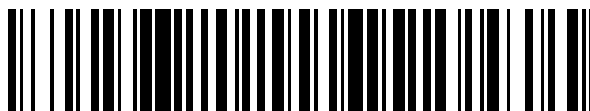


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 550**

51 Int. Cl.:

C08G 73/00 (2006.01)
C08L 79/00 (2006.01)
C09D 179/00 (2006.01)
B32B 27/38 (2006.01)
C07F 7/10 (2006.01)
C08G 18/00 (2006.01)
C08G 18/02 (2006.01)
C08L 75/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.06.2011 E 11726206 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.10.2014 EP 2598555**

54 Título: **Proceso para la preparación de policarbodiimidas que se usan como agentes de reticulación**

30 Prioridad:

28.07.2010 NL 2005163

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

17.11.2014

73 Titular/es:

**STAHL INTERNATIONAL B.V. (100.0%)
Sluisweg 10
5145 PE Waalwijk, NL**

72 Inventor/es:

**DERKSEN, ANDRIES JOHANNES y
VAN DER BRUGGEN, ROBRECHT LEONARDUS
JOHANNES**

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 522 550 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 policarbodiimidias que se usan como agentes de reticulación

5 Las policarbodiimidias se conocen como agentes de reticulación para polímeros acuosos que contienen funciones ácido carboxílico. Una revisión del desarrollo de la preparación y la aplicación de policarbodiimidias se describe en EP1644428 (US7439316). De particular interés son las policarbodiimidias que poseen grupos funcionales adicionales que contribuyen a la reticulación.

10 La preparación y aplicación de policarbodiimidias multifuncionales como agentes de reticulación se describe en EP0507407 (US5258481). Estos agentes de reticulación contienen grupos carbodiimida y al menos otro grupo funcional. Ambos grupos contribuyen a la reticulación. Se usa una cantidad relativa grande (aproximadamente 50 %) de solvente en el método de preparación debido a la viscosidad pudiera de cualquier otra forma hacerse demasiado alta durante la primera etapa de la preparación de los agentes de reticulación de policarbodiimida multifuncionales. Como resultado el agente de reticulación
15 contiene una cantidad relativamente grande de compuestos orgánicos volátiles, lo que es indeseable hoy en día debido a razones ambientales. Además, la concentración de los grupos carbodiimida y la concentración de los otros grupos reactivos es aparentemente relativamente baja mediante el uso de este método, de manera que se requiere una cantidad relativamente alta de los agentes de reticulación de policarbodiimida multifuncionales para obtener un buen grado de reticulación del polímero que se va a reticular.

20 En las conclusiones y ejemplos de US6566437 y US4118536 se describe cómo una policarbodiimida con funcionalidad alcoxisilano puede prepararse a partir de un isocianato con una función alcoxisilano, pero esta policarbodiimida no contiene grupos hidrófilos y como resultado no será bien dispersable en agua o sistemas acuosos. Además, se usa 36 % de un solvente orgánico en el ejemplo de US6566437 de manera que los beneficios del presente proceso no se divulgan. Un ejemplo de US4118536 describe cómo un carbodiimida con funcionalidad alcoxisilano puede prepararse a partir de un isocianato con una función alcoxisilano, pero la carbodiimida con funcionalidad alcoxisilano en cuestión se prepara con una concentración muy baja en este ejemplo, de manera que los beneficios del presente proceso están ausentes.

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

Descripción de la invención

35 De acuerdo con la presente invención se proporciona un proceso para la preparación de policarbodiimidias multifuncionales, que se usan como agentes de reticulación, que comprende:

A. la reacción de un mono- y/o poliisocianato a 80 - 180 °C en presencia de 0.05 - 5 por ciento en peso de un catalizador de carbodiimida, en el cual una policarbodiimida o una policarbodiimida con funcionalidad isocianato se forma con un valor medio de 1-10 funciones carbodiimida

40 B. terminar y/o extender la cadena de policarbodiimida con funcionalidad isocianato, durante o después de la formación de la cadena de policarbodiimida mediante la adición de 0.05 a 1.0 equivalentes, con respecto a las funciones isocianato que no se consumen en la formación de la cadena de policarbodiimida, de un compuesto que contiene un grupo hidrófilo y una o múltiples funciones amina y/o hidroxilo, junto con, antes de, o seguido por limitación de las funciones isocianato restantes con un compuesto que contiene una o múltiples funciones amina y/o hidroxilo, en las que el compuesto que
45 contiene una o más funciones amina y/o hidroxilo puede contener además un grupo funcional adicional, caracterizado porque en la etapa A 0.5 - 30 por ciento en peso de uno o múltiples mono- y/o poliisocianatos que

50 contienen uno o múltiples grupos funcionales adicionales del cual el grupo isocianato contribuya a la formación de carbodiimida está presente y se caracteriza además porque 0 a 10 % de un solvente orgánico y/o 0 a 30 % de un plastificante, y/o 0 a 30 % del componente de superficie activa se añade durante, antes o después de la reacción de formación de la carbodiimida y/o la reacción de terminación y/o la reacción de extensión de cadena.

En EP0507407 se incorpora una funcionalidad adicional por la reacción de terminación de un oligómero de carbodiimida con funcionalidad isocianato con un compuesto con funcionalidad hidroxilo o amina que contiene esta funcionalidad adicional. Sorprendentemente, se hizo evidente durante el presente proceso que la viscosidad de la policarbodiimida multifuncional era considerablemente inferior si el grupo funcional reactivo adicional no se incorporaba de acuerdo con el proceso descrito en EP0507407 sino por medio de una reacción de formación de carbodiimida. Esto hace que sea posible evitar o reducir significativamente el uso de un solvente mientras que es aún posible obtener la policarbodiimida multifuncional con una viscosidad suficientemente inferior de manera que se disperse fácilmente en agua.

- 5 Una ventaja adicional de incorporar el grupo funcional reactivo adicional por medio de una reacción de formación de carbodiimida es que la concentración de los dos, el grupo carbodiimida y el grupo funcional adicional, es mayor. La razón es que el peso molecular medio de la policarbodiimida resultante es inferior en la misma cantidad de funciones de carbodiimida por molécula que el peso molecular medio de una policarbodiimida para la que el grupo funcional adicional se incorporó por medio de una reacción de terminación.
- 10 Otra ventaja de la presente invención en comparación con las policarbodiimidas existentes con funciones adicionales es que la cantidad de solvente puede reducirse significativamente o que el uso de un solvente puede evitarse completamente.
- 15 Una cantidad de plastificante se puede utilizar en el presente procedimiento. La razón es que una mezcla de policarbodiimida con un plastificante tiene una viscosidad inferior que la policarbodiimida en sí misma. Esto mejora la facilidad de uso. Se prefiere un plastificante con cierta naturaleza hidrófila, tal como tributoxi etilfosfato, tetraetilenglicol dimetil éter o trietilenglicol-mono-2-hexil-hexanoato, de manera que la policarbodiimida junto con el plastificante pueda dispersarse fácilmente en agua o sistemas acuosos.
- 20 Los productos que se prepararan de acuerdo con el método del presente proceso pueden dispersarse fácilmente en agua o dispersiones de polímero acuosas en las que se usan debido a que se incorpora un grupo hidrofílico en el polímero.
- 25 Hay varias opciones para la composición del mono y/o diisocianato que pueden ser usados en el proceso. El monoisocianato puede ser un isocianato que contiene un grupo alquilo, alquilenos, alquil-arilo o alquilenos-arilo lineal o ramificado con 6-25 átomos de carbono. Por ejemplo puede ser un isocianato con funcionalidad alquilo, cicloalquilo, alquil-arilo, o arilalquilo, tales como hexilisocianato, octilisocianato, undecilisocianato, dodecilisocianato, hexadecilisocianato, octadecilisocianato, ciclohexilisocianato, fenilisocianato, tolilisocianato, 2-heptil-3,4-bis(9-isocianatononil)-1-pentilciclohexano.
- 30 Una opción adicional es que el monoisocianato y/o poliisocianato sea el aducto de un poliisocianato y un compuesto con funcionalidad hidroxilo o amina con un grupo alquil, alquilenos, alquil-aril o alquilenos-aril lineal o ramificado con 4-25 átomos de carbono.
- 35 Una opción adicional es que el monoisocianato sea un isocianato que contiene un grupo alquilo, un alquilenos, un alquil-aril o un alquilenos-arilo que contiene 1-50 átomos de flúor. Los ejemplos de estos son fluorofenilisocianato, fluorotolilisocianato y 3-(trifluorometil)fenilisocianato.
- 40 Una opción adicional es que el monoisocianato y/o poliisocianato sea el aducto de un poliisocianato y un compuesto con funcionalidad hidroxilo o amina con un grupo alquilo, un alquilenos, un alquil-aril o un alquilenos-arilo que contiene 1-50 átomos de flúor.
- 45 Una opción adicional es que el monoisocianato y/o poliisocianato sea el aducto de un poliisocianato y un silicio con funcionalidad hidroxilo o silicio con funcionalidad amina, un silicio con funcionalidad hidroxil alquilo o un silicio con funcionalidad amino-alquilo.
- 50 El poliisocianato que se usa para la preparación de la policarbodiimida es tolueno-2,4-diisocianato, tolueno-2,6-diisocianato y mezclas de estos, es difenilmetano-4,4-diisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, dicitohexil-metano-4,4'-diisocianato, 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclo-hexilisocianato, 1,6-hexildiisocianato, 1,4-ciclohexildiisocianato, norbonildiisocianato, o una mezcla de estos. Los poliisocianatos que se usan preferentemente son di-ciclohexilmetan-4,4'-diisocianato o 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclo-hexilisocianato.
- 55 El monoisocianato que contiene uno o múltiples grupos funcionales reactivos adicionales y que contribuye a la formación de una policarbodiimida con funcionalidad isocianato es un compuesto de isocianato con uno o múltiples grupos reactivos que no es una carbodiimida, con una reactividad hacia los grupos funcionales en un polímero o una dispersión, emulsión o solución polimérica en agua o con una capacidad de auto-condensación o auto-adición, directamente o después de la hidrólisis. El grupo funcional reactivo puede ser un halógeno; alquilenos; aril-alqueno; alquilenos; arilalquilenos; alcadieno; aldehído; dialquilacetil; ditioacetil; cetona; aldehído insaturado; cetona o éster carboxílico; nitrilo; imina; alquilalcoxi silano; alcoxi-silano; anhídrido; anhídrido mixto; diisocianato protegido con oxima; dicetona; cetoéster; tiocetoéster; cetotioéster; tiocetotioéster; o una mezcla de uno o múltiples grupos reactivos; el grupo funcional reactivo puede ser un sistema anular reactivo o contiene tal sistema. El sistema anular reactivo puede ser cualquier sistema anular que puede abrirse tras el ataque electrofílico o nucleofílico. El sistema anular reactivo puede ser cualquier anillo de tres, cuatro, cinco, seis, siete u

- ocho miembros que contiene una o múltiples funciones nitrógeno y/o oxígeno y/o azufre y/o cetona y/o cetona-enol. Los ejemplos de estos sistemas anulares reactivos son aziridina, epóxido, tiirano, azirina, oxireno, tiireno, azetidina, oxetano, tietano, beta-lactama, beta-lactona, tietanona, furano, pirrolina, dihidrofurano, dihidrotiofeno, pirrolidina, tetrahydrofurano, tetrahydrotiofeno, oxazolidina, dioxolano, oxatiolano, tiazolidina, imidazolina, ditiolano, pirazolidina, pirazolina, oxazolina, tiazolina, imidazolina, dioxol, oxazolón, pirrolidona, butirolactona, tiobutirolactona, butirotiolactona, tiobutirotiolactona, oxazolidona, dioxolan-2-ona, tiazolidinona, dihidropiridina, tetrahydropiridina, pirano, dihidropirano, tetrahydropirano, anhídrido de ácido succínico, succinimida, tiopirano, dihidrotiopirano, tetrahydrotiopirano, dihidropirimidina, tetrahydropirimidina, hexahidropirimidina, dioxano, morfolina, tiamorfolina, ditiario y triazina.
- 5 El monoisocianato que contiene uno o múltiples grupos funcionales reactivos adicionales y que contribuye a la formación de policarbodiimida con funcionalidad isocianato es preferentemente un compuesto de isocianato que contiene un grupo trimetoxisilano, dimetoximetilsilano o un tri-etoxisilano debido a que estos grupos alcoxisilano contribuyen eficazmente a la reacción de reticulación por auto-condensación, directamente o después de la hidrólisis.
- 10 El monoisocianato o poli-isocianato que contiene un grupo reactivo adicional es de preferencia (3-isocianatopropil)trimetoxisilano, (3-isocianatopropil)tri-etoxi-silano, o (3-isocianatopropil)metildimetoxisilano.
- 15 El catalizador de carbodiimida que se usa en el proceso puede ser cualquier catalizador de carbodiimida convencional, pero de preferencia se usa 1-metilfosfoleno-óxido.
- 20 El compuesto que contiene un grupo hidrofílico y uno o múltiples funciones amina y/o hidroxilo es un polietoxi mono- o diol con un peso molecular entre 100 y 3000 Dalton, un polietoxi/polipropoxi mono- o diol con un peso molecular entre 100 y 3000 Dalton y una relación etoxi/propoxi entre 100/0 y 25/75, una polietoxi mono- o diamina con un peso molecular entre 100 y 3000 Dalton y una relación etoxi/propoxi entre 100/0 y 25/75, un diol o diamina que contiene una cadena polialcoxi colgante, un hidroxil- o amina alquilsulfonato, o una dialquilamino-alquil- alcohol o amina, o una mezcla de estos.
- 25 El compuesto que contiene una o múltiples funciones amina y/o hidroxilo junto con uno o múltiples grupos funcionales reactivos adicionales es un compuesto con uno o múltiples grupos reactivos con una reactividad hacia los grupos funcionales en un polímero o una dispersión, emulsión o solución polimérica en agua o hacia los grupos correspondientes, por ejemplo por auto-condensación o auto-adición. El grupo funcional reactivo puede ser un halógeno; alqueno; arilalqueno; alquino; arilalquino; alcadieno; aldehído; dialquilacetal; ditioacetal; cetona; aldehído insaturado; cetona o éster carboxílico; nitrilo; imina; alquilalcoxi silano; alcoxisilano; anhídrido; anhídrido mixto; diisocianato protegido con oxima; dicetona; cetoéster; tiocetoéster; cetotioéster; tiocetotioéster; o una mezcla de uno o múltiples de dichos grupos reactivos; el grupo funcional reactivo puede ser un sistema anular reactivo o contiene tal sistema. El sistema anular reactivo puede ser cualquier sistema anular que puede abrirse tras el ataque electrofílico o nucleofílico. El sistema anular reactivo puede ser cualquier anillo de tres, cuatro, cinco, seis, siete u ocho miembros que contiene una o múltiples funciones nitrógeno y/o oxígeno y/o azufre y/o cetona y/o cetona-enol. Los ejemplos de estos sistemas anulares reactivos son aziridina, epóxido, tiirano, azirina, oxireno, tiireno, azetidina, oxetano, tietano, beta-lactama, beta-lactona, tietanona, furano, pirrolina, dihydrofurano, dihydrotiofeno, pirrolidina, tetrahydrofurano, tetrahydrotiofeno, oxazolidina, dioxolano, oxatiolano, tiazolidina, imidazolina, ditiolano, pirazolidina, pirazolina, oxazolina, tiazolina, imidazolina, dioxol, oxazolón, pirrolidona, butirolactona, tiobutirolactona, butirotiolactona, tiobutirotiolactona, oxazolidona, dioxolan-2-ona, tiazolidinona, dihydropiridina, tetrahydropiridina, pirano, dihydropirano, tetrahydropirano, anhídrido de ácido succínico, succinimida, tiopirano, dihydrotiopirano, tetrahydrotiopirano, dihydropirimidina, tetrahydropirimidina, hexahidropirimidina, dioxano, morfolina, tiamorfolina, ditiario y triazina.
- 30 Los compuestos que contienen un protón reactivo pueden ser un sistema anular si este sistema anular contiene un protón reactivo tal como en 2-metilaziridina, 4,4-dimetiloxazolidina, tiazolidina y similares. El protón reactivo puede estar presente en un compuesto hidroxilo o un compuesto amina. Estos están conectados al grupo funcional adicional o sistema anular reactivo directamente o por un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo opcional, tal como en 1-(2-hidroxietil)-etilenimina, glicidol, N-ciclo-hexil-3-hidroxi-azetidina, 2-etil-3-hidroxietil-2-metil-oxazolidina, 4-etil-4-hidroxi-oxazolina, alcohol alílico, metiletilcetona oxima, 1-amino-3-(trietoxisilil)-propano, 1-amino-3-(trimetoxisilil)-propano. Una opción adicional es que el protón reactivo está presente en un compuesto hidroxilo o compuesto amina y que estos se conecten a un grupo funcional adicional directamente o por un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo opcional en uno o múltiples grupos funcionales adicionales. Un ejemplo es di-(3-trimetoxi-sililpropil)-amina. Además los compuestos con uno o más protones reactivos pueden usarse, tales como, por ejemplo N-(3-trimetoxisililpropil)-1,2-diaminoetano.
- 35 40 45 50 55

El plastificante es un plastificante del grupo de alquilesteres de ácido ftálico, alquilesteres de ácido adípico, alquil ésteres de

5 ácido sebácico, alquil ésteres de ácido dodecanoico, poliésteres, ésteres de fosfato, poliéteres, poliéter-poliésteres, ésteres de ácido graso, aceites minerales o naturales normales o modificados, aceites sulfonados, aceites etoxilados, aceites epoxidados, ácidos grasos, sulfonamidas, licores grasos, lecitina o mezclas de estos. Se prefiere un plastificante con cierta naturaleza hidrófila tal como tributoxi etilfosfato, tetraetilenglicol dimetil éter o trietilenglicol-mono-2-hexil-hexanoato, de manera que la policarbodiimida junto con el plastificante pueda dispersarse fácilmente en agua o sistemas acuosos.

10 Los materiales activos de superficie son los agentes iónicos o no iónicos activo de superficie convencionales que se usan en la industria de revestimiento con excepción de los tipos hidroxilo o amina funcionales. La reacción de la policarbodiimida con funcionalidad isocianato con el compuesto que contiene un grupo hidrofílico junto con uno o múltiples grupos hidroxilo o amina puede catalizarse mediante catalizadores convencionales usados en la industria de los polímeros.

15 La invención se refiere además a una mezcla de recubrimiento que comprende la policarbodiimida como agente reticulante y un polímero dispersado en agua, cuyo polímero contiene funciones de ácido carboxílico y que puede contener un disolvente.

Los ejemplos de estos polímeros son poliuretanos, polímeros o copolímeros de acrilato o metacrilato, polivinilacetatos, látex.

20 Adicionalmente, la mezcla de recubrimiento puede contener solvente orgánicos o aditivos convencionales, tales como emulsionantes, colorantes, pigmentos, agentes humectantes, agentes de nivelación, siliconas, rellenos, plastificantes, agentes de mateado.

Finalmente, la invención se extiende al material curado que se obtiene mediante la aplicación de la mezcla de recubrimiento a un sustrato y la evaporación del agua y, si está presente, el solvente.

25 Los sustratos adecuados son, por ejemplo: piel, piel artificial, plásticos tales como poliuretanos, poliacrilatos, polietileno, polipropileno, PVC o poliéster, papel, tablero de papel, textil, no tejido, tela, espuma, madera, vidrio, metal, asfalto, piedra, hormigón.

30 La presente invención se ilustra adicionalmente por los siguientes ejemplos, sin embargo la invención no está limitada a estos. No hace falta decir que otras numerosas modalidades son posibles, todo dentro del alcance de la protección.

Ejemplos

Ejemplos 1-26: La preparación de policarbodiimidias multifuncionales.

35 Bajo una atmósfera de nitrógeno una mezcla de diisocianato, octadecilisocianato (en lo sucesivo indicada como ODIC), y un isocianato con un grupo funcional adicional como se indica en la Tabla 1 y 1-metilfosfoleno-1-óxido se calentó a 140 °C mientras se agitaba y se continuó el calentamiento hasta que se obtuvo un contenido de NCO correspondiente a la cantidad teórica deseada de funciones carbodiimida en el polímero, como se indica en la Tabla 1. El tiempo de reacción fue 4 a 8 hrs. Después la mezcla se enfrió a 90-100 °C. Los compuestos con funcionalidad hidroxilo se añadieron como se indica en la
40 Tabla 1. 0.01 % en peso de laureato de dibutil estaño o carboxilato de bismuto se añadió como catalizador y las mezclas reaccionaron posteriormente a 90-100 °C hasta que el contenido de NCO disminuyó de modo que el contenido de NCO se corresponde con la reacción separada de los compuestos con funcionalidad hidroxilo. Los compuestos con funcionalidad amina se añadieron subsecuentemente o simultáneamente como se indica en la Tabla 1. El completamiento de la reacción se comprobó por análisis infrarrojo. Los plastificantes se añadieron durante o después de las etapas del proceso descrito
45 anteriormente, como se indica en la Tabla 1. Las muestras se sometieron a la prueba de estabilidad a 50 °C. Cada 2 semanas se verificó la cantidad de carbodiimida. Los productos eran estables por al menos 8 semanas a 50 °C.

ES 2 522 550 T3

Tabla 1

Ejemplo	Diisocianato	Diisocianato (g)	ODIC (g)	X-NCO ^{c)} (g)	MPEG750 ^{d)} (g)	MPEG350 ^{e)} (g)	HDA ^{f)} (g)	OA ^{g)} (g)	Silano-NH ^{h)} (g)	Plastificante (g)	Cantidad teórica de funciones de carbodiimida en el polímero	Viscosidad del producto a 20 °C (mPa.s)
5												
10	1	IPDI ^{a)}	200	212	111 ^{k)}		64				2.0	600
	2	IPDI	200	89	125 ^{k)}		105				2.0	1250
	3	HMDI ^{b)}	200	75	106 ^{k)}		91				2.0	1900
15	4	IPDI	200		115 ^{k)}		61				2.0	6500
	5	IPDI	200		77 ^{k)}		105				3.0	38200
	6	IPDI	200		77 ^{k)}		105			23 TBEP ^{h)}	3.0	14400
	7	IPDI	200		57 ^{k)}		87				4.0	680000
20	8	IPDI	200		57 ^{k)}		87			86 TBEP ^{h)}	4.0	156000
	9	IPDI	200	38	26		90				3.5	43000
25	10	IPDI	200		115 ^{k)}		113			86 TBEP ^{h)}	2.0	1500
	11	HMDI	200		79 ^{k)}		79				2.0	15000
	12	IPDI	200		92 ^{k)}		61	12	77		2.0	19000
30	13	IPDI	200		92 ^{k)}		61	12	77	101 TG ^{j)}	2.0	750
	14	IPDI	200		92 ^{k)}	38			77		2.0	42000
	15	IPDI	200		92 ^{k)}	38			77	104 TG ^{j)}	2.0	1000
	16	IPDI	200		92 ^{k)}		55	29	31		2.0	18000
35	17	IPDI	200		92 ^{k)}		55	29	31	92 TG	2.0	800
	18	IPDI	200		92 ^{k)}	51	64		40		2.0	22000
	19	IPDI	200		92 ^{k)}	51	64		40	102 TG	2.0	900
40	20	IPDI	200		103 ^{k)}	52		24	71		1.8	37000
	21	IPDI	200		103 ^{k)}	52		24	71	130 TG	1.8	500
	22	IPDI	200		103 ^{k)}	52	39		79		1.8	20000
	23	IPDI	200		103 ^{k)}	52	39		79	136 TG	1.8	500
45	24	IPDI	200		103 ^{k)}	52	39		79	136 TBEP	1.8	1300
	25	IPDI	200		123 ^{l)}	52	39		79		1.8	24000
	26	IPDI	200		55 ^{m)}	52	39		79		1.8	32000
50	27	IPDI	200		0	52			153		2.0	2400000
55	<p>a) IPDI es 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato; b) HMDI es dicitlohexilmetan-4,4'-diisocianato; c) X-NCO es un isocianato con un grupo funcional adicional, especificado adicionalmente en el pie de notas; d) MPEG750 es un polietilenglicol monometil éter que tiene un peso molecular promedio de 750; e) MPEG350 es un polietilenglicol monometil éter que tiene un peso molecular promedio de 350; f) HDA es hexadecilalcohol; g) OA es 1-octanol; h) silano-NH es di-(3-trimetoxi-sililpropil)-amina; i) TBEP es tributoxi-etilfosfato; j) TG es tetraetilenglicol dimetileter; k) El isocianato con el grupo funcional adicional es (3-isocianatopropil)trimetoxisilano; l) El isocianato con el grupo funcional adicional es (3-isocianatopropil)tri-etoxisilano; m) El isocianato con el grupo funcional adicional es metacrilóil isocianato</p>											

Ejemplo 27: Ejemplo comparativo: La preparación de una policarbodiimida multifuncional sin usar un isocianato que contiene un grupo funcional adicional.

5 Bajo una atmósfera de nitrógeno una mezcla de diisocianato, como se indica en la Tabla 1, y 1-metilfosfoleno-1-óxido se calentó a 140 °C mientras se agitaba y se continuó el calentamiento hasta que se obtuvo un contenido de NCO correspondiente a la cantidad teórica deseada de funciones carbodiimida en el polímero, como se indica en la Tabla 1. El tiempo de reacción fue 4 a 8 hrs. Después la mezcla se enfrió a 90-100 °C. Un compuesto con funcionalidad hidroxilo se añadió como se indica en la Tabla 1. 0.01 % en peso de laureato de dibutil estaño se añadió como catalizador y las mezclas reaccionaron posteriormente a 90-100 °C hasta que el contenido de NCO disminuyó de modo que el contenido de NCO se corresponde con la reacción separada de los compuestos con funcionalidad hidroxilo. Subsecuentemente, un compuesto con funcionalidad amina se añadió como se indica en la Tabla 1. El completamiento de la reacción se comprobó por análisis infrarrojo.

15 Comparando la viscosidad del Ejemplo 27 con las viscosidades de los Ejemplos 1 a 4 y 10 a 26 demuestra que las viscosidades de los Ejemplos 1 a 4 y 10 a 26 son muy inferiores que la viscosidad del Ejemplo 27 mientras que la cantidad teórica de las funciones carbodiimida en el polímero es la misma. Además, las viscosidades de los Ejemplos 5 y 7 son muy inferiores que la viscosidad del Ejemplo 27 mientras que la cantidad teórica de las funciones carbodiimida en el polímero es mayor en los Ejemplos 5 y 7 que en el Ejemplo 27.

20 Ejemplo 28:

25 Prueba de los productos de los Ejemplos 2, 12, 13, 15, 19, 23 y 24 como reticulador en una dispersión de poliuretano con el producto del Ejemplo 27 como ejemplo comparativo.

30 6 % en peso de los productos de los Ejemplos 2, 12, 13, 15, 19, 23 y 24 se mezclaron con RU-13-085 (una dispersión de poliuretano de +Stahl Europe) o con una formulación de revestimiento superior (una mezcla que comprende varias dispersiones de poliuretano de Stahl Europe). En el caso del Ejemplo comparativo 27 primero se prepara una dilución 1:1 en un solvente de manera de mejorar la capacidad de procesamiento y subsecuentemente 12 % en peso de esta dilución se mezcló con RU-13-085 o una formulación de revestimiento superior. Cada dispersión, con un espesor de 200 µm, se aplicó sobre una lámina de vidrio y la lámina de vidrio con la película aplicada sobre esta se secó por 1 día a temperatura ambiente y subsecuentemente por 1 hora a 80 °C en un horno. Las muestras de la película secas se sometieron a una prueba de captación del solvente con etanol o MEK (metiletilcetona, o 2-butanona) como solvente. En esta prueba las piezas de película secas y pesadas se sumergieron en etanol o MEK por 1 hora y después se determinó el aumento de peso de la película.

35 El aumento de peso en esta prueba de captación de solvente es una medida de la reticulación en la que un aumento inferior de peso indica un grado mayor de reticulación. Adicionalmente, las propiedades mecánicas y las elongaciones de las películas se midieron con un aparato MTS Synergy 200. Las propiedades mecánicas son una medida de la reticulación en la que un valor de tensión superior a un cierto esfuerzo indica un grado mayor de reticulación. Los resultados de las pruebas se presentan en la Tabla 2.

40 Los resultados muestran que la reticulación con los agentes de reticulación de los Ejemplos 2, 12, 13, 15, 19, 23 y 24 es de un grado comparable con el Ejemplo comparativo 27, lo que se demuestra por el esfuerzo comparable en la película que se obtiene cuando la película se estira y por el aumento de peso comparable cuando las películas se sumergieron en etanol o MEK.

Tabla 2

Dispersión de poliuretano	Reticulador usado del Ejemplo	Propiedades mecánicas (MPa) ^{a)}			Aumento de peso etanol ^{c)}	Aumento de peso MEK ^{d)}
		M-100	M-200	Elongación ^{d)} (%)		
RU-13-085	Ninguno	5.5	8.6	570	88	op perdido
RU-13-085	2	8.5	15.9	290	27	80
RU-13-085	12	11.6	23.7	215	27	72
RU-13-085	13	9.5	20.2	245	24	63
RU-13-085	23	9.8	20.5	250	25	55
RU-13-085	24	8.1	19.0	285	25	55
RU-13-085	27	12.1	25.2	220	27	56
Revestimiento superior	Ninguno	2.8	3.9	225	53	63
Revestimiento superior	15	3.0	-	190	2	3
Revestimiento superior	19	2.8	-	165	10	4
Revestimiento superior	27	3.6	-	170	6	6

a) MPa es megapascal (10^6 Nm^{-2}). Las propiedades mecánicas se midieron en un aparato MTS Synergy 200. Los valores a M-100 y M-200 son los esfuerzos de las películas cuando se estiran a 100 % y 200 % respectivamente.

b) La elongación es la elongación máxima en el momento que la película se rompe, medido en un aparato MTS Synergy 200.

c) Aumento de peso es el % de aumento de peso de la película como resultado de la inmersión en etanol.

d) Aumento de peso es el % de aumento de peso de la película como resultado de la inmersión en MEK (metiletilcetona, o 2-Butanona).

Reivindicaciones

- 5 1. Un proceso para la preparación de policarbodiimidas multifuncionales dispersables en agua para usar como agentes de reticulación, que comprende:

10 A. la reacción de un mono- y/o poliisocianato a 80 - 180 °C en presencia de 0.05 - 5 por ciento en peso de un catalizador de carbodiimida, en el cual una policarbodiimida o una policarbodiimida con funcionalidad isocianato se forma con un valor medio de 1-10 funciones carbodiimida

15 B. terminar y/o extender la cadena de policarbodiimida con funcionalidad isocianato, durante o después de la formación de la cadena de policarbodiimida mediante la adición de 0.05 a 1.0 equivalente, con respecto a las funciones isocianato que no se consumen en la formación de la cadena de policarbodiimida, de un compuesto que contiene un grupo hidrófilo y una o múltiples funciones amina y/o hidroxilo, junto con, antes de, o seguido por limitación de las funciones isocianato restantes con un compuesto que contiene una o múltiples funciones amina y/o hidroxilo, en las que el compuesto que contiene una o múltiples funciones amina y/o hidroxilo puede contener además un grupo funcional adicional,

20 **caracterizado porque** en la etapa A 0.5 - 30 por ciento en peso de uno o múltiples mono- y/o poliisocianatos que contienen uno o múltiples grupos funcionales adicionales, de los que el grupo isocianato contribuye a la formación de carbodiimida está presente, dicho grupo funcional adicional es un halógeno; alqueno; arilalqueno; alquino; arilalquino; alcadieno; aldehído; dialcilacetil; ditioacetil; cetona; aldehídoinsaturado; cetona o éster carboxílico; nitrilo; imina; alquilalcoxi silano; alcoxisilano; anhídrido; anhídrido mezclado; diisocianato protegido con oxima; dicetona; cetoéster; tiocetoéster; cetotioéster; tiocetotioéster; o una mezcla de uno de múltiples de dichos grupos reactivos, y adicionalmente **caracterizado porque** 0 a 10 % de un solvente orgánico y/o de 0 a 30 % de un plastificante y/o de 0 a 30 % de un componente de superficie activo se añaden, durante, antes o después de la reacción de formación de carbodiimida y/o la reacción de limitación y/o la reacción de extensión de la cadena.

- 25 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho mono- y/o poliisocianato que contiene un grupo funcional adicional contiene un trimetoxisilano, dimetoximetilsilano o un tri-etoxisilano como grupo funcional reactivo adicional.

- 30 3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** dicho mono- y/o poliisocianato que contiene un grupo funcional adicional contiene un grupo funcional reactivo adicional de un anillo de tres, cuatro, cinco, seis, siete u ocho miembros que contiene una o múltiples funciones nitrógeno y/o oxígeno y/o azufre y/o ceto y/o ceto-enol.

- 35 4. Un proceso de acuerdo con la reivindicaciones 1-3, **caracterizado porque** dicho mono- y/o poliisocianato que contiene un grupo funcional adicional es (3-isocianato-propil)trimetoxisilano, (3-isocianatopropil)tri-etoxisilano o (3-isocianatopropil)metildimetoxisilano.

- 40 5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el reticulador de policarbodiimida no contiene solvente.

- 45 6. Un proceso de acuerdo con la reivindicaciones 1-5, **caracterizado porque** el reticulador de policarbodiimida no contiene plastificante.

- 50 7. Un proceso de acuerdo con la reivindicaciones 1-6, **caracterizado porque** el plastificante es un éster de fosfato, polieterpoliéster o un poliéter.

- 55 8. Un proceso de acuerdo con la reivindicaciones 1-7, **caracterizado porque** el compuesto que contiene uno o múltiples funciones amina y/o hidroxilo junto con uno o múltiples grupos funcionales reactivos adicionales contiene un grupo funcional reactivo adicional que es un halógeno; alqueno; arilalqueno; alquino; arilalquino; alcadieno; aldehído; dialquilacetil; ditioacetil; cetona; aldehído insaturado; cetona o éster carboxílico; nitrilo; imina, alquiloxi silano; alcoxisilano; anhídrido; anhídrido mixto; diisocianato protegido con oxima; dicetona; cetoéster; tiocetoéster; cetotioéster; tiocetotioéster; o una mezcla de uno o múltiples de dichos grupos reactivos.

9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** el grupo funcional reactivo adicional en el compuesto que contiene uno o múltiples funciones amina y/o hidroxilo junto con uno o múltiples grupos funcionales

reactivos adicionales es preferentemente un grupo trimetoxisilano, un trietoxisilano, un epóxido; una aziridina o un oxazolidina.

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el poliisocianato es dicitohexilmetano-4,4'-diisocianato o 3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexilisocianato.
 11. Un proceso de acuerdo con la reivindicaciones 1-10, **caracterizado porque** el compuesto que contiene un grupo hidrofílico y una o más funciones amina y/o hidroxilo es un polietoxi mono- o diol con un peso molecular entre 100 y 3000 Dalton, un polietoxi/polipropoxi mono- o diol con un peso molecular entre 100 y 3000 Dalton y una relación etoxi/propoxi entre 100/0 y 25/75, una polietoxi mono- o diamina con un peso molecular entre 100 y 3000, un polietoxi/polipropoxi mono- o diamina con un peso molecular entre 100 y 3000 Dalton y una relación etoxi/propoxi entre 100/0 y 25/75, un diol o diamina que contiene una cadena polialcoxi colgante, un hidroxilo- o amina alquilsulfonato, o una dialquilamino-alquil- alcohol o amina, o una mezcla de estos.
 12. Un proceso de acuerdo con la reivindicaciones 1-11 **caracterizado porque** 0.05 a 0.30 equivalentes, con respecto a los poliisocianatos, de un mono- o poliol o una mono- o poliamina se añaden durante, antes o después la formación de la cadena de policarbodiimida, cadena mono- o poliol o mono- o poliamina es un mono- o polihidroxi alcano, un poliéter mono- o poliol, un poliéster poliol, un policarbonato poliol, una policaprolactama poliol, un mono- o poliamino alcano, o un poliéter mono- o poliamina.
 13. Una mezcla de revestimiento que comprende la policarbodiimida de conformidad con las reivindicaciones 1-12 como agentes de reticulación y un polímero disperso en agua, el polímero contiene funciones de ácido carboxílico.
 14. Material curado obtenido por la aplicación de la mezcla de revestimiento de la reivindicación 13 a un sustrato, y evaporar el agua y, si está presente, el solvente.