(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 466 382**

(51) Int. Cl.:

C08G 18/02 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2004** **E 04748700 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2014** **EP 1644428**

(54) Título: **Proceso para la preparación de dispersiones de policarbodiimida estables en agua, libres de solventes orgánicos y que pueden usarse como agentes de reticulación**

(30) Prioridad:

03.07.2003 NL 1023817

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.06.2014

(73) Titular/es:

STAHL INTERNATIONAL B.V. (100.0%)
SLUISWEG 10
5145 PE WAALWIJK, NL

(72) Inventor/es:

HESSELMANS, LAURENTIUS, CORNELIUS, JOSEPHUS;
DERKSEN, ANDRIES, JOHANNES y
MUNNEKE, JACOB, CHRISTIAN

(74) Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 466 382 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

Proceso para la preparación de dispersiones de policarbodiimida estables en agua, libres de solventes orgánicos y que pueden usarse como agentes de reticulación

Las policarbodiimidas se conocen como agentes de reticulación para resinas acuosas que contienen funciones ácido carboxílico. La mayoría de los reticuladores de policarbodiimida comercialmente disponibles se disuelven en un solvente orgánico, lo que es desventajoso por razones ambientales. Más aun, tienen que mezclarse con agua, o con agua y un surfactante, antes de que se pueden mezclar con la resina acuosa. Generalmente, estas dispersiones acuosas no son estables y tienen que ser preparadas diariamente. Solamente las policarbodiimidas basadas en diisocianato de tetrametilxileno acuoso son estables en agua como se describe en US 5688875 (=EP 0686626) y US 5859166. Sin embargo, una desventaja de estas policarbodiimidas es que las condiciones para la formación de la carbodiimida a partir de diisocianato de tetrametilxileno son más bien extremas: se requieren 2 h a 180℃ y 2 % de un catalizador de carbodiimida. Más aun, las policarbodiimidas basadas en diisocianato de tetrametilxileno son agentes de reticulación más lentos y menos eficientes que los agentes de reticulación basados en diisocianato de isoforona o diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetano.

Las dispersiones acuosas de policarbodiimida obtenidas a partir de diisocianato de isoforona y de diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetano como se describe en US 5856014, US 5958516, US 6127029, US 6127477, no son estables. Las cantidades de carbodiimida a partir de productos acuosos comerciales de policarbodiimida (Carbodilites de Nisshinbo Industries) disminuyen, en un ensayo de estabilidad a 50° dentro de 6 semanas, a 15-70% del valor original.

US 6 248 819 B1 y EP 0 686 626 describen la preparación de agentes de reticulación de policarbodiimida hidrofilizados.

El objeto de la presente invención es proporcionar un proceso en el que se eliminen las desventajas mencionadas anteriormente.

Descripción de la invención

De acuerdo con la presente invención se proporciona un proceso para la preparación de dispersiones acuosas estables de policarbodiimida, para usar como agente de reticulación, libres de solventes orgánicos, caracterizado por:

- hacer reaccionar un poliisocianato en presencia de un catalizador de carbodiimida para formar una policarbodiimida,
- terminar y/o extender la cadena de policarbodiimida mediante la adición de un compuesto que contiene un grupo hidrófilo y una o más funciones aminas y/o hidroxi durante o después de la formación de la policarbodiimida,
- dispersar el compuesto resultante en agua,

  en donde el pH se ajusta entre 9 y 14 por adición de una base o un tampón al agua usada para la dispersión y/o a la dispersión acuosa obtenida. Alternativamente, las dispersiones de policarbodiimidas acuosas estables basadas en poliisocianato pueden obtenerse cuando la limitación o extensión de la cadena con el compuesto que contiene un grupo hidrófilo y una o varias funciones aminas no se efectúa durante o después de la formación de la policarbodiimida, sino que se produce durante o después de la dispersión de la policarbodiimida en agua.

Sorprendentemente, la estabilidad de las dispersiones de policarbodiimida aumentó significativamente a valores de pH más altos y la concentración de carbodiimida no disminuyó dentro de las 8 semanas a 50℃. Preferentemente al final del proceso el pH se ajustará a un valor entre 11 y 13.

Pueden usarse los catalizadores de carbodiimida convencionales como se describe en EP 878496. Sorprendentemente, parece que la temperatura de reacción y el tiempo de reacción pueden reducirse cuando se usó como catalizador 1-metilfosfoleno-1-óxido y por esta razón se prefiere este catalizador.

El poliisocianato que se usa para preparar la policarbodiimida es un poliisocianato convencional y puede ser tolueno-2,4-diisocianato, tolueno-2,6- diisocianato y mezclas de estos, difenilmetano-4,4-diisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, diciclohexilmetan-4,4'diisocianato, 3-isocianatometil-3,5,5trimetilciclohexilisocianato, 1,6-hexildiisocianato, 1,4-ciclohexil-diisocianato, norbonildiisocianato diisocianato, o una mezcla de estos y se prefiere el diciclohexilmetano-4,4'-diisocianato.

La base que se usa para ajustar el pH puede ser un hidróxido alcalino tal como hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, o una trialquilamina o una trialquilamina que contiene funciones hidroxilo. Opcionalmente, la base o parte de la base se pueden incorporar en la cadena de policarbodiimida mediante la limitación de la cadena de policarbodiimida con un dialquilaminoalquil-amina o alcohol, y/o por adición de 0.01-0.3 equivalentes con respecto a la diisocianato de un poliol o poliamina que contiene amina terciaria durante o después de la formación de policarbodiimida.

Se puede usar un tampón para fijar el valor del pH. Los tampones útiles son aquellos con un intervalo efectivo de pH entre 9 y 14.

El compuesto que contiene un grupo hidrófilo y una o más funciones amina y/o hidroxilo es un polietoxi mono- o diol, un polietoxi/polipropoxi mono- o diol, un polietoxi mono- o diamina, un polietoxi/polipropoxi mono- o diamina, un diol o diamina con una cadena lateral de polialcoxi, un hidroxi- o amina alquilsulfonato, o un dialquilaminoalquilo- alcohol o amina.

Las dispersiones de policarbodiimida de la invención pueden usarse como un agente de reticulación para resinas que contienen un grupo carboxílico en una forma convencional : se prepara una mezcla de recubrimiento que comprende la dispersión de policarbodiimida de la invención y una resina acuosa que contiene funciones ácido carboxílico. El material se cura aplicando la mezcla de recubrimiento a un sustrato, por ejemplo piel o piel artificial, y evaporando el agua. Muchos ingredientes adicionales pueden estar presentes, por ejemplo, cargas, colorantes, pigmentos, siliconas, surfactantes y similares.

Para varias aplicaciones es ventajoso cuando se aumenta la distancia entre las funciones de carbodiimida en la molécula. De esta manera, la reticulación es menos rígida, los recubrimientos serán más flexibles y se pueden prevenir problemas tales como la coloración grisácea, que es un efecto de que el recubrimiento se está poniendo grisáceo y el estiramiento, o fragilidad de los recubrimientos. Por lo tanto los segmentos elásticos pueden incorporarse en la cadena de policarbodiimida como un "separador" para separar las funciones carbodiimida. Para este fin, se añaden 0.01-0.30 equivalentes de un mono- o poliol o una mono- o poliamina con respecto al poliisocianato antes, durante o después de la formación de la policarbodiimida, cuyo poliol o poliamina es por ejemplo un mono o polihidroxi-alcano, un poliéter mono-o poliol, un poliéster poliol, un policarbonato poliol, una policaprolactama poliol, un mono- o poliamino-alcano, un poliéter mono-o poliamina.

La dispersión de policarbodiimidas de la invención tiene muchas ventajas: - las dispersiones son estables - la policarbodiimida está en una dispersión acuosa y puede mezclarse fácilmente con una resina acuosa que contiene funciones ácido carboxílico - los productos están libres de solvente y los vapores orgánicos no volátiles escapan durante la aplicación - la formación de carbodiimida con diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetileno (y diisocianato de isoforona) con 1-metilfosfoleno-1-óxido como catalizador de carbodiimida tiene condiciones menos extremas que el procedimiento con los diisocianatos descritos en US 5688875 y US 5859166.

Ejemplos

Ejemplos 1A -1F

La preparación de dispersiones acuosas de policarbodiimidas basadas en diciclohexilmetano-4,4'-diisocianato.

Bajo una atmósfera de nitrógeno 262 g de diciclohexilmetano-4,4'-diisocianato (en adelante indicado como HMDI) y 4 g de 1-metilfosfoleno-1-óxido se calentaron mientras se agita a 140℃ y el calentamiento continuó hasta que se obtuvo un contenido de isocianato de 8.20. Después la mezcla se enfrió a 90-100℃. El tiempo de reacción fue 8 hrs. Los compuestos hidrófilos se añadieron como se indicó en la Tabla 1. 0.01 % en peso de laureato de dibutil estaño se añadió como un catalizador cuando se usaron los compuestos hidrófilos hidroxi funcional y las mezclas reaccionaron a 90-100℃ hasta que desapareció la señal NCO en el espectro IR. En el caso del Ejemplo 1E el compuesto funcional amina se añadió después de 1 hr de tiempo de reacción. Las mezclas se enfriaron por debajo de 60-65℃ y se dispersaron en agua de 60-65℃ mientras que la cantidad de sólidos se ajustó a 35 %. En el caso del Ejemplo 1F el compuesto funcional amina se añadió a la dispersión después y la mezcla se agitó durante 10 min. Una solución al 10 % de una base en agua como se presenta en la Tabla 1 se añadió hasta que el pH fue 11-12. Las muestras se sometieron a la prueba de estabilidad a 50℃. Cada 2 semanas se verificó la cantidad de carbodiimida. Los productos eran estables por al menos 8 semanas a 50℃.

Tabla 1

No	compuestos I y II hidroxi funcionales hidrófilos	cantidaes en peso de los compuesto I y II (g)	base usada para ajustar el pH
1A	M-PEG-350 [a)]	158.67	hidróxido sódico
1B	M-PEG-350	158.67	trietanolamina
1C	M-PEG-350	158.67	Amoniaco
1D	M-PEG-350 + DMEA [b)]	79.33 + 20.17	hidróxido sódico
1E	M-PEG-350 + metoxietilamina	119.00 + 8.50	hidróxido sódico
1F	M-PEG-350 + Na-taurina [c)]	79.33 + 33.32	hidróxido sódico

No	compuestos I y II hidroxi funcionales hidrófilos	cantidaes en peso de los compuesto I y II (g)	base usada para ajustar el pH
a) M-PEG-350 es un polietoxi etanol con un peso molecular promedio de 350 b) DMEA es N-dimetiletanolamina c) Na-taurina es sodio 2-aminoetilsulfonato			

Ejemplos 2a -2g

La preparación de dispersiones acuosas de policarbodiimidas basadas en HMDI.

Los ejemplos del ejemplo 1A-1F se repitieron excepto que el agua se sustituyó por una solución tampón de disodiofosfato 0.01 M. Las muestras se sometieron a la prueba de estabilidad a 50℃. Cada 2 semanas se verificó la cantidad de carbodiimida. Los productos eran estables por al menos 8 semanas a 50℃.

Ejemplo 3

La preparación de una dispersión acuosa de una policarbodiimida basada en HMDI.

El ejemplo de 1 A se repitió con excepto que se añadieron 15 g de butanodiol al diisocianato antes que se añadiera el catalizador para la formación de carbodiimida. La reacción continuó hasta que se obtuvo un contenido de isocianato de 7.01 y la cantidad de M-PEG fue 148.61 g.

Ejemplo 4

La preparación de una dispersión acuosa de una policarbodiimida basada en HMDI.

Bajo una atmósfera de nitrógeno 262 g de HMDI y 4 g de 1-metilfosfoleno-1-óxido se calentaron mientras se agita a 140℃ y el calentamiento continuó hasta que se obtu vo un contenido de isocianato de 14.26 y la mezcla se enfrió a 90℃. Los polioles se añadieron como se presenta en la Tabla II más 0.01 % en peso de laureato de dibutil estaño. La agitación continuó por 30 min a 90℃ y se añadieron 147 g de M-PEG-350. La agitación continuó a 90℃ has ta que no se observó la señal NCO en el espectro IR. Las mezclas se enfriaron por debajo de 60-65℃ y se dispers aron en agua de 60-65℃ mientras que la cantidad de sólidos se a justó a 40 %. Una solución de NaOH 10 % en agua se añadió hasta que el pH fue 11. La muestra se sometió a la prueba de estabilidad como se mencionó anteriormente. Los productos eran estables por al menos 8 semanas a 50℃.

Tabla II

No	poliol	cantidad en peso del separador (g)
4A	etilenglicol	12.4
4B	1,6-hexanodiol	23.6
4C	trietilenglicol	30.0
4D	PPG-425 [a)]	85.0
a) PPG-425 es un propilenglicol con un peso molecular promedio de 425		

Ejemplo 5

La preparación de dispersiones acuosas de policarbodiimidas basadas en difenilmetano-4,4'-diisocianato.

Bajo una atmósfera de nitrógeno 150 g de difenilmetano-4,4'-diisocianato y 140 g M-PEG-350 se calentaron a 80℃ y la mezcla se agitó por 60 min at80℃. 0,4 g de 1-metil fosfoleno-1-óxido se añadió y el calentamiento y agitación a 80℃ continuó hasta que la señal NCO en el espectro IR desapareció. El tiempo de reacción fue 3 hrs. Las mezclas se enfriaron por debajo de 60-65℃ y se dispersaron en agua de 60-65℃ mientras que la cantidad de sólido s se ajustó a 40 %. 5 % de una solución 1 molar de carbonato sódico en agua se añadió y la mezcla obtenida se agitó hasta que fue homogénea y después una solución de hidróxido de sodio 10% en agua se añadió hasta que el pH fue 11-12.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de dispersiones acuosas estables de policarbodiimida, para usar como agente de reticulación, libre de solventes orgánicos, **caracterizado por**:

- hacer reaccionar un poliisocianato en presencia de un catalizador de carbodiimida para formar una policarbodiimida,
- terminar y/o extender la cadena de policarbodiimida mediante la adición de un compuesto que contiene un grupo hidrófilo y una o más funciones aminas y/o hidroxi durante o después de la formación de la policarbodiimida
- dispersiónd del compuesto resultante en agua, en donde el pH se ajusta a un valor entre 9 y 14 mediante la adición de una base y/o un tampón al agua usada para la dispersión y/o a la dispersión acuosa obtenida.

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicha terminación o extensión de la cadena con el compuesto que contiene un grupo hidrófilo y una o más funciones amina ocurre durante o después de la dispersión de la policarbodiimida en agua.

3. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** el pH de la dispersión de policarbodiimidas se ajusta a un valor entre 11 y 13.

4. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-3, **caracterizado porque** dicha catalizador formador de carbodiimida es 1-metilfosfoleno-1-óxido.

5. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-4 en el cual el poliisocianato que se usa para preparar la policarbodiimida es tolueno-2,4-diisocianato, tolueno-2,6-diisocianato y mezclas de estos, difenilmetano-4,4'-diisocianato, 1,4-fenilenodiisocianato, diciclohexilmetano-4,4'diisocianato, 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato, 1,6-hexildiisocianato, 1,4-ciclohexildiisocianato, norbonildiisocianato, o una mezcla de estos.

6. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-5, **caracterizado porque** el poliisocianato es diciclohexilmetano-4,4'-diisocianato.

7. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-6, **caracterizado porque** dicha base es un hidróxido alcalino tal como hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, o una trialquilamina, o una trialquilamina que contienen funciones hidroxi.

8. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-7, **caracterizado porque** dicha base o parte de dicha base se incorpora en la cadena de policarbodiimida limitando la cadena de policarbodiimida con un dialquilaminoalquilo-amina o alcohol, y/o por la adición de 00.1-0.3 equivalentes con respecto al diisocianato de un poliol o poliamina que contiene amina terciaria durante o después de la formación de policarbodiimida.

9. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-8, **caracterizado porque** el intervalo eficaz de pH del tampón está entre 9 y 14.

10. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-9, **caracterizado porque** dicho compuesto que contiene un grupo hidrófilo y una o más funciones amina y/o hidroxi es un polietoxi mono- o diol, un polietoxi/polipropoxi mono o diol, una polietoxi mono- o diamina, una polietoxi/polipropoxi mono- o diamina, un diol o diamina con una cadena lateral de polialcoxi, un hidroxi- o amina alquilsulfonato, o un dialquilaminoalquilo- alcohol o amina, o una mezcla de estos.

11. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-10, **caracterizado porque** se añaden 0.01-0.30 equivalentes de un mono- o poliol o una mono- o poliamina con respecto al poliisocianato adicionalmente antes, durante o después de la formación de la policarbodiimida, cuyo poliol o poliamina es por ejemplo un mono- o polihidroxi-alcano, un polieter mono- o poliol, un poliéster poliol, un policarbonato poliol, una policaprolactama poliol, un mono- o poliamino-alcano, un poliéter mono-o poliamina.

12. Una mezcla de recubrimiento que comprende la dispersión de policarbodiimidas obtenida de conformidad con las reivindicaciones 1-11 como agente de reticulación y una resina acuoso que contiene funciones ácido carboxílico.

13. Material curado obtenido al aplicar la mezcla de recubrimiento de la reivindicación 12 a un sustrato, y evaporar el agua.