

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 904**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/81** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.10.2009 E 09748737 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **28.09.2011 EP 2367864**

54 Título: **MONOADUCTOS 1:1 pobres en monómeros a base de compuestos OLEFÍNICOS reactivos y DIISOCIANATOS utilizando inhibidores incorporables**

30 Prioridad:

**22.12.2008 DE 102008055078**  
**25.08.2009 DE 102009028862**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**06.02.2013**

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)**  
**Rellinghauser Straße 1- 11**  
**45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**SPYROU, EMMANOUIL;**  
**KOHLSTRUK, STEPHAN;**  
**GOLLAN, ELKE;**  
**HENSCHKE, ANDREA y**  
**FRESMANN, NICOLE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 394 904 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 Monoaductos 1:1 pobres en monómeros a base de compuestos olefínicos reactivos y diisocianatos utilizando inhibidores incorporables

Esta invención se refiere a monoaductos 1:1 pobres en monómeros a base de compuestos olefínicos reactivos y diisocianatos, a la preparación y al uso.

10 Los monoaductos a base de compuestos olefínicos reactivos y diisocianatos son, en virtud de su heterofuncionalidad inherente, valiosos eslabones en la síntesis, empleables de forma versátil. Campos de aplicación se encuentran, p. ej., en el sector de la preparación de derivados funcionalizados con acrílo, con contenido en grupos uretano, mediante reacción del grupo isocianato con reactivos monofuncionales o en la preparación de correspondientes resinas funcionalizadas con acrílo, endurecibles por UV, mediante reacción del grupo isocianato con participantes en la reacción polifuncionales. También es posible la preparación de poliisocianatos, p. ej. mediante homo- o co-polimerización iniciada en los radicales del grupo (met)acrilo. La propensión a la reacción de los grupos NCO de polímeros de este tipo facilita de modo sencillo y bajo condiciones suaves el acceso a polímeros hechos a medida con un perfil singular de propiedades.

20 El empleo de isocianatos con dobles enlaces olefínicos se ha descrito ya con mucha frecuencia en la bibliografía de patentes, p. ej. para la preparación de reticulantes (documento DE 35 01 493) y sistemas autorreticulantes (documento US 4.861.853), también sobre una base acuosa (documento EP 0 519 513).

25 Aduetos a base de diisocianatos y compuestos olefínicos reactivos se obtienen clásicamente por reacción de los precursores en la relación molar 1:1 (NCO/OH = 2:1). En el caso de este procedimiento se forma como producto obligatoriamente una mezcla a base de monoaducto heterofuncional, bisaducto (aducto 1:2) y monómero residual en la relación de aproximadamente 1 : 1 : 1. Mediante el empleo de un exceso de diisocianato se puede reducir el contenido en bisaducto de la mezcla. A cambio aumenta la proporción de monómero residual. En el caso de emplear un exceso de (met)acrilato de hidroxialquilo se establece el efecto inverso. Los bisaductos, en forma de diacrilatos, y en contraposición al correspondiente monoaducto, ya no cumplen el criterio deseado de la heterofuncionalidad. Reducen la calidad del monoaducto y tampoco se quedan sin ejercer un efecto sobre la calidad y el cuadro de propiedades de los productos finales pretendidos. Las mismas consideraciones se cumplen también para el diisocianato de partida en exceso, que permanece en el aducto. Además de ello, los diisocianatos son compuestos muy reactivos. Representantes de esta clase de sustancias se han de clasificar por este motivo como tóxicos y de manera correspondiente, se han de caracterizar como productos químicos de hecho. Por lo tanto, básicamente, se debería evitar un elevado contenido residual en diisocianato monómero en el producto.

40 La separación por destilación del contenido en monómero residual se considera generalmente difícil, dado que mediante la sollicitación de la temperatura de la mezcla se produce una polimerización (gelificación) indeseada de los dobles enlaces olefínicos reactivos.

45 El documento EP 1 179 555 describe la preparación de aductos pobres en monómeros de este tipo a partir de (met)acrilatos de hidroxialquilo y diisocianatos mediante separación del diisocianato monómero con ayuda de una destilación de corto recorrido con el empleo de mezclas de catalizadores y condiciones especiales. Esto es ciertamente posible desde un punto de vista técnico, pero funciona sólo manteniendo con gran precisión las condiciones del ensayo. Ya con ligeras variaciones de la temperatura de destilación, la presión, la corriente de gas inhibidor, la relación NCO/OH o el material de la pared, existe el riesgo de que el producto polimerice dentro de la columna de destilación de corto recorrido y, con ello, se vuelva inservible y, adicionalmente, sea necesario un considerable gasto de purificación.

50 Por lo tanto, la misión era encontrar nuevos monoaductos 1:1 y un procedimiento para su preparación que no contenga los inconvenientes conocidos hasta ahora en el estado de la técnica tales como, por ejemplo, la susceptibilidad a la gelificación, tanto en la columna de destilación como también en el propio residuo y, en particular, haga accesibles, con una propensión claramente menor a los errores, aductos pobres en monómeros a base de compuestos olefínicos reactivos y diisocianatos.

55 Sorprendentemente, se encontró que nuevos monoaductos 1:1 pobres en monómeros, a base de compuestos olefínicos reactivos y diisocianato se pueden preparar de manera particularmente sencilla y segura mediante destilación si están presentes en tal caso inhibidores de la polimerización incorporables.

60 Objeto de la invención son monoaductos 1:1 pobres en monómeros con un contenido en diisocianato libre inferior

a 5% en peso, preferiblemente inferior a 1,0% en peso, obtenidos a partir de los compuestos de partida

A) al menos un diisocianato alifático, cicloalifático y/o aralifático en una cantidad de 1-20 mol,

y

B) 1 mol de al menos un compuesto olefínico reactivo con un grupo OH, en donde el diisocianato que no

5 ha reaccionado se separa del producto de reacción mediante una destilación de corto recorrido,

caracterizados porque

la destilación de corto recorrido tiene lugar en presencia de

C) al menos un inhibidor que dispone de al menos un grupo funcional reactivo con

10 respecto a grupos NCO, ascendiendo la cantidad del inhibidor, referido al peso de la suma de un mol de

diisocianato A) y un mol de un compuesto B) olefínico reactivo (corresponde a una relación NCO/OH de 2:1)

entre 0,1 – 3 % en peso,

y en donde el inhibidor puede añadirse antes o después de la reacción de A) con B), y el inhibidor

1. se presenta en forma libre,

y/o

15 2. se presenta ligado al componente A)

y/o

3. se presenta ligado al producto de reacción de A) con B),

20 y en donde durante el proceso de destilación o de todo el proceso se conduce al menos un gas inhibidor a través de los sistemas de aparatos.

Objeto de la invención es también un procedimiento para la preparación de monoadductos 1:1 pobres en monómeros con un contenido en diisocianato libre inferior a 5% en peso, preferiblemente inferior a 1,0% en peso, a partir de los compuestos de partida

25 A) al menos un diisocianato alifático, cicloalifático y/o aralifático en una cantidad de 1-20 mol,

y

B) 1 mol de al menos un compuesto olefínico reactivo con al menos un grupo OH,

obtenido mediante reacción en un intervalo de temperaturas de 40 – 120°C y, en el que, a

30 continuación, el diisocianato que no ha reaccionado se separa del producto de reacción mediante una

destilación de corto recorrido a 80 – 220°C/0,1 – 10 mbar,

caracterizado porque

la destilación de corto recorrido tiene lugar en presencia de

C) al menos un inhibidor que dispone de al menos un grupo funcional reactivo con respecto a grupos

35 NCO, siendo la cantidad del inhibidor entre 0,1 – 3 % en peso, referido al peso de la suma de un mol de

diisocianato A) y un mol de un compuesto B) olefínico reactivo, corresponde a una relación NCO/OH de 2:1,

en el que el inhibidor puede añadirse antes o después de la reacción de A) con B),

y en donde durante el proceso de destilación o de todo el proceso se conduce al menos un gas inhibidor a

través de los sistemas de aparatos.

40 Los monoadductos 1:1 pobres en monómeros a base de diisocianatos A) y compuestos B) olefínicos reactivos con un contenido en diisocianato libre inferior a 5% en peso, preferiblemente inferior a 1,0% en peso, se obtienen en principio mediante reacción de 1 - 20, preferiblemente 1 - 4,9 mol, de manera particularmente preferida 1,5 - 4 mol

de diisocianato A), con 1 mol de un compuesto B) olefínico reactivo en un intervalo de temperaturas de 40 - 120°C,

45 preferiblemente 40 - 80°C, llevándose a cabo la reacción hasta la conversión completa del compuesto B) olefínico

reactivo y, a continuación, el diisocianato que no ha reaccionado se separa del producto de reacción mediante una

destilación de corto recorrido a 80 - 220°C y una presión de 0,1 - 10 mbar. Los inhibidores C) especiales que se

añaden antes, durante o después de la reacción, se distinguen porque son químicamente reactivos con respecto a

50 grupos NCO y, con ello, pueden ser incorporados. En tal caso, se ha manifestado ventajoso el uso de un gas

inhibidor elegido de aire, monóxido de nitrógeno, oxígeno solo o en mezclas, o mezclas que, junto al aire, oxígeno

o monóxido de nitrógeno, contienen una porción adicional de 1 - 90% en vol. de dióxido de carbono, nitrógeno o

gases nobles o mezclas de estos gases, que son conducidos a través del sistema de aparatos durante el proceso

de destilación o de todo el proceso en forma de gas inhibidor. En tal caso, es particularmente ventajoso conducir la

corriente de gas inhibidor a través de todas las piezas del sistema de aparatos de destilación que puedan entrar en

55 contacto con el producto.

En el caso de que la reacción se lleve a cabo en un disolvente, este disolvente se retira antes de la separación del contenido en monómero residual. La separación del diisocianato en exceso tiene lugar por destilación en evaporadores de corto recorrido, preferiblemente utilizando evaporadores de capa delgada o evaporadores de

60 caída de película. La destilación se lleva a cabo a 80 - 220°C, preferiblemente a 130 - 200°C y una presión de 0,1 -

10 mbar, preferiblemente de 0,5 a 5 mbar, en presencia de un gas inhibidor. La temperatura y la depresión se

orientan en función del comportamiento de la viscosidad de los productos respectivos y, además, son una función de la corriente de aportación de gas óptima. En el caso del evaporador de corto recorrido se puede tratar, p. ej., de un sistema de aparatos de vidrio o también de metal. Los monoadductos 1:1 pobres en monómeros, así obtenidos, tienen un contenido en diisocianatos monómeros de < 1% en peso, preferiblemente < 0,7%, de manera particularmente preferida < 0,5%. Por naturaleza, también aquí se produce una escasa formación de diaductos a base de diisocianato y compuesto olefínico. Estos diaductos están representados tanto más cuanto menor sea el exceso en diisocianato y cuanto menor sea la selectividad, es decir, la diferencia de reactividad en los grupos isocianato (véase Farbe und Lack, 2000, Vol. 11, págs. 126-130). El contenido en estos diaductos oscila entre 0,1 y 15% en peso en el producto final, preferiblemente en 0,1 - 5%, de manera particularmente preferida en 0,1 - 1%.

La caracterización de los monoadductos 1:1 pobres en monómeros de acuerdo con la invención tiene lugar a través del procedimiento de preparación, producto mediante procedimiento.

Esencial para la invención es que el inhibidor C) disponga de grupos funcionales que puedan reaccionar con los grupos NCO del diisocianato A), y que el grupo funcional del inhibidor C) esté unido a un radical hidrocarbonado alifático o cicloalifático y no sólo a un radical hidrocarbonado aromático tal como, por ejemplo, en el caso de inhibidores tal como se describen en el documento EP 1 179 555.

Además, es esencial para la invención que el inhibidor C) esté presente durante la destilación de corto recorrido. El inhibidor C) puede presentarse, tal como se describe arriba, en tal caso en forma libre. Además de ello, el inhibidor – antes de la reacción de A) con B) – puede hacerse reaccionar con el diisocianato A). Asimismo, es posible añadir el inhibidor antes o durante o después de la reacción de A) con B). De ello resulta, que el inhibidor C) puede ser añadido, en principio, antes o durante la destilación de corto recorrido. Para los monoadductos 1:1 pobres en monómeros de acuerdo con la invención, esto significa que el inhibidor C)

1. se presente, en parte, en forma libre, y/o
2. se presente ligado al componente A) y/o
3. se presente ligado al producto de reacción de A) con B).

En parte significa en tal caso que 0,1 - 99% en peso del inhibidor se presenta en forma libre.

En calidad de isocianatos se adecuan diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aralifáticos, es decir, diisocianatos alifáticos sustituidos con arilo tal como se describen, por ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo 14/2, páginas 61-70 y en el artículo de W. Siefken, Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, 75-136, tales como 1,2-etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), 2,2,4-trimetil-1,6-hexametilendiisocianato (TMDI), 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilendiisocianato (TMDI), 1,9-diisocianato-5-metilnonano, 1,8-diisocianato-2,4-dimetiloctano, 1,12-dodecandiisocianato,  $\omega,\omega'$ -diisocianatodipropiléter, ciclobuten-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,4-diisocianato, 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato (diisocianato de isoforona, IPDI), 1,4-diisocianatometil-2,3,5,6-tetrametilciclohexano, decahidro-8-metil-(1,4-metanol-naftalin-2,5-ilendimetilendiisocianato, decahidro-8-metil-(1,4-metanol-naftalin-3,5-ilendimetilendiisocianato, hexahidro-4,7-metano-indan-1,5-ilendimetilendiisocianato, hexahidro-4,7-metano-indan-2,5-ilendimetilendiisocianato, hexahidro-4,7-metano-indan-1,6-ilendimetilendiisocianato, hexahidro-4,7-metano-indan-2,5-ilendimetilendiisocianato, hexahidro-4,7-metanoindan-1,5-ilendiisocianato, hexahidro-4,7-metanoindan-2,5-ilendiisocianato, hexahidro-4,7-metanoindan-1,6-ilendiisocianato, hexahidro-4,7-metanoindan-2,6-ilendiisocianato, 2,4-hexahidrotolulendiisocianato, 2,6-hexahidrotolulendiisocianato, 4,4'-metilendiciclohexildiisocianato (4,4'-H<sub>12</sub>MDI), 2,2'-metilendiciclohexildiisocianato (2,2'-H<sub>12</sub>MDI), 2,4-metilendiciclohexildiisocianato (2,4-H<sub>12</sub>MDI) o también mezclas, 4,4'-diisocianato-3,3',5,5'-tetrametildiciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-2,2',3,3',5,5',6,6'-octametildiciclohexilmetano,  $\omega,\omega'$ -diisocianato-1,4-dietilbenceno, 1,4-diisocianatometil-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2-metil-1,5-diisocianatopentano (MPDI), 2-etil-1,4-diisocianatobutano, 1,10-diisocianatodecano, 1,5-diisocianatohexano, 1,3-diisocianatometilciclohexano, 1,4-diisocianatometilciclohexano, así como mezclas arbitrarias de estos compuestos. Otros isocianatos adecuados se describen en el citado artículo en los Anales en la página 122 y siguientes. También 2,5-bis(isocianatometil)biciclo[2.2.1]heptano (NBDI) y/o (2,6)-bis(isocianatometil)biciclo[2.2.1]heptano (NBDI) es adecuado en sustancia pura o como componente mixto. La preparación de estos diisocianatos se lleva a cabo hoy en día, por norma general, a través de la vía del fosgeno o a través del procedimiento con urea. Los productos de ambos métodos son adecuados de igual manera para uso en el procedimiento de acuerdo con la invención. De manera particularmente preferida, por norma general se emplean los diisocianatos alifáticos y cicloalifáticos técnicamente de fácil acceso tales como, p. ej., IPDI, HDI, y H<sub>12</sub>MDI, así como sus mezclas de isómeros.

Compuestos olefinicos reactivos adecuados son todos los compuestos que portan tanto al menos una función metacrilato o acrilato o grupo vinil-éter como también exactamente un grupo hidroxilo. Otros componentes pueden ser grupos alquilo alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos. También son imaginables oligómeros o

5 polímeros.  
Se prefieren productos de fácil acceso tales como, p. ej., acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo y metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxibutilo, diacrilato de glicerol, triacrilato de pentaeritritol, diacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de glicerol, trimetacrilato de pentaeritritol y dimetacrilato de trimetilolpropano, así como hidroxietil-vinil-éteres, hidroxipropil-vinil-éteres, hidroxibutil-vinil-éteres, hidroxipentil-vinil-éteres e hidroxihexil-vinil-éteres. Particularmente preferido es acrilato de hidroxietilo. Naturalmente, también se pueden emplear mezclas.

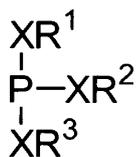
15 La reacción de poliisocianatos con compuestos olefinicos reactivos incluye la reacción de los grupos NCO libres con grupos hidroxilo y ya se describió con frecuencia (documentos EP 0 669 353, EP 0 669 354, DE 30 30 572, EP 0 639 598 o EP 0 803 524). Esta reacción puede tener lugar con, pero también sin disolventes. Por norma general, se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas entre 40 y 80°C y se puede catalizar ventajosamente mediante catalizadores habituales, conocidos en la química del uretano tales como, p. ej., compuestos metalo-orgánicos tales como, p. ej., dilaurato de dibutilestaño (DBTL), dineodecanoato de dibutilestaño, octoato de zinc o neodecanoato de bismuto; pero también catalizan aminas terciarias, p. ej. trietilamina o diazabicyclooctano, etc. En

20 calidad de grupos de reacción se adecuan los sistemas de aparatos habituales, calderas, mezcladores estáticos, extrusoras, etc., preferiblemente grupos que disponen de una función de mezclado o agitación. La relación NCO/OH asciende a 2:1 hasta 40:1, preferiblemente a 2:1 hasta 9,8:1 y, de manera particularmente preferida, a 3:1 hasta 8:1. Esto corresponde a una reacción de 1 - 20 mol, preferiblemente 1 - 4,9 mol, de manera particularmente preferida 1,5 - 4 mol de diisocianato A) con 1 mol de un compuesto B) olefinico reactivo.

25 Inhibidores C) incorporables disponen de grupos funcionales reactivos con respecto a NCO, no aromáticos, preferiblemente grupos hidroxilo, tiol o amino que pueden pasar a formar enlaces covalentes con isocianatos. Grupos funcionales reactivos unidos a grupos aromáticos de este tipo reaccionan ciertamente también con grupos NCO, pero, por norma general, son disociados de nuevo en las condiciones de destilación y, por lo tanto, no son adecuados para su incorporación. Entran en consideración, por lo tanto, todos los compuestos que se emplean de manera usual en el comercio en calidad de inhibidores de la polimerización (véase el siguiente Capítulo) pero, además de ello, disponen todavía de grupos no aromáticos, reactivos con respecto a isocianatos, preferiblemente grupos hidroxilo, tiol o amino. Preferiblemente, los grupos funcionales reactivos están unidos a un radical hidrocarbonado alifático o cicloalifático. Compuestos de este tipo se describen, por ejemplo, en los documentos US 4.260.832 y GB 226 47 08. Entran en consideración, p. ej., alcohol 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencílico; 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propanol, 4-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)butanol, 5-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)pentanol, 6-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)hexanol, alcohol 3-terc-butil-5-metil-4-hidroxibencílico, 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propanol, 4-(3-terc-butil-5-metil-4-hidroxifenil)butanol, 5-(3-terc-butil-5-metil-4-hidroxifenil)pentanol, 6-(3-terc-butil-5-metil-4-hidroxifenil)hexanol, 4-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)butanol, 5-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)pentanol, 6-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)hexanol, solos o en mezclas. Preferiblemente, se emplea alcohol 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencílico. La cantidad del inhibidor incorporable, referido al peso de la suma de un mol de diisocianato y un mol de un compuesto olefinico reactivo con un grupo reactivo (NCO/grupo reactivo = 2:1) oscila entre 0,1 - 3% en peso, preferiblemente 0,1 - 2% en peso, de manera particularmente preferida 0,1 - 1% en peso.

45 Es ventajosa la presencia de otros inhibidores de la polimerización (antioxidantes) usuales en el comercio. En calidad de antioxidantes se adecuan, por ejemplo, pirocatequina, 4-metoxifenol, 4-terc-butiloxifenol, 4-benciloxifenol,  $\alpha$ -naftol,  $\beta$ -naftol, fenotiazina, 10,10-dimetil-9,10-dihidroacridina, bis-[2-hidroxi-5-metil-3-ciclohexilfenil]-metano, bis-[2-hidroxi-5-metil-3-terc-butilfenil]-metano, hidroquinona, pirogalol, 3,4-dihidroxi-1-terc-butilbenceno, 4-metoxi-2 (ó 3)-terc-butilfenol (BHA), BHA también en combinación con sulfuro de bis-[2-carboxietilo] (TDPA), 4-metil-2,6-di-terc-butilfenol (BHT), sulfuro de bis-[4-hidroxi-2-metil-5-terc-butilfenilo], 4-butilmercaptometil-2,6-di-terc-butilfenol, éster dioctadecílico del ácido 4-hidroxi-3,5-di-terc-butilfenilmetanosulfónico, 2,5-dihidroxi-1-terc-butilbenceno, 2,5-dihidroxi-1,4-di-terc-butilbenceno, 3,4-dihidroxi-1-terc-butilbenceno y 2,3-dimetil-1,4-bis-[3,4-dihidroxifenil]-butano, así como mezclas de estos inhibidores. Preferiblemente, se emplean fenotiazina y BHT.

Los antioxidantes fenólicos pueden combinarse también con ésteres del ácido fosforoso conforme a la fórmula de más abajo, siendo X oxígeno o azufre, y en donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> representan radicales alquilo, alquilen-(1)-ilo, arilo o aralquilo iguales o diferentes, en cada caso con 1 - 20 átomos de C.



Los antioxidantes fenólicos pueden combinarse también con tioéteres o aminas tales como, por ejemplo, 2-anilino-naftalina (PBN), 1-anilino-naftalina (PAN) o 1,4-dianilino-benceno. Naturalmente, también pueden emplearse sustancias usuales en el mercado que, en virtud de su estructura química, reúnen en sí varios principios inhibidores de la polimerización tales como, p. ej., 2,2'-tiobis-(4-terc-octilfenol). Preferiblemente, entran en consideración fenotiazina, 2,6-di-terc-butil-4-(4,6-bis(octiltio)-1,3,5-triazin-2-ilamino)fenol y 4-metil-2,6-di-terc-butilfenol y 4,4'-metileno-bis-2,6-di-terc-butilfenol.

Objeto de la invención es también el uso de los monoadductos 1:1 pobres en monómeros a base de compuestos olefinicos reactivos y diisocianatos en formulaciones en calidad de composiciones de barnices, sustancias de estanqueidad o pegamentos, para las pinturas, pegamentos o juntas de sustratos de metal, material sintético, vidrio, madera, MDF (tableros de fibra de madera de densidad media) o cuero, o demás bases.

La invención que se presenta en esta memoria se explica adicionalmente, pero no se limita mediante ejemplos.

### Ejemplos

Sustancias de partida	Descripción del producto, fabricante
IPDI	Diisocianato de isoforona, Evonik Degussa GmbH, Coatings & Additives
H12MDI	VESTANAT H12MDI, diisocianato de metilendiciclohexilo (4,4'-H <sub>12</sub> MDI), Evonik Degussa GmbH, Coatings & Additives
HEA	Acrilato de hidroxietilo, Aldrich
DBTL	Dilaurato de dibutilestaño, catalizador de uretanización, Aldrich
TBP	2,4,6-tri-terc-butilfenol, inhibidor no incorporable, Aldrich
IRGANOX 1010	Tetrakis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol, inhibidor no incorporable, Ciba
IRGANOX 1726	4,6-bis(dodeciltiometil)-o-cresol, inhibidor no incorporable, Ciba
IRGANOX 1076	3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato de octadecilo, inhibidor no incorporable, Ciba
IRGANOX 1098	N,N'-hexan-1,6-diilbis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionamida)), inhibidor no incorporable, Ciba
IRGANOX 1520L	4,6-bis(octiltiometil)-o-cresol, inhibidor no incorporable, Ciba
IRGANOX 1135	Ácido 3,5-bis(1,1-dimetil-etil)-4-hidroxi-bencenopropanoico, inhibidor no incorporable, Ciba
IRGANOX 565	2,6-di-terc-butil-4-(4,6-bis(octiltio)-1,3,5-triazin-2-ilamino)fenol, inhibidor no incorporable, Ciba
BHT	4-metil-2,6-di-terc-butilfenol, inhibidor no incorporable, Ciba
Fenotiazina	Inhibidor no incorporable, Ciba
DBHBA	Alcohol 2,6-di-terc-butil-4-hidroxi-bencilico, Aldrich, inhibidor incorporable

#### 1) Condiciones generales de reacción y destilación de IPDI

Una mezcla a base de 555 g (2,5 mol) de IPDI y 0,05 g de DBTL, agitada intensamente, se combina con 2,2 g (0,5% en peso) del respectivo inhibidor (véase la Tabla 1) y gota a gota con 116 g (1 mol) de acrilato de hidroxietilo, conduciéndose aire seco por encima de la disolución. Una vez finalizada la adición, se continua agitando a 80°C hasta que haya tenido lugar una conversión completa del componente alcohol, acrilato de hidroxietilo (por norma general, 2-4 h). También durante este tiempo de reacción se conduce por encima aire seco. A continuación, la tanda se satura con aire seco, y el diisocianato que no ha reaccionado se separa mediante destilación de corto recorrido (KDL 4, UIC GmbH, Alzenau-Hörstein) con 200 g/h a 150°C y 2 mbar, conduciéndose una corriente de aportación constante de aire seco en contracorriente a través del sistema de aparatos.

Los datos característicos químicos y físicos, calculados por el residuo (producto de reacción) se pueden tomar de la Tabla 1.

Tabla 1:

Nº	Diisocianato	Inhibidor al 0,5%	NCO <sub>enc.</sub> [%]	Contenido en monómeros [%]
1*	IPDI	-		Gelificado
2*	IPDI	TBP		Gelificado
3*	IPDI	IRGANOX 1010		Gelificado
4*	IPDI	IRGANOX 1726		Gelificado
5*	IPDI	IRGANOX 1076		Gelificado
6*	IPDI	IRGANOX 1098		Gelificado
7*	IPDI	IRGANOX 1520L		Gelificado
8*	IPDI	IRGANOX 1135		Gelificado
9*	IPDI	IRGANOX 565		Gelificado
10*	IPDI	BHT		Gelificado
11*	IPDI	Fenotiazina		Gelificado
12	IPDI	DBHBA	10,9	0,3

\* Ensayos comparativos no de acuerdo con la invención

5 Todos los ensayos sin inhibidor incorporable se han gelificado (polimerizado) durante la destilación de corto recorrido. Estos productos gelificados ya no se pueden disolver por completo, por lo tanto tampoco se determinó contenido en NCO alguno. Sólo el ensayo 12 no está gelificado, muestra un contenido en IPDI monómero de 0,3%, un contenido en diaducto de 0,8% y una viscosidad de 17 Pas (TA).

## 2) Condiciones generales de reacción y destilación de H12MDI, de acuerdo con la invención

10 Una mezcla a base de 655 g (2,5 mol) de H12MDI, 0,45 g de fenotiazina y 0,05 g de DBTL, agitada intensamente, se combina con 2,2 g de DBHBA y, gota a gota, con 116 g (1 mol) de acrilato de hidroxietilo, conduciéndose aire seco por encima de la disolución. Una vez finalizada la adición, se continúa agitando a 80°C durante 4 h, de modo que tiene lugar una conversión completa del componente alcohol. También durante este tiempo de reacción se conduce aire seco por encima. A continuación, la tanda se satura con aire seco, y el diisocianato que no ha reaccionado se separa mediante destilación de corto recorrido (KDL 4, UIC GmbH, Alzenau-Hörstein) con 200 g/h a 200°C y 2 mbar, conduciéndose una constante corriente de aportación de aire seco en contracorriente a través del sistema de aparatos.

20 Como residuo queda un producto no gelificado, casi incoloro, con un índice NCO de 9,5%, un contenido en monómeros de 0,9% en peso y una viscosidad de 31 Pas (TA).

### 3a) Ejemplo basado en el documento EP 1179555 con exceso de IPDI reducido sin DBHBA, no de acuerdo con la invención

25 Una mezcla a base de 2,5 mol de diisocianato de isoforona, fenotiazina al 0,1%, 2,6-di-terc-butil-4-(4,6-bis(octiltio)-1,3,5-triazin-2-ilaminofenol (IRGANOX 565) al 0,1% y 4,4'-metilen-bis-2,6-di-terc-butilfenol (BHT) al 0,1% se combina a 75°C, gota a gota, con 1 mol de acrilato de hidroxietilo. Una vez finalizada la adición, se continúa agitando a 90°C hasta que haya tenido lugar una conversión completa del componente alcohol. A continuación, la tanda se satura con aire seco, el diisocianato que no ha reaccionado se separa mediante destilación de corto recorrido con 200 g/h a 150°C y 2 mbar, conduciéndose una corriente de aportación constante de aire a través del sistema de aparatos.

30 El residuo mostraba claras manifestaciones de gelificación, y se produjeron depósitos en el evaporador de corto recorrido.

### 3b) Ejemplo basado en el documento 1179555 con exceso de IPDI reducido con DBHBA, de acuerdo con la invención

40 Una mezcla a base de 2,5 mol de diisocianato de isoforona, fenotiazina al 0,1% y DBHBA al 0,2% se combina a 75°C, gota a gota, con 1 mol de acrilato de hidroxietilo. Una vez finalizada la adición, se continúa agitando a 90°C hasta que haya tenido lugar una conversión completa del componente alcohol. A continuación, la tanda se satura con aire seco y el diisocianato que no ha reaccionado se separa mediante destilación de corto recorrido con 200 g/h a 150°C y 2 mbar, conduciéndose una corriente de aportación constante de aire a través del sistema de aparatos.

45 El residuo no mostraba ningún tipo de manifestaciones de gelificación, y tampoco el evaporador de corto recorrido mostraba depósitos algunos. El índice NCO ascendió a 10,8%, el contenido en monómeros a 0,4%, el contenido en diaducto a 0,5% y la viscosidad a 16 Pas.

## REIVINDICACIONES

1.- Monoadductos 1:1 pobres en monómeros con un contenido en diisocianato libre inferior a 5% en peso, obtenidos a partir de los compuestos de partida

5 A) al menos un diisocianato alifático, cicloalifático y/o aralifático en una cantidad de 1-20 mol,

y

B) 1 mol de al menos un compuesto olefínico reactivo con un grupo OH, en donde el diisocianato que no ha reaccionado se separa del producto de reacción mediante una destilación de corto recorrido, caracterizados porque

10 la destilación de corto recorrido tiene lugar en presencia de

C) al menos un inhibidor que dispone de al menos un grupo funcional reactivo con respecto a grupos NCO, y el grupo funcional del inhibidor C) está unido a un radical hidrocarbonado alifático o cicloalifático, siendo la cantidad del inhibidor entre 0,1 – 3 % en peso, referido al peso de la suma de un mol de diisocianato A) y un mol de un compuesto B) olefínico reactivo, corresponde a una relación NCO/OH de 2:1,

15 y en donde el inhibidor puede añadirse antes o después de la reacción de A) con B), y el inhibidor en un 0,1 – 99% en peso

1. se presenta en forma libre,

y/o

2. se presenta ligado al componente A)

20 y/o

3. se presenta ligado al producto de reacción de A) con B),

y en donde durante el proceso de destilación o de todo el proceso se conduce al menos un gas inhibidor a través de los sistemas de aparatos.

25 2.- Monoadductos 1:1 pobres en monómeros según la reivindicación 1, caracterizados porque se emplean 1 - 4,9 mol, preferiblemente 1,5 - 4 mol de diisocianato A).

30 3.- Monoadductos 1:1 pobres en monómeros según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados porque la reacción de los componentes A) y C) y, a continuación, B), o A) y B) tiene lugar a temperaturas de 40 - 120°C, preferiblemente 40 - 80°C.

35 4.- Monoadductos 1:1 pobres en monómeros según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados porque la destilación de corto recorrido tiene lugar a 80 - 220°C, preferiblemente a 130 - 200°C y una presión de 0,1 a 10 mbar, preferiblemente 0,5 - 5 mbar, preferiblemente en el evaporador de capa delgada o evaporador de caída de película.

40 5.- Monoadductos 1:1 pobres en monómeros según al menos una de las reivindicaciones precedentes, con un contenido en diaductos entre 0,1 y 15% en peso en el producto final, preferiblemente entre 0,1 - 5%, de manera particularmente preferida entre 0,1 - 1%.

45 6.- Monoadductos 1:1 pobres en monómeros según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados porque se emplean gases inhibidores elegidos de aire, monóxido de nitrógeno, oxígeno solo o en mezclas, o mezclas que, junto al aire, oxígeno o monóxido de nitrógeno, contienen una proporción adicional de 1 - 90% en vol. de dióxido de carbono, nitrógeno o gases nobles, o mezclas de estos gases.

7.- Monoadductos 1:1 pobres en monómeros según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados porque en calidad de diisocianato A) se emplean 1,2-etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), 2,2,4-trimetil-1,6-hexametilendiisocianato (TMDI), 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilendiisocianato (TMDI), 1,9-diisocianato-5-metilnonano, 1,8-diisocianato-2,4-dimetiloctano, 1,12-dodecandiisocianato,  $\omega,\omega'$ -diisocianatodipropiléter, ciclobuten-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,4-diisocianato, 3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexildiisocianato (diisocianato de isofozona, IPDI), 1,4-diisocianatometil-2,3,5,6-tetrametil-ciclohexano, decahidro-8-metil-(1,4-metanol-naftalin-2,5-ilendimetilendiisocianato, decahidro-8-metil-(1,4-metanol-naftalin-3,5-ilendimetilendiisocianato, hexahidro-4,7-metano-indan-1,5-ilendimetilendiisocianato, hexahidro-4,7-metano-indan-2,5-ilendimetilendiisocianato, hexahidro-4,7-metano-indan-1,6-ilendimetilendiisocianato, hexahidro-4,7-metano-indan-2,5-ilendimetilendiisocianato, hexahidro-4,7-metano-indan-1,5-ilendiisocianato, hexahidro-4,7-metano-indan-2,5-ilendiisocianato, hexahidro-4,7-metano-indan-1,6-ilendiisocianato, hexahidro-4,7-metano-indan-2,6-ilendiisocianato, 2,4-hexahidrotoluidendiisocianato, 2,6-hexahidrotoluidendiisocianato, 4,4'-metilendiciclohexildiisocianato (4,4'-H<sub>12</sub>MDI), 2,2'-metilendiciclohexildiisocianato (2,2'-H<sub>12</sub>MDI), 2,4-metilendiciclohexildiisocianato (2,4-H<sub>12</sub>MDI) o también

mezclas, 4,4'-diisocianato-3,3',5,5'-tetrametildiciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-2,2',3,3',5,5',6,6'-octametildiciclohexilmetano,  $\omega,\omega'$ -diisocianato-1,4-dietilbenceno, 1,4-diisocianatometil-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2-metil-1,5-diisocianatopentano (MPDI), 2-etil-1,4-diisocianatobutano, 1,10-diisocianatodecano, 1,5-diisocianatohexano, 1,3-diisocianatometilciclohexano, 1,4-diisocianatometilciclohexano, así como mezclas arbitrarias de estos compuestos, preferiblemente IPDI, HDI y/o H<sub>12</sub>MDI.

8.- Monoaductos 1:1 pobres en monómeros según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados porque en calidad de componente B) se emplean acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo y metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxibutilo, diacrilato de glicerol, triacrilato de pentaeritritol, diacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de glicerol, trimetacrilato de pentaeritritol y dimetacrilato de trimetilolpropano, así como hidroxietil-vinil-éteres, hidroxipropilvinil-éteres, hidroxibutil-vinil-éteres, hidroxipentil-vinil-éteres e hidroxihexil-vinil-éteres, solos o en mezclas, preferiblemente acrilato de hidroxietilo.

9.- Monoaductos 1:1 pobres en monómeros según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados porque en calidad de componente C) se emplean alcohol 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencílico; 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propanol, 4-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)butanol, 5-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)pentanol, 6-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)hexanol, alcohol 3-terc-butil-5-metil-4-hidroxibencílico, 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propanol, 4-(3-terc-butil-5-metil-4-hidroxifenil)butanol, 5-(3-terc-butil-5-metil-4-hidroxifenil)pentanol, 6-(3-terc-butil-5-metil-4-hidroxifenil)hexanol, 4-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)butanol, 5-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)pentanol, 6-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)hexanol, solos o en mezclas, preferiblemente alcohol 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencílico.

10.- Monoaductos 1:1 pobres en monómeros según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados porque están presentes otros inhibidores de la polimerización (antioxidantes), preferiblemente fenotiazina y/o 4-metil-2,6-di-terc-butilfenol (BHT).

11.- Monoaductos 1:1 pobres en monómeros según al menos una de las reivindicaciones precedentes, con un contenido en diisocianato libre inferior a 1,0% en peso.

12.- Procedimiento para la preparación de monoaductos 1:1 pobres en monómeros con un contenido en diisocianato libre inferior a 5% en peso, a partir de los compuestos de partida

A) al menos un diisocianato alifático, cicloalifático y/o aralifático en una cantidad de 1-20 mol,

y  
B) 1 mol de al menos un compuesto olefínico reactivo con al menos un grupo OH, obtenido mediante reacción en un intervalo de temperaturas de 40 – 120°C y, en el que, a continuación, el diisocianato que no ha reaccionado se separa del producto de reacción mediante una destilación de corto recorrido a 80 – 220°C/0,1 – 10 mbar, caracterizado porque

la destilación de corto recorrido tiene lugar en presencia de  
C) al menos un inhibidor que dispone de al menos un grupo funcional reactivo con respecto a grupos NCO, siendo la cantidad del inhibidor entre 0,1 – 3 % en peso, referido al peso de la suma de un mol de diisocianato A) y un mol de un compuesto B) olefínico reactivo, corresponde a una relación NCO/OH de 2:1, en el que el inhibidor puede añadirse antes o después de la reacción de A) con B), y en donde durante el proceso de destilación o de todo el proceso se conduce al menos un gas inhibidor a través de los sistemas de aparatos.

13.- Uso de los monoaductos 1:1 pobres en monómeros según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12 en formulaciones en calidad de composiciones de barnices, composiciones de sustancias de estanqueidad o composiciones de pegamentos, para las pinturas, pegamentos o juntas de sustratos de metal, sustratos de material sintético, sustratos de vidrio, sustratos de madera, sustratos de MDF o sustratos de cuero, o demás bases.