

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 913**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/00 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/75 (2006.01)

C08F 283/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.11.2007 E 07854551 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.01.2015 EP 2079799**

54 Título: **Poliuretanos autocatalizadores**

30 Prioridad:

09.11.2006 US 595216

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

01.04.2015

73 Titular/es:

**SUN CHEMICAL CORPORATION (100.0%)
35 WATERVIEW BLVD.
PARSIPPANY, NJ 07054, US**

72 Inventor/es:

**CZARNECKI, RICHARD;
ARCURIO, RALPH y
WILSON, WILLIAM**

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 532 913 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

Poliuretanos autocatalizadores

5 Campo de la invención

La invención se refiere a un método para preparar una resina de poliuretano basada en disolvente en ausencia de un catalizador independiente.

10 Antecedentes de la invención

En la producción de resinas de poliuretano, la reacción entre un diisocianato y un poliol normalmente es lenta y se usa un catalizador para acelerar la velocidad de reacción. Sin embargo, los catalizadores convencionales normalmente no se retiran del polímero final y pueden presentar peligros sensoriales o para la salud cuando se usan en aplicaciones finales sensibles. Es deseable identificar una ruta alternativa para minimizar el tiempo de ciclo de reacción a la vez que se evitan los problemas de uso final potenciales de los catalizadores convencionales.

Los catalizadores típicos usados para acelerar la reacción de isocianatos y polioles incluyen compuestos de estaño (dilaurato de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño), aminas terciarias. Estos catalizadores típicamente no se retiran del producto final y permanecen presentes en el polímero como una sustancia libre. En tal caso, están disponibles para migrar o lixiviar de los revestimientos aplicados, y pueden presentar peligros para la salud u olores en ciertas aplicaciones de uso final (por ejemplo, envasado de alimentos).

En la síntesis de poliuretanos y poliuretano-ureas dispersables en agua, el uso de compuestos funcionales carboxílicos reactivos con isocianato en el prepolímero proporciona funcionalidad ácido carboxílico colgante que puede neutralizarse posteriormente con álcali para posibilitar la dispersión del polímero en agua. Los ejemplos comunes de estos compuestos incluyen ácido dimetilolpropiónico y ácido dimetilolbutanoico. En la síntesis de poliuretanos y poliuretano-ureas basados en disolvente (no dispersables en agua) (es decir, polímeros disueltos en disolventes orgánicos), estos compuestos típicamente no se usan puesto que no es necesario tal mecanismo de estabilización en ausencia de agua.

El documento US 4.373.057 desvela la producción de una resina de poliuretano haciendo reaccionar un diisocianato con un diol o un poliol en ausencia de un catalizador de polimerización. El documento US 3.880.781 desvela un proceso para la producción de poliuretano a partir de poliéteres, isocianatos orgánicos y agua, con y sin catalizadores. El documento US 4.870.129 desvela adhesivos que consisten en soluciones o dispersiones acuosas de poliuretanos producidos por reacción de diisocianato con alcoholes polihídricos.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un método de preparación de una resina de poliuretano basada en disolvente orgánico que comprende hacer reaccionar al menos un compuesto de diisocianato con al menos dos compuestos reactivos con isocianato en los que:

- (a) al menos uno de dichos compuestos reactivos con isocianato comprende al menos un grupo reactivo con isocianato y un grupo funcional ácido carboxílico; y
- (b) dicha reacción se realiza en ausencia de un catalizador independiente.

Otros objetos y ventajas de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción y reivindicaciones adjuntas.

50 Descripción detallada de la invención

Se ha descubierto sorprendentemente que el uso de compuestos con funcionalidad ácido carboxílico reactivos con isocianato proporciona un efecto de autocatálisis cuando se incorporan en polímeros de poliuretano y poliuretano-urea. El efecto catalítico se ve tanto a bajos niveles (por ejemplo, tal como 0,05 equivalentes) como altos niveles de incorporación en el polímero. Se ha mostrado que el uso de estos compuestos reduce significativamente el tiempo de ciclo de reacción (frente a reacciones idénticas sin el uso de tales compuestos).

De esta manera, la presente invención se refiere a una resina de poliuretano basada en disolvente que puede obtenerse por reacción de una mezcla de un diisocianato o diisocianatos alifáticos y/o un diisocianato o diisocianatos aromáticos con un grupo de compuestos reactivos con isocianato, incluyendo al menos un compuesto reactivo con isocianato que contiene al menos un grupo funcional ácido carboxílico.

La expresión "diisocianato alifático" debe entenderse como que comprende diisocianatos alifáticos de cadena lineal, alifáticos ramificados así como cicloalifáticos. Preferentemente, el diisocianato comprende de 1 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos de diisocianatos preferidos son 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano, 1,5-

diisocianato-2,2-dimetilpentano, 4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-5-isocianatometil-3,3,5-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona (IPDI)), 2,3- 2,4- y 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano, 4,4'- y 2,4'-diisocianatodociclohexilmetano, 1-isocianato-3(4) isocianatometil-1-metil-ciclohexano, 4,4'- y 2,4'-diisocianatodifenilmetano y mezclas de los mismos o 2,2,4- o 2,4,4-trimetildiisocianato-hexano (TMDI).

La expresión "diisocianato aromático" debe entenderse como que comprende diisocianatos aromáticos de cadena lineal, aromáticos ramificados así como cicloaromáticos. Preferentemente, el diisocianato comprende de 1 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos de diisocianatos preferidos son 1,1'-metilenbis [4-isocianato-benceno (MDI), 1,6-diisocianato-hexano (HDI), y 1,3-diisocianatometil-benceno (TDI).

Los compuestos reactivos con isocianato incluyen, aunque no están limitados a, alcoholes mono, di, y multifuncionales, así como aminas mono, di, y multifuncionales o compuestos que tienen funcionalidad tanto hidroxilo como amina. Los compuestos reactivos con isocianato también incluyen, y no están limitados a, poliéter polioles, poliéster polioles y también polioles de bajo peso molecular que tienen un peso molecular entre 50-20.000 g/mol.

Los compuestos reactivos con isocianato pueden incluir también compuestos diol. De esta manera, los componentes diol de la resina de poliuretano de la presente invención generalmente se definen por la fórmula en la que R es un grupo hidrocarburo de cadena lineal o ramificada. Los ejemplos de dioles preferidos incluyen polietilén éter glicoles (PEG), polipropilén éter glicoles (PPG), ácido dimetilolpropiónico (DMPA), politetrametilén éter glicoles (Poli-THF), 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol o una mezcla de los mismos. De acuerdo con la presente invención, el uso de DMPA y poli-THF es particularmente preferido. Otros componentes diol que pueden utilizarse incluyen poliéster dioles y policaprolactona dioles.

Opcionalmente, puede añadirse un componente reactivo con isocianato adicional con al menos una diamina. La diamina puede ser cualquier diamina alifática, cicloalifática, aromática o heterocíclica que tenga grupos amino primarios o secundarios. Son ejemplos etilendiamina, 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano, diaminobutano, hexametildiamina, 1,4-diaminociclohexano, 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (isoforona diamina), m-xililén diamina, hidrazina, o 1,3-bis (aminometil) ciclohexano.

Dentro de la mezcla de reacción, debe haber al menos un componente reactivo con diisocianato con funcionalidad carboxílico para actuar como catalizador para el compuesto de isocianato/reactivo con isocianato (tal como poliol), reacción que durante la reacción se incorpora en la resina de poliuretano final. Estas sustancias se incorporan a la estructura básica del polímero y son tales que no son libres de lixiviar o migrar del polímero en aplicaciones uso final sensibles. La mezcla de reacción puede tener un exceso de isocianato que después puede hacerse reaccionar adicionalmente con un agente de prolongación de cadena (ya sea un poliol o una amina multifuncional) o un exceso de compuesto reactivo con isocianato, tal como un poliol, que no necesitaría prolongación de cadena.

La cantidad de componente reactivo con diisocianato con funcionalidad carboxílico puede ser tan pequeña como 0,05 (Ejemplo 2) equivalentes o una cantidad mucho mayor, si se requiere funcionalidad en la resina de poliuretano final (Ejemplo 3).

El proceso de la presente invención se realiza en presencia de ciertos disolventes, o estos disolventes se añaden a la resina de poliuretano una vez que el proceso de preparación de dicha resina ha acabado. Los disolventes adecuados pueden incluir disolventes altamente activos y combinaciones de los mismos, dependiendo de la compatibilidad con la resina y los requisitos de uso final.

Tales disolventes incluyen, aunque sin limitación, cetonas, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, ésteres y alcoholes, dependiendo del tipo de tinta de impresión mencionada, ya sea flexográfica o de huecograbado. Se prefiere que el disolvente sea una combinación de disolvente de éster y un disolvente de alcohol.

Los disolventes de éster incluyen, aunque sin limitación, acetato de n-propilo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de isopropilo, acetato de monometil éter de propilenglicol y similares y combinaciones de los mismos. Se prefiere que el disolvente de éster sea acetato de etilo o acetato de propilo.

Los disolventes de alcohol incluyen, aunque sin limitación, etanol, propanol, isopropanol, glicol éteres, 1-etoxi-2-propanol, n-propil éter de propilenglicol, n-butil éter de dipropilenglicol, etil éter de dipropilenglicol, alcohol de diacetona, monobutil éter de dietilenglicol, metil éter de propilenglicol y combinaciones de los mismos. Se prefiere que el disolvente de alcohol sea n-propanol o etanol.

Un beneficio de esta tecnología es que el efecto catalítico es significativamente más independiente de la escala de reacción que con los catalizadores externos convencionales. En otras palabras, el nivel de material con funcionalidad ácido carboxílico reactivo con isocianato a escala de laboratorio proporciona la misma velocidad de reacción relativa cuando se fabrica a una escala comercial. Muchos catalizadores externos convencionales muestran un cambio en la velocidad de reacción, y es necesario reducirla a medida que se aumenta la escala.

Otro beneficio de esta tecnología es que, cuando se usa a niveles más altos en el polímero, estos compuestos pueden proporcionar una funcionalidad ácido carboxílico colgante significativa, que puede usarse como un sitio para reacciones posteriores o como un medio para mejorar la adhesión sobre sustratos difíciles tales como películas de poliolefina.

En resumen, los beneficios de la presente invención descrita anteriormente en este documento respecto a la técnica anterior son los siguientes:

- 1) eliminación del uso de catalizadores convencionales;
- 2) eliminación de los peligros de uso final de los catalizadores basados en metal;
- 3) eliminación de las restricciones de uso final sobre el olor con catalizadores basados en amina;
- 4) eliminación de componentes lixiviables o extraíbles del polímero final;
- 5) incorporación de funcionalidad ácido carboxílico colgante presente en el compuesto reactivo con isocianato para reacciones posteriores o como un resto promotor de la adhesión; y
- 6) efecto catalítico independiente de la escala de reacción.

Ejemplo 1 - Comparativo - Preparación de una resina de poliuretano Nº 1

Etapa 1

Se cargó un matraz con politetrahidrofurano (PTHF Pm=2000; 393 g), politetrahidrofurano (PTHF Pm=1000; 196 g), 1-isocianato-5-isocianatometil-3,3,5-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona (IPDI; 131 g)), y acetato de propilo (240 g). El IPDI es un compuesto de diisocianato y el PTHF es un compuesto reactivo con isocianato que no contiene un grupo funcional ácido carboxílico. Esta mezcla después se calentó a 75 °C durante 1 hora en atmósfera de nitrógeno con agitación constante. La reacción se realizó durante 20 horas a 75 °C en ausencia de un catalizador independiente. La reacción se supervisó mediante el proceso de determinación del % de NCO. Una vez completada la reacción, la mezcla se enfrió y se añadió acetato de propilo (240 g).

Etapa 2

Después de enfriar la mezcla anterior a 40 °C, se añadieron n-propanol (300 g) y etilendiamina (11 g) durante 15 minutos. La mezcla resultante después se mezcló durante 1 hora más.

Ejemplo 2 - Preparación de una resina de poliuretano Nº 2

Etapa 1

Se cargó un matraz con politetrahidrofurano (PTHF; Pm=2000; 402 g), politetrahidrofurano (PTHF Pm=1000; 181 g), ácido dimetilolpropiónico (DMPA; 3 g), diisocianato de isoforona (IPDI; 134 g), y acetato de propilo (240 g). Ambos PTHF y DMPA son compuestos reactivos con isocianato, conteniendo solo el DMPA un grupo funcional ácido carboxílico. Esta mezcla se calentó a 75 °C durante 1 hora en atmósfera de nitrógeno con agitación constante. La reacción se realizó durante 5,5 horas a 75 °C. La mezcla de reacción se supervisó mediante el proceso de determinación del % de NCO. Una vez completada la reacción, la mezcla se enfrió después y se añadió acetato de propilo (240 g).

Etapa 2

Después del enfriamiento de la mezcla anterior a 40 °C, se añadieron n-propanol (300 g) y etilendiamina (12 g) durante 15 minutos. La mezcla resultante después se mezcló durante 1 hora más.

Las resinas de poliuretano derivadas del Ejemplo 1 y el Ejemplo 2 tenían una viscosidad, porcentaje de sólidos y peso molecular muy similares.

Ejemplo 3 - Preparación de una resina de poliuretano Nº 3

Se cargó un matraz con polipropilén éter glicoles (PPG Pm=2000; 354 g), polipropilén éter glicoles (PPG Pm=1000; 171 g), ácido dimetilolpropiónico (DMPA; 23 g) y diisocianato de isoforona (IPDI; 173 g). Tanto PPG como DMPA son compuestos reactivos con isocianato, teniendo solo el DMPA un grupo funcional ácido carboxílico. Esta mezcla se calentó a 80 °C durante 1 hora en atmósfera de nitrógeno con agitación constante. La reacción se realizó durante 6 horas a 80 °C y se supervisó mediante el proceso de determinación del % de NCO. Una vez completada la reacción, la mezcla se enfrió después y se añadió acetato de etilo (195 g). Se añadieron etanol (656 g) e IPDA (12,3 g) a la mezcla durante un periodo de 10 minutos y se mezcló durante 1 hora más.

Ejemplo 4 - Preparación de una resina de poliuretano N° 4 en presencia de catalizador de organoestaño**Etapa 1**

5 Se carga un matraz de cuatro bocas con PTHF 2000 (393 g), PTHF 1000 (196 g), IPDI (131 g) y dilaurato de dibutilestaño (catalizador de la técnica anterior; 0,5 g de una solución al 1 %) en acetato de propilo (240 g). Esta mezcla se calienta después a 75 °C durante 1 hora en atmósfera de nitrógeno con agitación constante. La reacción se realiza durante 6 horas a esta temperatura. La mezcla de reacción se supervisa por determinación del % de NCO. Una vez completada la reacción, la mezcla se enfría y se añade acetato de propilo (240 g).

10

Etapa 2

Después de que el matraz se haya enfriado a 40 °C, se añade una mezcla de n-propanol (300 g) y etilendiamina (11 g) durante 15 minutos. La mezcla de reacción después se deja mezclar durante 1 hora más. Una vez terminada la reacción, el catalizador de dilaurato de dibutilestaño no se retiró del producto final de resina de poliuretano.

15

La Tabla 1 a continuación compara el tiempo de reacción para la preparación de las resinas de poliuretano de los Ejemplos 1-4. El uso de DMPA como un compuesto reactivo con isocianato que contiene un grupo funcional carboxílico acortó significativamente el tiempo de reacción cuando se comparó con resinas de poliuretano preparadas en ausencia de un catalizador. De hecho, el tiempo de reacción cuando se usó DMPA es similar al tiempo de reacción cuando se usó dilaurato de dibutilestaño como un catalizador externo en la preparación de resinas de poliuretano.

20

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Catalizador usado	NINGUNO	3 g DMPA	23 g DMPA	0,5 g de una solución al 1 % de dilaurato de dibutilestaño en acetato de propilo
Tiempo de reacción del prepolímero, horas	20	5,5	6,0	6,0

25

La invención se ha descrito en términos de las realizaciones preferidas de la misma, como entenderán los expertos en la materia.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar una resina de poliuretano basada en disolvente orgánico que comprende hacer reaccionar al menos un compuesto de diisocianato con al menos dos compuestos reactivos con isocianato mezclando el al menos un compuesto de diisocianato con los al menos dos compuestos reactivos con isocianato, en el que:
- (a) al menos uno de dichos compuestos reactivos con isocianato comprende al menos un grupo reactivo con isocianato y un grupo funcional ácido carboxílico, en el que al menos un compuesto reactivo con isocianato que comprende al menos un grupo reactivo con isocianato y un grupo funcional ácido carboxílico actúa como un catalizador para la reacción;
- (b) dicha reacción se realiza en ausencia de un catalizador independiente y
- (c) dicha reacción se realiza en presencia de uno o más disolventes orgánicos o uno o más disolventes orgánicos se añaden a la resina de poliuretano basada en disolvente orgánico una vez que dicha reacción ha finalizado.
2. El método de la reivindicación 1, en el que dicho compuesto de diisocianato es un compuesto de diisocianato alifático.
3. El método de la reivindicación 2, en el que dicho diisocianato alifático se selecciona del grupo que consiste en: 1,4-diiisocianatobutano, 1,6-diiisocianatohexano, 1,5-diiisocianato-2,2-dimetilpentano, 4-trimetil-1,6-diiisocianatohexano, 1,10-diiisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diiisocianatociclo-hexano, 1-isocianato-5-isocianatometil-3,3,5-trimetilciclohexano, 2,3-diiisocianato-1-metilciclohexano, 2,4-diiisocianato-1-metilciclohexano, 2,6-diiisocianato-1-metilciclohexano, 4,4'-diiisocianatodidiciclohexilmetano, 2,4'-diiisocianatodidiciclohexilmetano, 1-isocianato-3-(4)-isocianatometil-1-metil-ciclohexano, 4,4'-diiisocianatodifenilmetano, 2,4'-diiisocianatodifenilmetano, 2,2,4-trimetildiiisocianatohexano y 2,4,4-trimetildiiisocianatohexano.
4. El método de la reivindicación 1, en el que dicho compuesto de diisocianato es un compuesto de diisocianato aromático.
5. El método de la reivindicación 4, en el que dicho diisocianato aromático es 1,1'-metilénbis[4-isocianato-benceno (MDI), 1,6-diiisocianato-hexano (IDH) y 1,3-diiisocianatometil-benceno (TDI).
6. El método de la reivindicación 1, en el que (a) el compuesto reactivo con isocianato se selecciona del grupo que consiste en alcohol monofuncional, alcohol difuncional, alcohol multifuncional, amina monofuncional, amina difuncional y amina multifuncional.
7. El método de la reivindicación 1, en el que (a) el compuesto reactivo con isocianato se selecciona del grupo que consiste en poliéter polioles, policaprolactona polioles y poliéster polioles.
8. El método de la reivindicación 1, en el que (a) el compuesto reactivo con isocianato es un poliol que tiene un peso molecular entre aproximadamente 50 y 20.000 g/mol.
9. El método de la reivindicación 1, en el que (a) el compuesto reactivo con isocianato es un diol seleccionado del grupo que consiste en: polietilén éter glicoles (PEG), polipropilén éter glicoles (PPG), ácido dimetilolpropiónico (DMPA), policaprolactona glicoles, politetrametilén éter glicoles (Poli-THF), 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol y una mezcla de los mismos.
10. El método de la reivindicación 1, en el que (a) el compuesto reactivo con isocianato comprende al menos dos grupos funcionales hidroxilo y al menos un grupo funcional ácido carboxílico.
11. El método de la reivindicación 10, en el que dicho compuesto reactivo con isocianato es ácido dimetilolpropiónico (DMPA).
12. El método de la reivindicación 1, en el que el producto de dicha reacción se hace reaccionar adicionalmente con un compuesto de diamina.
13. El método de la reivindicación 12, en el que dicho compuesto de diamina es etilendiamina.
14. Una resina de poliuretano preparada de acuerdo con el método de la reivindicación 1.