

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 468**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/32** (2006.01)

**C08G 18/48** (2006.01)

**C08G 18/50** (2006.01)

**C09D 175/02** (2006.01)

**C08G 18/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2010 E 10723038 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2013 EP 2432815**

54 Título: **Poliureas que pueden prepararse a partir de dos poliéteraminas y un prepolímero**

30 Prioridad:

**19.05.2009 EP 09160676**

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

**02.01.2014**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**ELING, BEREND;  
GÖTTKE, STEPHAN;  
BUYLINCKX, BEN y  
MÄGERLEIN, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 436 468 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

Poliureas que pueden prepararse a partir de dos poliéteraminas y un prepolímero

La invención se refiere a poliureas que pueden prepararse mediante reacción de un componente A con un componente B. El componente A comprende dos poliéteraminas y un alargador de cadena amina, el componente B es un prepolímero, que puede obtenerse a partir de un poliéterpoliol y un isocianato. Preferentemente las poliureas de acuerdo con la invención se preparan como formulación de pulverización.

El documento DE-A 41 17 679 se refiere a procedimientos para la fabricación de elastómeros de poliuretano/poliurea o elastómeros de poliurea mediante inyección o moldeo por inyección-reacción de una mezcla de reacción con un lado A y un lado B. A este respecto se usa como lado A un poliisocianato o un prepolímero de poliuretano con terminación de isocianato. Como lado B se usa un poliol o una poliamina y un alargador de cadena. El poliol se prepara usando un catalizador de complejo de cianuro bimetálico (catalizador DMC, Double Metall Cyanide). La poliamina se prepara a su vez mediante injerto del poliol con una amina. Siempre que se use en el lado A un prepolímero de poliuretano, éste son prepolímeros basados en la reacción de difenilmetanodiisocianato (MDI) con dioles, trioles o polioles de alto peso molecular.

El documento US-B 6.797.798 da a conocer un elastómero de poliurea de pulverización que comprende el producto de reacción de una composición de mezcla de cuasi-prepolímero (componente A) y un segundo compuesto orgánico que puede reaccionar con isocianato (compuesto B). El compuesto A comprende a este respecto un prepolímero intermedio que comprende un producto de reacción de una primera composición de isocianato y un primer compuesto orgánico que puede reaccionar con isocianato. Adicionalmente comprende el componente A) una segunda composición de isocianato. Para la preparación del prepolímero intermedio contenido en el componente A) pueden usarse entre otras cosas polioles, en particular poliéterdioles o poliétertrioles con un peso molecular promedio de aproximadamente 1000 a 10.000. Como componente B) son adecuadas por ejemplo amino-resinas que contienen polioxipropilendiaminas terminadas con amino con un peso molecular promedio de 2000 a 5000 (por ejemplo el producto comercial JEFFAMINE D-2000) o sin embargo también alargadores de cadena tales como el producto comercial ETHACURE 100. En el documento US-B 6.797.798 no está contenida sin embargo ninguna información de con qué catalizador se preparan los polioles o poliéterpolioles.

El documento US-A 5.962.618 da a conocer otros elastómeros de poliurea de pulverización que pueden prepararse a partir de amino-resinas del tipo JEFFAMINE. Estas poliureas comprenden un producto de reacción de un cuasi-prepolímero que se forma por un isocianato y un material que contiene hidrógeno activo, una amino-resina, un alargador de cadena, agua y un alcoxisilano funcional.

Los elastómeros de poliurea de pulverización descritos en el documento US-A 5.124.426 comprenden como componente A un isocianato y como componente B un polioxialquilenpoliol terminado con amino así como un alargador de cadena. El componente A puede estar formado a su vez como cuasi-prepolímero, reaccionando el isocianato con un poliol. Los polioles usados para la preparación de los componentes A y B pueden comprender también las amino-resinas descritas anteriormente del tipo JEFFAMINE. El documento EP 0 348 760 A2 da a conocer una poliurea. En el ejemplo 1 se describe la preparación de esta poliurea: el componente A está compuesto de la mezcla de:

- 70,5 partes en peso de un aminopoliéter trifuncional de índice de NH 34 con grupos amino primarios (Jeffamine T 5000 de la empresa Texaco),
- 5,0 partes en peso de un aminopoliéter trifuncional de índice de NH 387 con grupos amino primarios (Jeffamine T 403 de la empresa Texaco),
- 5,0 partes en peso de pasta negra N (Bayer AG),
- 15,0 partes en peso de 4,4'-diamino-3,3'-dimetil-diciclohexilmetano,
- 1,0 partes en peso de un agente fotoprotector (TM Tinuvin 765 de la empresa Ciba-Geigy),
- 2,0 partes en peso de fosfito de fenil-di-(decilfenilo),

y el componente B es un semiprepolímero preparado a partir de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano y un poliétertriol de índice de OH 29, preparado mediante propoxilación de trimetilolpropano. El semiprepolímero de NCO presenta un contenido en NCO del 30%.

Un resumen sobre los distintos tipos de poliureas así como su uso se encuentra en el artículo de B. Eling ("Coatings", The Polyurethanes Book; D. Randall, S. Lee (Editors), John Wiley & Sons (2002), páginas 363 a 378). Los polioles o poliéterpolioles que pueden usarse en la preparación de poliurea se describen por ejemplo en el artículo de D. Sparrow ("poliols", The Polyurethanes Book; D. Randall, S. Lee (Editors), John Wiley & Sons (2002), páginas 89 a 112). Una visión general con respecto al procedimiento de fabricación de poliureas de pulverización puede consultarse en el artículo de D. J. Primeaux II (Proceedings of the SPI, 32nd Annual Technical/Marketing Conference, San Francisco, California (1-4 de octubre, 1989), páginas 126 a 130).

Por consiguiente en el estado de la técnica no se da a conocer en ninguna parte que para la preparación de poliureas en uno de los dos componentes puedan usarse mezclas de poliéteraminas que se diferencien con respecto al peso equivalente del poliéterpoliol usado.

La presente invención se basa en el objetivo de proporcionar otras poliureas que pueden prepararse por medio de una formulación de pulverización. Las nuevas poliureas deben disponer en comparación con aquéllas del estado de la técnica de propiedades mecánicas mejoradas y/o deben poder prepararse de manera sencilla económicamente (reducción de costes).

5 El objetivo se soluciona mediante poliureas que pueden prepararse a partir de

a) un componente A que comprende

a1) del 5 % al 40 % en peso de al menos una poliéteramina 1 (PEA 1) que puede obtenerse a partir de al menos un poliéterpoliol 1 (PEP 1) y al menos una amina 1, presentando el PEP 1 un peso equivalente  $\leq 500$  y teniendo la PEA 1 una funcionalidad nominal de 2,

10 a2) del 30 % al 90 % en peso de al menos una poliéteramina 2 (PEA 2) que puede obtenerse a partir de al menos un poliéterpoliol 2 (PEP 2) y al menos una amina 2, presentando el PEP 2 un peso equivalente de  $> 500$  y teniendo la PEA 2 una funcionalidad nominal de 2,

a3) del 5 % al 30 % en peso de al menos un alargador de cadena de amina y

15 b) un componente B que es un prepolímero que puede obtenerse a partir de

b1) al menos un poliéterpoliol (PEP 3), presentando el PEP 3 un peso equivalente  $> 500$  y teniendo una funcionalidad nominal de 2, y

b2) al menos un isocianato.

20 Las poliureas de acuerdo con la invención tienen la ventaja de que el componente A presenta una viscosidad comparativamente baja y las poliureas, en particular los elastómeros de pulverización de poliurea, disponen de propiedades mecánicas mejoradas, por ejemplo en cuanto a su desgaste, su resistencia a la tracción, su alargamiento de rotura y/o su resistencia al desgarro progresivo. Además pueden prepararse de manera muy económica.

25 En la fabricación de elastómeros de pulverización de poliurea es ventajoso que la viscosidad del componente A sea tan baja como sea posible para garantizar un buen mezclado del componente A y del componente B. Además, los componentes reactivos en el componente A y el componente B o los poliéterpoliololes usados tienen una funcionalidad nominal de 2. La funcionalidad nominal de un poliéterpoliol o de una poliéteramina preparada a partir del mismo se establece o se determina mediante la funcionalidad de la molécula de partida (iniciador), que se ha usado en la respectiva síntesis del poliéterpoliol. De esta manera pueden prepararse polímeros de poliurea en gran parte lineales de acuerdo con la invención, cuando la funcionalidad de los dos componentes a1) y a2) así como b) asciende a 2.

30 En la fabricación de poliéterpoliololes, por ejemplo polipropilenglicoles, por medio de catálisis con KOH se forman además insaturaciones (por ejemplo compuestos insaturados en el extremo terminal (monooles) tales como alcohol alílico como productos secundarios en la polimerización). En la preparación de polipropilenglicoles con un peso equivalente inferior a 500, la cantidad de insaturaciones es insignificanamente pequeña, en polioles de peso molecular más alto se forman sin embargo cantidades significativas de insaturaciones. Estas insaturaciones presentan un grupo hidroxilo por molécula (funcionalidad de 1). Aunque la funcionalidad nominal de las moléculas dependiendo de la molécula de partida usada asciende a 2, 3 ó 4, es significativa la funcionalidad real (promedio en número), que debido a los productos secundarios formados en la polimerización (insaturaciones) en polímeros de acuerdo con el estado de la técnica es (claramente) más pequeña que la funcionalidad nominal. En la reacción de aminación de los polipropilenglicoles se aminan también las insaturaciones. De manera correspondiente a esto, las poliéteraminas tienen también una funcionalidad real más pequeña que la funcionalidad nominal. A diferencia de esto, el contenido en insaturaciones (productos secundarios de monool insaturados en la polimerización) en los poliéterpoliololes o poliéteraminas de la presente invención es claramente más bajo. En consecuencia, en los poliéterpoliololes o poliéteraminas de la presente invención, la funcionalidad real corresponde a la funcionalidad nominal.

45 Sin embargo, en sistemas de poliurea estructurados linealmente ya cantidades de moléculas con un grupo reactivo bajas tienen como consecuencia una intensa reducción del peso molecular del polímero. A consecuencia de esto se empeoran las propiedades mediante presencia de tales compuestos monofuncionales.

50 Para obtener sin embargo un peso molecular más grande del polímero, se usan en el estado de la técnica normalmente poliéteraminas, tales como por ejemplo poliéteramina T5000 con una funcionalidad nominal de 3. Es inconveniente de la adición de la triamina, que la viscosidad del componente A aumenta claramente debido a ello.

55 Para la preparación de los polipropilenglicoles pueden usarse por otro lado también catalizadores DMC. Los polipropilenglicoles preparados por medio de catálisis con DMC contienen generalmente muy bajas cantidades de insaturaciones. De manera correspondiente a esto, para estos propilenglicoles la funcionalidad real es prácticamente igual a la funcionalidad nominal. Se sabe que la cantidad de catalizador usado depende del peso molecular del poliol preparado. En la preparación de polioles de alto peso molecular se requieren sólo bajas cantidades de catalizador del orden de ppm de dos cifras, para la preparación de polipropilenglicoles con un peso equivalente inferior a 500 se requieren cantidades de catalizador tan altas que la preparación de tales polioles por medio de la catálisis con DMC se vuelve económicamente no interesante.

Las poliureas de acuerdo con la invención tienen por consiguiente la ventaja de que el componente A presenta una viscosidad baja y en la reacción del componente A con el componente B se forman poliureas con alto peso molecular y buenas propiedades.

En el contexto de la presente invención se aplican las siguientes definiciones de términos:

5 Índice de hidroxilo (índice de OH): una medida para la concentración de los grupos hidroxilo (grupos OH) en un polioliol (poliéterpolioliol), expresada como mg del equivalente de KOH con respecto a los grupos hidroxilo en un gramo del correspondiente polioliol. El índice de OH se determina por medio del procedimiento habitual según la norma DIN 53240. Unidad: mg de KOH/g

Peso equivalente: corresponde al número 56100 dividido entre el índice de OH.

10 Peso molecular: funcionalidad nominal multiplicada por el peso equivalente.

Índice de isocianato: cantidad de isocianato usada dividida entre la cantidad teórica de isocianato, multiplicada por 100.

15 Índice de insaturación: una medida para la concentración de grupos finales insaturados (por ejemplo alilo) en un polioliol (poliéterpolioliol), expresada como mili-equivalentes de las especies insaturadas en un gramo del polioliol. Unidad: meq/g

Capacidad de acetilación total: una medida para la concentración de grupos reactivos (-OH, -NH-, -NH<sub>2</sub>), expresada en mg de un equivalente de KOH con respecto a los grupos reactivos en un gramo de una poliéteramina. Unidad: mg de KOH/g

20 Índice de amino total (índice de amino): una medida para la concentración de grupos amino (terciario, secundario y primario) expresada como mg de un equivalente de KOH con respecto a los grupos reactivos en un gramo de una poliéteramina. Unidad: mg de KOH/g

Grado de aminación: [capacidad de acetilación total/índice de amino total] x 100 %

Funcionalidad nominal: corresponde a la funcionalidad de la molécula de partida (iniciador)

25 A continuación se describen en más detalle las poliureas de acuerdo con la invención, que pueden prepararse a partir de un componente A y de un componente B. preferentemente se prepara la poliurea de acuerdo con la invención haciendo reaccionar un componente A con un componente B. Eventualmente pueden usarse sin embargo también dos o más componentes A distintos y/o dos o más componentes B distintos. En la poliurea de acuerdo con la invención asciende la proporción en volumen de componente A con respecto a componente B normalmente a de 1 : 1 a 1,5, preferentemente de 1 : 1 a 1,2 y en particular 1 : 1. Eventualmente puede usarse el componente B también en deficiencia.

30 El índice de isocianato del sistema (poliurea) asciende a de 80 a 150, preferentemente de 90 a 130, más preferentemente de 95 a 115.

35 El componente A comprende del 5 % al 40 % en peso de un componente a1), del 30 % al 90 % en peso de un componente a2) y del 5 % al 30 % en peso de un componente a3). Eventualmente pueden estar contenidos en el componente A aún otros componentes.

El componente a1) es al menos una poliéteramina 1 (PEA 1) que puede obtenerse a partir de al menos un poliéterpolioliol 1 (PEP 1) y al menos una amina 1, en el que PEP 1 presenta un peso equivalente  $\leq 500$ .

40 La PEA 1 se prepara según procedimientos conocidos por el experto, haciéndose reaccionar el PEP 1 y la amina 1 a temperatura y/o presión elevada en presencia de un catalizador de metal de transición y eventualmente hidrógeno. La reacción puede realizarse de manera discontinua, sin embargo también de manera continua. Como catalizador de metal de transición puede usarse por ejemplo un catalizador que contiene cobre o níquel. Como amina 1 es adecuada en principio cualquier amina conocida por el experto inclusive amoníaco, pudiendo ser la amina una amina primaria o eventualmente una amina secundaria. Preferentemente se usa como amina 1 amoníaco. Comercialmente puede obtenerse una poliéteramina de acuerdo con el componente a1) por ejemplo con el nombre comercial poliéteramina D400 de BASF SE (Ludwigshafen, Alemania). Poliéteramina D400 tiene una funcionalidad nominal de 2 y un peso molecular de 400. PEA 1 tiene normalmente una funcionalidad nominal de 2 a 4, preferentemente de 2 a 3, en particular de 2.

45 El PEP 1 tiene un peso equivalente  $\leq 500$ , preferentemente de 50 a 500, en particular de 100 a 400. El PEP 1 se prepara preferentemente usando un catalizador de hidróxido de metal alcalino (catalizador MOH), en particular usando un catalizador de hidróxido de potasio (catalizador KOH). El PEP 1 tiene una funcionalidad nominal de 2. La elección de los demás parámetros de procedimiento para la preparación de PEA 2 puede realizarse sin embargo independientemente de los demás parámetros de procedimiento correspondientes para la preparación de PEA 1.

Los productos de partida usados para la preparación de PEP 1 se conocen por el experto al igual que las otras condiciones de reacción. Como producto de partida son adecuados normalmente óxidos de alquileno o una mezcla de óxidos de alquileno. A este respecto se condensa el óxido de alquileno por medio de adición casual o gradual con un iniciador que contiene varios grupos hidroxilo para dar PEP 1. Ciertos óxidos de alquileno adecuados son óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de amileno u óxidos de aralkileno tal como óxido de estireno. Preferentemente se usa como óxido de alquileno óxido de propileno o una mezcla del mismo con hasta un 20 % en peso de óxido de etileno, en particular óxido de propileno. Ciertos iniciadores (iniciadores o moléculas de partida) adecuados que pueden usarse eventualmente como mezclas son trioles alifáticos tales como glicerol, aductos de glicerol propoxilados, trimetilpropano, trietilpropano o dioles tales como etilenglicol, 1-, 3-propilenglicol o butilenglicol. Preferentemente, PEP 1 es un polioxipropileno-poliéterpoliol.

El uso de PEP 1 lleva ventajas de propiedades. Así se elevan claramente la dureza y tenacidad de la poliurea de acuerdo con la invención mediante la adición de PEP 1.

El componente a2) es al menos una poliéteramina 2 (PEA 2) que puede obtenerse a partir de al menos un poliéterpoliol 2 (PEP 2) y al menos una amina 2, en el que PEP 2 presenta un peso equivalente de > 500.

La PEA 2 se diferencia de la PEA 1 en el sentido de que en la preparación de la PEA 2 se usa otro poliéterpoliol (PEP 2) distinto que en la preparación correspondiente de la PEA 1. Por lo demás, los demás parámetros de procedimiento de la preparación de PEA 2, tal como catalizador o amina usados, corresponden a aquéllos que se usaron en la preparación de PEA 1. La elección de los demás parámetros de procedimiento para la preparación de PEA 2 puede realizarse sin embargo independientemente de los demás parámetros de procedimiento para la preparación de PEA 1. Esto se aplica también para las correspondientes indicaciones preferentes. Así corresponde (por ejemplo) la definición de amina 2 a aquéllas de amina 1, siendo preferentemente amina 2 amoníaco. La PEA 2 tiene una funcionalidad nominal de 2.

El PEP 1 y el PEP 2 se diferencian en particular con respecto a su peso equivalente, que es en caso del PEP 2 > 500, preferentemente de 550 a 10.000, en particular de 600 a 5000. El PEP 2 tiene una funcionalidad nominal de 2. Preferentemente el PEP 2 es un polioxipropileno-poliéterpoliol.

La preparación de PEP 2 se realiza según procedimientos conocidos por el experto. Los productos de partida usados para la preparación de PEP 2 junto con las indicaciones preferentes así como los demás parámetros de procedimiento corresponden a aquéllos de la preparación de PEP 1. La elección de los demás parámetros de procedimiento para la preparación de PEP 2 puede realizarse sin embargo independientemente de los demás parámetros de procedimiento correspondientes para la preparación de PEP 1. El experto conoce en principio cómo pueden prepararse poliéterpolioles de distinto peso equivalente. Si bien pueden usarse para la preparación de PEP 2 también catalizadores de KOH, preferentemente se usan para la preparación de PEP 2 sin embargo catalizadores de complejo de cianuro bimetalico (catalizadores DMC). El experto conoce catalizadores DMC adecuados. Preferentemente se usa un catalizador de hexacianometalato de zinc.

El uso de PEP 2 lleva ventajas de propiedades. Así se elevan claramente las elasticidad y la flexibilidad en frío de la poliurea de acuerdo con la invención mediante la adición de PEP 2.

El componente a3) es al menos un alargador de cadena amina. El alargador de cadena amina puede ser aromático o alifático. Un alargador de cadena amina alifático que puede obtenerse comercialmente es por ejemplo del tipo de Baxxodur PC 136. Ciertos alargadores de cadena amina aromáticos son por ejemplo 3,5-dietil-2,4-toluendiamina, 3,5-dietil-2,6-toluendiamina, isoforonadiazamina, dimetil-toluendiamina, t-butiltoluendiamina, 1-metil-3,5-dietil-2,4-diaminobenceno, 1-metil-3,5-dietil-2,6-diaminobenceno, 3,5,3',5'-tetraetil-4,4'-diaminodifenilmetano o combinaciones de los mismos. Ciertos alargadores de cadena amina aromáticos que pueden obtenerse comercialmente son por ejemplo aquéllos del tipo DEDTA (diethyltoluendiamina) tal como Lonzacure DEDTA 80, ETHACURE 100, ETHACURE 300 o Unilink 4200.

El componente B es un prepolímero y puede obtenerse a partir de los componentes b1) y b2). Eventualmente pueden usarse para la preparación del componente B aún otros componentes. El componente b1) es al menos un poliéterpoliol (PEP 3). El componente b2) es al menos un isocianato.

El PEP 3 puede ser cualquier poliéterpoliol discrecional, por ejemplo el PEP 3 puede ser el mismo compuesto que el PEP 1 o el PEP 2. El PEP 3 tiene una funcionalidad nominal de 2. Preferentemente el PEP 3 corresponde a la definición descrita anteriormente de PEP 2 incluyendo los respectivos significados preferentes. En consecuencia el PEP 3 preferentemente es igualmente un polioxipropileno-poliéterpoliol o se prepara usando un catalizador DMC. Igualmente el PEP 3 tiene un peso equivalente > 500, preferentemente de 550 a 10.000, en particular de 600 a 5000.

Como isocianato (componente b2) puede usarse cualquier isocianato discrecional conocido por el experto. Ciertos isocianatos adecuados se describen por ejemplo en el documento DE-A 10 2004 022 683. Los isocianatos pueden ser aromáticos o alifáticos. Son isocianatos aromáticos adecuados difenilmetanodiisocianato (MDI), polimetileno-poliisocianato (PMDI), para-fenilendiisocianato, naftilendiisocianato, MDI modificado con carbodiimida líquido o toluendiisocianato (TDI). Es especialmente preferente como isocianato MDI. Son isocianatos alifáticos

preferentes isoforondiisocianato (IPDI) y tetrametilxilendiisocianato (TMXDI). Preferentemente se usan mezclas de 2,4' y 4,4'-MDI. Preferentemente la proporción de 2,4'-MDI asciende a del 2 % al 70 % en peso, en particular del 30 % al 60 % en peso.

El componente B tiene normalmente un índice de de NCO de 10 a 20.

5 Una forma de realización preferente de la presente invención se refiere a una poliurea que puede prepararse a partir de

a) un componente A que comprende

- 10 a1) del 5 % al 40 % en peso de al menos una poliéteramina 1 (PEA 1) que puede obtenerse a partir de al menos un poliéterpoliol 1 (PEP 1) y al menos una amina 1, presentando el PEP 1 un peso equivalente  $\leq 500$  y usándose para la preparación del PEP 1 un catalizador de hidróxido de metal alcalino (catalizador MOH), en particular un catalizador de hidróxido de potasio (catalizador KOH),
- 15 a2) del 30 % al 90 % en peso de al menos una poliéteramina 2 (PEA 2) que puede obtenerse a partir de al menos un poliéterpoliol 2 (PEP 2) y al menos una amina 2, presentando el PEP 2 un peso equivalente de  $> 500$  y usándose para la preparación del PEP 2 un catalizador de complejo de cianuro bimetálico (catalizador DMC),
- a3) del 5 % al 30 % en peso de al menos un alargador de cadena de amina y
- b) un componente B que es un prepolímero, que puede obtenerse a partir de
- 20 b1) al menos un poliéterpoliol (PEP 3), presentando el PEP 3 un peso equivalente  $> 500$  y usándose para la preparación del PEP 3 un catalizador DMC, y
- b2) al menos un isocianato.

La poliurea de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente como formulación de pulverización. La poliurea puede ser un elastómero y/o un revestimiento. La poliurea de acuerdo con la invención puede generarse según procedimientos de preparación habituales, por ejemplo mediante inyección, moldeo por inyección-reacción o mediante un procedimiento de formulación de pulverización, preferentemente mediante un procedimiento de formulación de pulverización.

En la fabricación de la poliurea de acuerdo con la invención pueden estar contenidos además de los componentes A y B descritos anteriormente aún otros componentes. Estos otros componentes pueden añadirse mezclándose o pueden añadirse al componente A y/o al componente B previamente. Eventualmente pueden introducirse los otros componentes también directamente en el procedimiento de preparación de poliurea. En caso de los otros componentes puede tratarse o bien de un componente individual o una mezcla de varios componentes. Los otros componentes comprenden por ejemplo agente expansor tal como agua y/o sustancias orgánicas fácilmente volátiles, por ejemplo pentano o cloroformo, HCFC 141b, HFC-134a, HFC-245fa, HFC-365mfc o dietiléter. Igualmente pueden usarse gases inertes como agente expansor. Junto a agentes expansores pueden usarse otros aditivos tales como colorantes, biocidas, plastificantes, agentes desmoldeante, cargas, diluyentes reactivos y no reactivos, agentes promotores de la adherencia, cargas o pigmentos. Se usa carbonato de propileno como diluyente reactivo, epoxisilanos como agente adhesivo, carbonato de calcio como carga, dióxido de titanio como pigmento.

Otro objeto de la presente invención es por consiguiente también un procedimiento para la preparación de las poliureas de acuerdo con la invención, en el que se hace reaccionar al menos un componente A con al menos un componente B. Preferentemente se trata a este respecto de un procedimiento de formulación de pulverización. Los procedimientos se conocen como tales por el experto.

Los siguientes ejemplos explican las poliureas de acuerdo con la invención así como el procedimiento para su preparación. En tanto no se indique lo contrario, todas las proporciones están expresadas en porcentaje en peso (% en peso).

### Ejemplos

45 **Ejemplo 1** Síntesis de poliéterpolioles (poliol 1 a poliol 3)

Poliol 1 (por medio de catálisis con KOH):

La síntesis se realiza en un autoclave de 10 litros lavado y secado. Se proporcionan 0,525 kg de dipropilenglicol y 0,034 kg de una disolución de una disolución acuosa de KOH al 47,5 % en el recipiente agitador. El contenido del recipiente se inertiza con nitrógeno y se trata en total durante 1 hora a 120 °C a vacío y se seca hasta una concentración de agua de aproximadamente el 0,02 %. A continuación se dosifican durante 4 horas 6,167 kg de óxido de propileno. Tras finalizar la dosificación se agita posteriormente hasta obtener la constante de presión y después se desgasifica la mezcla de reacción a 105 °C y 1 kPa. El producto resultante tenía un índice de OH de 59 mg de KOH/g y se mezcla antes del uso adicional con 500 ppm de Irganox 1135 como antioxidante. El índice de insaturación del poliol 1 asciende a 0,048 meq/g, el peso equivalente es 950.

55 Poliol 2 (por medio de catálisis con DMC):

La síntesis se realiza en un autoclave de 10 litros lavado y secado de acuerdo con el ejemplo 1 del documento DE 10 2004 047 406. Se proporcionan 1,833 kg de compuesto de partida en el recipiente agitador y se mezclan con 125 ppm de un compuesto de cianuro polimetálico, preparado a partir de acetato de zinc y ácido hexacianocobáltico, en presencia de un agente tensioactivo de acuerdo con el ejemplo 1 del documento EP 0 862 947. El compuesto de partida es un propoxilato de propilenglicol difuncional con un índice de OH de 240 mg de KOH/g, preparado mediante catálisis con KOH con eliminación posterior del catalizador básico.

El contenido del recipiente se inertiza con nitrógeno y se trata en total durante 1 hora a 120 °C a vacío. A 120 °C se dosifican durante 4 horas 6,167 kg de óxido de propileno. Tras finalizar la dosificación se agita posteriormente hasta obtener la constante de presión y después se desgasifica la mezcla de reacción a 105 °C y 1 kPa. El producto resultante tiene un índice de OH de 55 mg de KOH/g y se mezcla antes del uso adicional con 500 ppm de Irganox 1135 como antioxidante. El índice de insaturación del polioliol 2 asciende a 0,003 meq/g, el peso equivalente es 1020.

Polioliol 3 (por medio de catálisis con KOH):

La síntesis se realiza en un autoclave de 10 litros lavado y secado. Se proporcionan 2,56 kg de dipropilenglicol y 0,034 kg de una disolución de una disolución acuosa de KOH al 47,5 % en el recipiente agitador. El contenido del recipiente se inertiza con nitrógeno y se trata en total durante 1 hora a 120 °C a vacío y se seca hasta una concentración de agua de aproximadamente el 0,02 %. A continuación se dosifican durante 4 horas 5,344 kg de óxido de propileno. Tras finalizar la dosificación se agita posteriormente hasta obtener la constante de presión y después se desgasifica la mezcla de reacción a 105 °C y 1 kPa. El producto resultante tiene un índice de OH de 278 mg de KOH/g y se mezcla antes del uso adicional con 500 ppm de Irganox 1135 como antioxidante. El índice de insaturación de polioliol 3 asciende a 0,004 meq/g, el peso equivalente es 200.

**Ejemplo 2** Síntesis de poliéteraminas (PPDA1 a PPDA3)

En el presente ejemplo se preparan polioxiopropilendiaminas con funciones amino primarias terminales. Las poliéteraminas se preparan en un procedimiento en el que el polioxiopropilen-poliéterpolioliol de base de acuerdo con el ejemplo 1 se expone a amoníaco e hidrógeno a temperatura elevada y presión elevada en presencia de un catalizador de metal de transición. Esta etapa de aminación proporciona principalmente funciones amino primarias, siendo el contenido en aminas secundarias y terciarias a este respecto inferior al 1 % basándose en el contenido en amina.

Un reactor de lecho sólido de alta presión que se hace funcionar en continuo se carga con 500 ml de un catalizador de Ni/Co/ZrO<sub>2</sub>, que se prepara tal como se describe en el documento EP-A 0 696 529 (catalizador A). En el reactor se alimentan 100 g por h del polioliol correspondiente así como 210 g por h de amoníaco líquido. La temperatura de catalizador se ajusta a 195 °C y se carga el reactor con hidrógeno a 12000 kPa. La descarga del reactor se destila tras la expansión, para eliminar amoníaco y agua.

El polioxiopropilen-poliéterpolioliol con una funcionalidad nominal de 2 y un índice de OH de 59 mg de KOH/g (polioliol 1 del ejemplo 1 con catalizador KOH) se transforma en una polioxiopropilendiamina con función amino primaria terminal (PPDA1). El índice de amino del residuo de destilación asciende a 57 mg de KOH/g. El índice de acetilación es 61,5 mg de KOH/g. El grado de aminación basado en el cociente de índice de amino y índice de acetilación asciende al 92,7 %.

El polioxiopropilen-poliéterpolioliol con una funcionalidad nominal de 2 y un índice de OH de 55 mg de KOH/g (polioliol 2 del ejemplo 1 con catalizador DMC) se transforma en una polioxiopropilendiamina con función amino primaria terminal (PPDA2). El índice de amino del residuo de destilación asciende a 50,7 mg de KOH/g. El índice de acetilación es 54,0 mg de KOH/g. El grado de aminación basado en el cociente de índice de amino y índice de acetilación asciende al 93,9 %.

El polioxiopropilen-poliéterpolioliol con una funcionalidad nominal de 2 y un índice de OH de 278 mg de KOH/g (polioliol 3 del ejemplo 1 con catalizador KOH) se transforma en una polioxiopropilendiamina con función amino primaria terminal (PPDA3). El índice de amino del residuo de destilación asciende a 247 mg de KOH/g.

**Ejemplo 3** Síntesis de prepolímeros de acuerdo con el componente B

Se prepara un prepolímero 1 a partir de MDI y un polioxiopropilen-poliéterpolioliol. (polioliol 1 del ejemplo 1). El MDI contiene respectivamente en un 50 % en peso el isómero 2,4' y el isómero 4,4' (51,0 % en peso). El polioliol 1 tiene una funcionalidad nominal de 2 y un índice de OH de 59 mg de KOH/g. Se prepara en presencia de KOH como catalizador (49 % en peso). El índice de insaturación del polioliol 1 asciende a 0,048 meq/g, el peso equivalente es 950.

El prepolímero 2 se prepara de manera correspondiente al prepolímero 1, usándose en lugar del polioliol 1 el polioliol 2, que presenta una funcionalidad nominal de 2 y un índice de OH de 240 mg de KOH/g, sin embargo se prepara usando un catalizador DMC y presenta un índice de insaturación de 0,003 meq/g. El peso equivalente es 1020.

Los prepolímeros 1 y 2 se preparan según procedimientos convencionales a una temperatura de lote de 80 °C y un

tiempo de reacción de 2 horas.

**Ejemplo 4** Preparación de la poliurea

En el siguiente ejemplo se usa como componente A una formulación base con el siguiente componente:

Poliéteramina 2: PPDA1 o PPDA2, respectivamente en un 63,1 % en peso

5 Poliéteramina 1: PPDA3 en un 17,05 % en peso

Alargador de cadena de amina: ETHACURE 100 en un 19,85 % en peso

10 ETHACURE 100 es un alargador de cadena amina que puede obtenerse comercialmente de Albemarle Corporation. Contiene una mezcla 80/20 de 3,5-dietil-2,4-toluendiamina y 3,5-dietil-2,6-toluendiamina. El componente A (usando la formulación base anterior) se hace reaccionar con el componente B (uno de los prepolímeros de acuerdo con el ejemplo 3) para obtener una formulación de pulverización de poliurea (elastómero), usándose una proporción de mezcla de componente A con respecto a componente B de 100 con respecto a 109. A este respecto se obtiene aritméticamente un índice de isocianato de 104. El equipo de pulverización usado es de la empresa Graco (Graco Reaktor E- XP 2-dispensing unit), que está equipado con una pistola de pulverización Graco Fusion, modelo AR 2929. La temperatura de los componentes usados asciende a 75 °C, la presión se eleva a de 16000 kPa a 17000 kPa. La poliurea así preparada se pulveriza en una placa de plástico (panel) que está revestido con un agente de desmoldeo. Los revestimientos de poliurea se eliminan de la placa de plástico tirando cuidadosamente de una esquina del revestimiento. De esta manera se preparan los siguientes revestimientos de poliurea (A-D):

Tabla 1

Componente A	Revestimiento de poliurea A	Revestimiento de poliurea B	Revestimiento de poliurea C	Revestimiento de poliurea D
PPDA1	63,1	63,1		
PPDA2			63,1	63,1
PPDA3	17,05	17,05	17,05	17,05
Ethacure 100	19,85	19,85	19,85	19,85
<b>Componente B</b>				
Prepolímero 1	109			109
Prepolímero 2		109	109	

20 Las propiedades mecánicas de estos revestimiento de poliurea se miden, después de que las respectivas muestras se almacenaran durante dos semanas a temperatura ambiente y humedad del 50 % (véase la tabla 2).

Tabla 2

	Revestimiento de poliurea A	Revestimiento de poliurea B	Revestimiento de poliurea C	Revestimiento de poliurea D
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,998	1,005	1,004	1,008
Dureza Shore A/D	95/40	95/42	96/43	95/41
Resistencia a la tracción	22	23	27	26
Alargamiento de rotura (%)	420	450	490	500
Resistencia al desgarro progresivo	58	61	68	64
Resistencia a la abrasión (norma DIN 4649, mm <sup>3</sup> )	173	158	134	144

**REIVINDICACIONES**

1. Poliurea que puede prepararse a partir de
  - a) un componente A que comprende
    - 5 a1) del 5 % al 40 % en peso de al menos una poliéteramina 1 (PEA 1) que puede obtenerse a partir de al menos un poliéterpoliol 1 (PEP 1) y al menos una amina 1, presentando el PEP 1 un peso equivalente  $\leq 500$  y teniendo la PEA 1 una funcionalidad nominal de 2,
    - a2) del 30 % al 90 % en peso de al menos una poliéteramina 2 (PEA 2) que puede obtenerse a partir de al menos un poliéterpoliol 2 (PEP 2) y al menos una amina 2, presentando el PEP 2 un peso equivalente de  $> 500$  y teniendo la PEA 2 una funcionalidad nominal de 2,
    - 10 a3) del 5 % al 30 % en peso de al menos un alargador de cadena de amina y
  - b) un componente B que es un prepolímero que puede obtenerse a partir de
    - b1) al menos un poliéterpoliol (PEP 3), presentando el PEP 3 un peso equivalente  $> 500$  y teniendo una funcionalidad nominal de 2, y
    - b2) al menos un isocianato.
- 15 2. Poliurea de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** la poliurea se encuentra como formulación de pulverización.
3. Poliurea de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada porque** para la preparación de PEP 2 se usa un catalizador de complejo de cianuro bimetálico (catalizador DMC).
- 20 4. Poliurea de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** para la preparación de PEP 3 se usa un catalizador DMC.
5. Poliurea de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** para la preparación de PEP 1 se usa un catalizador de hidróxido de metal alcalino (catalizador MOH), en particular un catalizador de hidróxido de potasio (catalizador KOH).
- 25 6. Poliurea de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** la amina 1 y/o la amina 2 son amoníaco.
7. Poliurea de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** PEP 1, PEP 2 y/o PEP 3 son un polioxipropilén-poliéterpoliol.
8. Poliurea de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** el isocianato es difenilmetanodiisocianato (MDI).
- 30 9. Procedimiento para la preparación de una poliurea de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** se hace reaccionar al menos un componente A con al menos un componente B.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** se trata de un procedimiento de formulación de pulverización.