilaurato de dibutylestaño (DBTDL)

Formulación I estable a la cristalización, de acuerdo con la invención

42,30% en peso de H₁₂MDI

10,60% en peso de IPDI

47,07% en peso de VORANOL CP 4755

0,03% en peso de dilaurato de dibutylestaño (DBTDL)

Formulación II estable a la cristalización, de acuerdo con la invención

36,45% en peso de H₁₂MDI

15,62% en peso de IPDI

47,90% en peso de VORANOL CP 4755

0,03% en peso de dilaurato de dibutylestaño (DBTDL)

ES 2 377 590 T3

Propiedades de las formulaciones I+II estables frente a la cristalización

- contenido en NCO (norma DIN EN ISO 11909) :aprox. 16% en peso
- viscosidad (norma DIN EN ISO 3219) : aprox. 250 mPas
- 5 - aspecto (visual) : claro
- funcionalidad (media numérica, teórica): aprox. 2,1

10 Se comprobó que la cristalización de los prepolímeros de poliuretano a bajas temperaturas tiene lugar de forma más rápida, de modo que todos los prepolímeros resultantes se almacenaron a 4°C y se sometieron diariamente a una valoración visual.

15 De manera correspondiente al método arriba mencionado, todas las formulaciones se examinaron diariamente en cuanto a las manifestaciones de cristalización. La siguiente Tabla reproduce el tiempo en días, durante el cual la formulación respectiva no mostraba símbolo alguno de cristalización

	Tiempo estable a la cristalización en días
Formulación comparativa	1 – 3
Formulación I	90
Formulación II	> 90

Ejemplos de aplicación:

20 Las formulaciones se elaboraron para formar una resina colada y, para ello, se hicieron reaccionar con un poliéter-poliol.

Se realizó estequiométricamente una reticulación con un poliéter-poliol que presentaba

- un índice de OH de aprox. 400 mg de KOH/g, así como los siguientes aditivos:
- 2% de HALS (fotoestabilizante de aminas impedidas estéricamente)
- 25 - 2% de absorbedor de UV sobre una base de benzotriazol
- 0,2% de BYK 070 (desespumante)
- 0,1% de COSCAT 83 (catalizador)

30 Para valorar la estabilidad a la luz de las formulaciones anteriores tuvo lugar un ensayo rápido a la intemperie según la norma ISO 4892-3 (QUV-B).

Para ellos, placas coladas de aprox. 1 mm de espesor de capa se expusieron durante 1000 horas al siguiente ciclo de exposición a la intemperie continuo:

- 4 horas de UV-B a una temperatura de la superficie de aprox. 55°C
- 35 - 4 horas de condensación a una temperatura de la superficie de aprox. 45°C

Los tubos de UV-B utilizados poseían una intensidad de 0,8 vatios/m² (medida a una longitud de onda de 313 nm).

40 La siguiente Tabla reproduce la magnitud del amarilleamiento. Para ello, se determinó el valor b conforme a la norma ISO 7724-3.

	Δb [b (después de exposición a la intemperie) – b (antes de exposición a la intemperie)]
Formulación comparativa	2,74
Formulación I	2,92
Formulación II	2,72

Todas las formulaciones presentaban un nivel de amarilleamiento equiparable.

REIVINDICACIONES

- 1.- Prepolímero de poliuretano NCO-funcional con una funcionalidad NCO de ≥ 2 y un contenido en NCO de 5 - 30% en peso, a base de
- 5 A) 20 - 80% en peso de diisocianato de dicitohexilmetano (H_{12} MDI),
 B) 5 - 20% en peso de diisocianato de isoforona (IPDI),
 C) 5 - 75% en peso de al menos un poliéter-poliol con una funcionalidad de 2 a 5, un índice de OH de 20 a 800 mg de KOH/g y un peso molecular medio Mw de 200 a 8000 g/mol.
- 10 2.- Prepolímero de poliuretano NCO-funcional según la reivindicación 1, caracterizado porque éste presenta una viscosidad a 23°C de 100 mPas a 2500 mPas (medida según la norma DIN EN ISO 3219).
- 3.- Prepolímero de poliuretano NCO-funcional según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el componente A) se compone de 75 - 95% en peso de 4,4'- H_{12} MDI con un contenido en trans, trans menor que 30%.
- 15 4.- Prepolímero de poliuretano NCO-funcional según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque están contenidos poliéter-poliol C) a base de alcoholes seleccionados de etilenglicol, 1,2-propanodiol, trimetilolpropano, glicerol y/o pentaeritritol y óxido de etileno y/u óxido de propileno.
- 20 5.- Prepolímero de poliuretano NCO-funcional según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque poliéter-poliol C) presentan 2 - 5 grupos OH por molécula y un Mw de 500 a 6000 g/mol.
- 6.- Procedimiento para la preparación de prepolímeros de poliuretano NCO-funcionales con una funcionalidad NCO de ≥ 2 y un contenido en NCO de 5 - 30% en peso, a base de
- 25 A) 20 - 80% en peso de diisocianato de dicitohexilmetano (H_{12} MDI),
 B) 5 - 20% en peso de diisocianato de isoforona (IPDI),
 C) 5 - 75% en peso de al menos un poliéter-poliol con una funcionalidad de 2 a 5, un índice de OH de 20 a 800 mg de KOH/g y un peso molecular medio Mw de 200 a 8000 g/mol, mediante reacción de los componentes A) y B) con C).
- 30 7.- Uso de prepolímeros de poliuretano NCO-funcionales con una funcionalidad NCO de ≥ 2 y un contenido en NCO de 5 - 30% en peso, a base de
- 35 A) 20 - 80% en peso de diisocianato de dicitohexilmetano (H_{12} MDI),
 B) 5 - 20% en peso de diisocianato de isoforona (IPDI),
 C) 5 - 75% en peso de al menos un poliéter-poliol con una funcionalidad de 2 a 5, un índice de OH de 20 a 800 mg de KOH/g y un peso molecular medio Mw de 200 a 8000 g/mol, para la producción de revestimientos, pegamentos, elastómeros y resinas coladas y sistemas de poliuretano de 2 componentes.
- 40 8.- Revestimientos que contienen un prepolímero de poliuretano NCO-funcional con una funcionalidad NCO de ≥ 2 y un contenido en NCO de 5 - 30% en peso, a base de
- 45 A) 20 - 80% en peso de diisocianato de dicitohexilmetano (H_{12} MDI),
 B) 5 - 20% en peso de diisocianato de isoforona (IPDI),
 C) 5 - 75% en peso de al menos un poliéter-poliol con una funcionalidad de 2 a 5, un índice de OH de 20 a 800 mg de KOH/g y un peso molecular medio Mw de 200 a 8000 g/mol.
- 9.- Pegamentos que contienen un prepolímero de poliuretano NCO-funcional con una funcionalidad NCO de ≥ 2 y un contenido en NCO de 5 - 30% en peso, a base de
- 50 A) 20 - 80% en peso de diisocianato de dicitohexilmetano (H_{12} MDI),
 B) 5 - 20% en peso de diisocianato de isoforona (IPDI),
 C) 5 - 75% en peso de al menos un poliéter-poliol con una funcionalidad de 2 a 5, un índice de OH de 20 a 800 mg de KOH/g y un peso molecular medio Mw de 200 a 8000 g/mol.
- 55 10.- Elastómeros que contienen un prepolímero de poliuretano NCO-funcional con una funcionalidad NCO de ≥ 2 y un contenido en NCO de 5 - 30% en peso, a base de
- A) 20 - 80% en peso de diisocianato de dicitohexilmetano (H_{12} MDI),

- B) 5 - 20% en peso de diisocianato de isoforona (IPDI),
C) 5 - 75% en peso de al menos un poliéter-poliol con una funcionalidad de 2 a 5, un índice de OH de 20 a 800 mg de KOH/g y un peso molecular medio Mw de 200 a 8000 g/mol.
- 5 11.- Resinas coladas que contienen un prepolímero de poliuretano NCO-funcional con una funcionalidad NCO de ≥ 2 y un contenido en NCO de 5 - 30% en peso, a base de
A) 20 - 80% en peso de diisocianato de dicitclohexilmetano (H_{12} MDI),
B) 5 - 20% en peso de diisocianato de isoforona (IPDI),
10 C) 5 - 75% en peso de al menos un poliéter-poliol con una funcionalidad de 2 a 5, un índice de OH de 20 a 800 mg de KOH/g y un peso molecular medio Mw de 200 a 8000 g/mol.
- 12.- Sistemas de poliuretano de dos componentes que contienen un prepolímero de poliuretano NCO-funcional con una funcionalidad NCO de ≥ 2 y un contenido en NCO de 5 - 30% en peso, a base de
A) 20 - 80% en peso de diisocianato de dicitclohexilmetano (H_{12} MDI),
15 B) 5 - 20% en peso de diisocianato de isoforona (IPDI),
C) 5 - 75% en peso de al menos un poliéter-poliol con una funcionalidad de 2 a 5, un índice de OH de 20 a 800 mg de KOH/g y un peso molecular medio Mw de 200 a 8000 g/mol.
- 13.- Objetos que contienen un prepolímero de poliuretano NCO-funcional con una funcionalidad NCO de ≥ 2 y un contenido en NCO de 5 - 30% en peso, a base de
A) 20 - 80% en peso de diisocianato de dicitclohexilmetano (H_{12} MDI),
B) 5 - 20% en peso de diisocianato de isoforona (IPDI),
20 C) 5 - 75% en peso de al menos un poliéter-poliol con una funcionalidad de 2 a 5, un índice de OH de 20 a 800 mg de KOH/g y un peso molecular medio Mw de 200 a 8000 g/mol.
- 25 14.- Objetos revestidos con un prepolímero de poliuretano NCO-funcional con una funcionalidad NCO de ≥ 2 y un contenido en NCO de 5 - 30% en peso, a base de
A) 20 - 80% en peso de diisocianato de dicitclohexilmetano (H_{12} MDI),
B) 5 - 20% en peso de diisocianato de isoforona (IPDI),
30 C) 5 - 75% en peso de al menos un poliéter-poliol con una funcionalidad de 2 a 5, un índice de OH de 20 a 800 mg de KOH/g y un peso molecular medio Mw de 200 a 8000 g/mol.