



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 588 830

(51) Int. CI.:

C08G 18/02 (2006.01) C08G 18/10 (2006.01) C08G 18/66 (2006.01) C08G 18/76 (2006.01) C08G 18/79 (2006.01) C08K 5/29 (2006.01) C08L 67/02 (2006.01) C08G 18/42 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

22.03.2013 PCT/EP2013/056153 (86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional:

(87) Fecha y número de publicación internacional: 07.11.2013 WO13164134

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 22.03.2013 E 13711438 (5)

13.07.2016 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: EP 2844681

(54) Título: Procedimiento para el control (la prolongación) del periodo de aplicación en sistemas basados en poliuretano (PU) con prolongación de cadena

(30) Prioridad:

03.05.2012 EP 12166641

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 07.11.2016

(73) Titular/es:

RHEIN CHEMIE RHEINAU GMBH (100.0%) Düsseldorfer Strasse 23-27 68219 Mannheim, DE

(72) Inventor/es:

LAUFER, WILHELM; **ECKERT, ARMIN;** HAAS, UWE y **WUERTZ, UWE**

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el control (la prolongación) del periodo de aplicación en sistemas basados en poliuretano (PU) con prolongación de cadena

5

La invención se refiere a nuevos procedimientos para el control (la prolongación) del periodo de aplicación en sistemas basados en poliuretano (PU) con prolongación de cadena con diaminas, preferentemente elastómeros de PU, adhesivos de PU y resinas de moldeo de PU.

Los poliuretanos se generan mediante reacción de poliadición de poli-isocianatos con alcoholes polihidroxílicos, los 10 polioles, prácticamente de forma cuantitativa. El enlazado se realiza mediante la reacción de un grupo isocianato (N=C=O) de una molécula con un grupo hidroxi (-OH) de otra molécula con formación de un grupo uretano (-NH-CO-Ò-).

15

El trascurso de la reacción entre diisocianato y poliol depende de la relación molar de los componentes. Desde luego se pueden obtener compuestos intermedios con un peso molecular promedio deseado y grupos terminales deseados. Estos compuestos intermedios se pueden hacer reaccionar entonces en un momento posterior con un diol o una diamina (someter a prolongación de cadena), formándose entonces el poliuretano o híbrido de poliuretano-poliurea deseado. En general, los compuestos intermedios se denominan prepolímeros.

20

Son polioles adecuados para la preparación de prepolímeros, además de los dioles, también polialquilenglicoléteres, polieterésteres o poliésteres con grupos hidroxilo terminales (poliesterpolioles).

25

Para la preparación de poliuretanos que mecánica o dinámicamente se pueden someter a gran esfuerzo se emplean preferentemente poliesterpolioles.

30

Los polieterésteres o poliésteres con grupo hidroxilo terminales preparados mediante policondensación de dioles sencillos y ácidos carboxílicos contienen todavía ácidos carboxílicos libres. Estos catalizan la reacción entre los grupos isocianato libres contenidos en el prepolímero y la diamina necesaria para la prolongación de cadena, lo que conduce a cortos periodos de aplicación y hace incontrolable la reacción. Además, los mismos con frecuencia tienen una escasa estabilidad en hidrólisis.

Las carbodiimidas disponibles actualmente en el mercado, tal como se describe en el documento EP-A 0799843. son demasiado inertes para la rápida degradación de ácido en el tiempo predefinido para la preparación de prepolímeros o a causa de su escasa solubilidad no son aplicables y no son rentables.

35

Por tanto, el objetivo de la presente invención era facilitar procedimientos para el control (la prolongación) del periodo de aplicación en sistemas basados en poliuretano (PU) con prolongación de cadena con diaminas, en particular para la preparación de elastómeros de PU, adhesivos de PU o resinas de moldeo de PU sin que a este respecto fuesen necesarios materiales que sean caros o difíciles de producir.

40

En el caso del periodo de aplicación en el sentido de la invención se trata de la duración de procesamiento de materiales reactivos. Es el tiempo entre la mezcla inicial de una sustancia de varios componentes y el final de su procesabilidad.

45

Sorprendentemente se ha podido lograr este objetivo mediante el procedimiento de acuerdo con la invención en el que se añaden determinadas carbodiimidas al poliol.

Por tanto, el obietivo de la presente invención es un procedimiento para la prolongación del periodo de aplicación en sistemas basados en poliuretano (PU) con prolongación de cadena con diaminas en el que en

50

al menos un poliol, seleccionado del grupo de los poliesterpolioles y/o polieteresterpolioles,

se introduce mediante agitación al menos una carbodiimida de Fórmula (I)

$$R^{2}$$

$$R^{5}$$

$$R^{4}$$

$$R^{3}$$

$$R^{9}$$

$$R^{8}$$

$$R^{7}$$

$$R^{3}$$

$$R^{4}$$

$$R^{5}$$

$$R^{5}$$

$$R^{1}$$

$$R^{2}$$

$$R^{5}$$

$$R^{5}$$

$$R^{1}$$

$$R^{2}$$

$$R^{5}$$

$$R^{5}$$

$$R^{5}$$

55

en la que m = 0 - 10,

R¹, R³ y R⁵ significan, independientemente entre sí H o metilo, R², R⁴ significan independientemente entre sí H, metilo o un resto NH-C(O)-OR¹⁰, en el que R^{10} significa alquilo C_1 - C_4 o representa un resto CH_2)_h-O-[(CH_2)_k-O]_g- R^{11} , en el que h = 1-3, k= 1-3, g = 0-12 y R^{11} significa H o alquilo C_1 - C_4 , y R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ significan independientemente entre sí H o metilo, y

al menos un diisocianato y al menos una diamina seleccionada del grupo 2-metilpropil-3,5-diamino-4-clorobenzoato, bis-(4,4'-amino-3-clorofenil)-metano, 3,5-dimetiltio-2,4-toluilendiamina, 3,5-dimetiltio-2,4-toluilend 2,4-toluilendiamina, 3,5-dietil-2,6-toluilendiamina, 4,4'-metilen-bis-(3-cloro-2,6-dietilanilina) y 1,3-propanodiol-bis(4aminobenzoato) a temperaturas en el intervalo de 40 a 130 °C.

En una forma de realización preferente de la invención, m = 0 y R¹, R³ y R⁵ significan independientemente entre sí H o metilo.

R2. R4 representan independientemente entre sí H. metilo o un resto -NH-C(O)-OR¹⁰, en donde R¹⁰ representa alquilo C₁-C₄- o un resto 15

5

10

20

25

35

50

55

60

con h = 1-3, k = 1-3, g = 0-12 y en el que R^{11} significa H o alquilo C_1 - C_4 , preferentemente, R1, R3, R4, R5 significan H o metilo, de forma muy particularmente preferente, R1, R3, R5 significa metilo y R4 H, representanfo R² a un resto -NH-C(O)-OR¹⁰, en el que R¹⁰ representa alquilo C₁-C₄ o un resto

con h = 1-3, k= 1-3, g = 0-12 y R^{11} representa H o alquilo C_1 - C_4 .

De forma muy particularmente preferente m = 0, cuando R1 representa metilo y R2, R3 R4 y R5 a H.

Así mismo se prefiere mucho que en caso de que m = 0. 30 R³ o R⁵ signifique metilo o H. R² representa un resto -NH-C(O)-OR¹⁰ representando R¹⁰ a alquilo -C₁-C₄ o a un resto

$$\hbox{-(CH$_2$)$_h$-(O-(CH$_2$)$_k$-O)$_g$-R$^{11}}$$

con h = 1-3, k= 1-3, g = 0-12 y representando R^{11} a H o alquilo C_1 - C_4 v representando R¹ v R⁴ a H.

En otra forma de realización así mismo preferente de la invención, m > 0, de forma particularmente preferente m = 1, 40 con R1, R3 y R5 que significan independientemente entre sí H o metilo y R², R⁴ representan H, metilo o un resto -NH-C(O)-OR¹⁰ con R¹⁰= alquilo C₁-C₄ o un resto

45 con h = 1-3, k = 1-3, g = 0-12 y R¹¹ representa H o alquilo C₁-C₄, siendo al menos uno de los restos R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ independientemente entre sí H o metilo,

preferentemente, R1, R3, R4, R5 representan H o metilo, de forma particularmente preferente, R1, R3, R5 representan metilo y R4 a H,

R², R⁴ representan H, metilo o un resto -NH-C(O)-OR¹⁰ en el que R¹⁰ representa alquilo C₁-C₄ o un resto -(CH₂)_h-O-[(CH₂)_k-O]_g-R¹¹

con h = 1-3, k= 1-3, g = 0-12 y R¹¹ representa H o alquilo C₁-C₄ en la que al menos uno de los restos R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ son independientemente entre sí H o metilo.

Además, se prefiere que R¹, R³, R⁴, R⁵ represente H o metilo, de forma particularmente preferente a metilo, R² tenga el significado de -NH-C(O)-OR¹⁰ en el que R¹⁰ representa alquilo C₁-C₄ o un resto

$$-(CH_2)_h-O-[(CH_2)_k-O]_g-R^{11}$$
,

con h = 1-3, k = 1-3, g = 0-12 y R^{11} representa H o alquilo C_1 - C_4 ,

R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ significan independientemente entre si H o metilo y de forma particularmente preferente al menos uno de los restos R⁶, R⁷ o R⁹ es igual a metilo.

Así mismo se prefiere mucho que con m=1, R³ o R⁵ tenga el significado de metilo o H,

R² representa un resto -NH-C(O)-OR¹⁰ en el que R¹⁰ representa alquilo C₁-C₄ o un resto 65

 $-(CH_2)_h-O-[(CH_2)_k-O]_g-R^{11},$

con h = 1-3, k= 1-3, g = 0-12 y R^{11} significa H o alquilo C_1 - C_4 ,

y R1, R4 representan H y

 R^6 , R^7 , R^8 y R^9 significan independientemente entre sí H o metilo, preferentemente al menos uno de los restos R^6 , R^7 o R^9 es metilo.

En una forma de realización preferente de la invención, al menos uno de los restos R⁷ o R⁹ tienen el significado de metilo.

10

5

En el caso de los compuestos de Fórmula (I) se trata de las sustancias disponibles en el mercado que se pueden obtener, por ejemplo, en la empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH por ejemplo con el nombre comercial Stabaxol®, Hycasyl®.

Así mismo se prefieren mezclas de varias carbodiimidas de Fórmula (I). En el caso de la mezcla, en el caso del establecimiento del valor medio se pueden dar también números fraccionados para m.

Los polioles en el sentido de la invención se seleccionan del grupo de los poliesterpolioles y/o polieteresterpolioles.

20 En el caso de los poliesterpolioles y/o polieteresterpolioles el sentido de la invención se trata de compuestos que presentan preferentemente un peso molecular en (g/mol) de hasta 3000, preferentemente el intervalo de 500 a 3000 y de forma particularmente preferente en el intervalo de 1000 a 2000.

El término poliesterpoliol y/o polieteresterpoliol en el sentido de la invención abarca a este respecto tanto compuestos con dos o tres grupos hidroxilo por molécula como compuestos con más de tres grupos hidróxido por molécula. Son polioles preferentes los poliesterpolioles.

Es ventajoso que el poliol presente un número de OH de hasta 200, preferentemente entre 20 y 150 y particularmente preferente entre 50 y 115.

30

En particular son adecuados poliesterpolioles que son productos de reacción de distintos dioles con ácidos carboxílicos aromáticos o alifáticos y/o polímeros de lactonas.

En este caso se prefieren ácidos dicarboxílicos aromáticos que se pueden usar para la formación de poliesterpolioles adecuados. Se prefieren en particular ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, así como compuestos de ácido dicarboxílico sustituidos con núcleo de benceno.

Como ácidos dicarboxílicos alifáticos se prefieren aquellos que se pueden usar para la formación de poliesterpolioles adecuados, de forma particularmente preferente ácido sebácico, ácido adípico y ácido glutárico.

40

Como polímeros de lactonas se prefieren aquellos que se pueden usar para la formación de poliesterpolioles adecuados, de forma particularmente preferente policaprolactona.

Tanto en el caso de los ácidos carboxílicos como en el caso de los polímeros de lactonas se trata de sustancias disponibles en el mercado.

También son particularmente preferentes aquellos dioles que se pueden usar para la formación de poliesterpolioles adecuados, de forma muy particularmente preferente etilenglicol, butanodiol, neopentilglicol, hexanodiol, propilenglicol, dipropilenglicol, dietilenglicol y ciclohexadimetanol.

50

55

Para esto se prefieren los productos de reacción de distintos polioles que se han mencionado anteriormente con ácidos dicarboxílicos aromáticos o alifáticos y/o polímeros de lactonas (por ejemplo, policaprolactona).

En el caso de los polioles empleados en el sentido de las invenciones se trata de compuestos disponibles en el mercado que están disponibles en la empresa MaterialScience AG con el nombre comercial Desmophen®.

En otra forma de realización de la invención, la composición contiene adicionalmente al menos un diisocianato.

Como diisocianatos se prefieren diisocianatos aromáticos y alifáticos. Se prefieren en particular tolueno-2,4-diisocianato, tolueno-2,6-diisocianato, fenilendiioscianato, 4,4-difenilmetanodiisocianato, metilen-bis(4-fenilisocianato), naftalen-1,5-diisocianato, tetrametilen-1,4-diisocianatos y/o hexametilen-1,6-diisocianato de forma muy particularmente preferente tolueno-2,4-diisocianato y tolueno-2,6-diisocianato.

En el caso de los diisocianatos empleados en el sentido de las invenciones se trata de compuestos disponibles en el mercado que están disponibles en la empresa Bayer MaterialScience AG con el nombre comercial Desmodur®.

En otra forma de realización de la invención, la composición contiene adicionalmente al menos una diamina.

Como diaminas que se emplean para la prolongación de cadena se prefieren 2-metilpropil-3,5-diamino-4-clorobenzoato, bis-(4,4'-amino-3-clorofenil)-metano, 3,5-dimetiltio-2,4-toluilendiamina, 3,5-dimetiltio-2,4-toluilendiamina, 3,5-dietil-2,4-toluilendiamina, 3,5-dietil-2,6-toluilendiamina, 4,4'-metilen-bis-(3-cloro-2,6-dietilalilina) y 1,3-propanodiol-bis(4-aminobenzoato).

En el caso de las diaminas empleadas para la prolongación de cadena en el sentido de la invención se trata de compuestos disponibles en el mercado que están disponibles en la empresa Rheinchemie Rheinau GmbH con el nombre comercial Addolink®.

La relación de carbodiimida a poliol asciende preferentemente a 0,1-5, de forma de particularmente preferente 1-3 partes en peso de carbodiimida sobre 100 partes en peso de poliol.

La relación de diisocianato a poliol asciende preferentemente a 20 a 50 con respecto a 100 partes en peso, de forma particularmente preferente 30 con respecto a 100 partes en peso.

En los casos en los que la composición contiene, a parte del poliesterpoliol y/o polieteresterpoliol y la carbodiimida, así como diisocianato adicionalmente al menos una diamina, la cantidad de diamina asciende al 5-30 % en peso en relación con la composición.

Preferentemente se dispone en el procedimiento de acuerdo con la invención el poliesterpoliol y/o polieteresterpoliol y se introduce mediante agitación la carbodiimida según la Fórmula (I) o una mezcla de carbodiimidas según la Fórmula (I).

Los sistemas basados en poliuretano (PU) preparados según este procedimiento se caracterizan por una estabilidad a hidrólisis elevada.

El contexto de la invención abarca todas las definiciones de restos, índices, parámetros y explicaciones que se han indicado anteriormente e indicados a continuación en general o mencionados en intervalos preferentes entre sí, es decir, también entre los respectivos intervalos e intervalos preferentes en una combinación discrecional.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar la invención sin tener a este respecto un efecto limitante.

35 <u>Ejemplos de realización</u>

20

25

60

En los siguientes ejemplos se han empleado las siguientes sustancias:

Desmophen® 2000MM, un poliesterpoliol lineal con un número de OH de 56 mg de KOH/g y un índice de acidez de 0,83 mg de KOH/g, de la empresa Bayer MaterialScience AG.

Una carbodiimida de Fórmula (I) con m = 0 y R^1 = CH_3 , R^2 = H, R^3 = H, R^4 = H y R^5 = H

Stabaxol® P 200, una carbodiimida aromática polimérica a base de tetrametilxilenodiisocianato de la empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH.

Stabaxol® I, una carbodiimida monomérica a base de 2,6-isopropilfenilenisocianato de la empresa Rhein Chemie Rheinau GmbH.

50 Desmodur® T100, un 2,4-toluilendiisocianato de la empresa Bayer Material Science.

Addolink® 1604, un 2-metilpropil-3,5-diamino-4-clorobenzoato de la empresa Rheinchemie Rheinau GmbH como componente de diamina.

55 Carbodilite® HMV-8CA: una carbodiimida alifática polimérica de la empresa Nisshinbo Industries, INC.

Se prepararon las siguientes mezclas del siguiente modo.

Mezcla A (comparación): 100 g de Desmophen® 2000MM se fundieron a 100 °C.

<u>Mezcla B (para la preparación de la mezcla II de acuerdo con la invención):</u> se fundieron 100 g de Desmophen® 2000MM a 100°C y se mezclaron con 0,6 g de la carbodiimida de Fórmula (I) con m = 0 y $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$, $R^3 = H$, $R^4 = H$ y $R^5 = H$.

65 <u>Mezcla C (comparación):</u> se fundieron 100 g de Desmophen® 2000MM a 100°C y se mezclaron con 0,6 g de carbodiimida monomérica a base de 2,6-diisopropilfenilenisocianato (Stabaxol® P200).

Mezcla D (comparación): se fundieron 100 g de Desmophen® 2000MM a 100° C y se mezclaron con 0,6 g de Carbodilite HMV8CA. Las dos sustancias no se pueden mezclar. Por tanto, esta mezcla no se pudo emplear para otros ensayos.

5 Todas las indicaciones están en partes en peso a menos que se indique de otro modo.

Tabla 1:

Partes/n.º de mezcla	Mezcla A	Mezcla B	Mezcla C	Desmodur® T100	Addolink® 1604
I(C)	100			21	16,16
II (inv.)		100		21	16,16
III (C)			100	21	16,16
C = ejemplo comparativo, inv. = de acuerdo con la invención.					

Las mezclas A a C se hicieron reaccionar a temperaturas de 80 °C con las cantidades indicadas en la Tabla 1 de Desmodur® T 100 hasta dar un contenido de isocianato del 5 % y a continuación se hicieron reaccionar con el prolongador de cadena Addolink® 1604 en la cantidad indicada en la Tabla 1. De la mezcla todavía líquida, que gelifica tras pocos minutos, que reacciona hasta dar un elastómero sólido, se determinó el periodo de aplicación. El periodo de aplicación es el tiempo entre la mezcla inicial de una sustancia de varios componentes y el fin de la procesabilidad. En la Tabla 2 están representados los valores establecidos.

15

20

Tabla 2:

Mezcla	Periodo de aplicación en segundos		
I	240		
II	370		
III	340		

Del valor para la mezcla II puede verse claramente que la mezcla con la carbodiimida de acuerdo con la invención de Fórmula (I) con m = 0 y $R^1 = CH_3$, $R^2 = H$, $R^3 = H$, $R^4 = H$ y $R^5 = H$ conduce un periodo de aplicación claramente prolongado y, por tanto, a una procesabilidad mejorada.

REIVINDICACIONES

- 1. Procedimiento para el control del periodo de aplicación de sistemas basados en poliuretano (PU), **caracterizado por que** en
 - al menos un poliol, seleccionado del grupo de los poliesterpolioles y/o polieteresterpolioles, y
 - se introduce mediante agitación al menos una carbodiimida de Fórmula (I)

$$R^{2}$$
 R^{5}
 R^{4}
 R^{3}
 R^{6}
 R^{9}
 R^{6}
 R^{7}
 R^{7}
 R^{3}
 R^{4}
 R^{5}
 R^{5}
 R^{1}
 R^{2}
 R^{1}
 R^{2}
 R^{5}
 R^{5}
 R^{5}
 R^{5}

en la que m = 0 - 10,

R¹, R³ y R⁵ significan, independientemente entre sí, H o metilo,

 R^2 , R^4 significan independientemente entre sí H, metilo, un resto NH-C(O)-OR¹⁰, en el que R^{10} significa alquilo C_1 - C_4 o representa

un resto $-(CH_2)_h-O-[(CH_2)_k-O]_g-R^{11}$,

en el que h = 1-3, k = 1-3, g = 0-12 y R^{11} significa H o alquilo C_1 - C_4 ,

y R⁶, R⁷, R⁸ y R⁹ significan independientemente entre sí H o metilo, y

al menos un diisocianato y una diamina seleccionada del grupo de 2-metilpropil-3,5-diamino-4-clorobenzoato, bis-(4,4'-amino-3-clorofenil)-metano, 3,5-dimetiltio-2,4-toluilendiamina, 3,5-dimetiltio-2,4-toluilendiamina, 3,5-dietil-2,4-toluilendiamina, 4,4'-metilen-bis-(3-cloro-2,6-dietilanilina) y 1,3-propanodiol-bis(4-aminobenzoato) a temperaturas en el intervalo de 40 a 130 °C.

20

10

15

5

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** en la carbodiimida de Fórmula (I) m = 0 y R¹, R³ y R⁵ significan independientemente entre sí H o metilo,

 R^2 , R^4 representan independientemente entre sí a H, metilo o un resto -NH-C(O)-OR¹⁰, en donde R^{10} representa alquilo C_1 - C_4 o un resto

25

30

con h = 1-3, k = 1-3, g = 0-12, en donde R^{11} significa H o alguilo C_1 - C_4 .

preferentemente, R¹, R³, R⁴, R⁵ significan H o metilo, de forma particularmente preferente, R¹, R³, R⁵ significan metilo y R⁴ significa H,

R² representa un resto NH-C(O)-OR¹⁰, en el que R¹⁰ representa alquilo C₁-C₄ o un resto

$$-(CH_2)_h-O-[(CH_2)_k-O]_g-R^{11},$$

35

40

50

con h = 1-3, k = 1-3, g = 0-12 y R^{11} representa H o alquilo C_1 - C_4 .

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** en la carbodiimida de Fórmula (I) m > 0, con R¹, R³ y R⁵ que significan independientemente entre sí H o metilo y

 R^2 , R^4 representan H, metilo o un resto -NH-C(O)-OR¹⁰, en el que R^{10} representa alquilo C₁-C₄ o un resto -(CH₂)_h-O-[(CH₂)_k-O]₀-R¹¹,

con h = 1-3, k= 1-3, g = 0-12 y R^{11} representa H o alquilo C_1 - C_4 , siendo al menos uno de los restos R^6 , R^7 , R^8 y R^9 independientemente entre sí H o metilo,

preferentemente R^1 , R^3 , R^4 , R^5 representan H o metilo, de forma particularmente preferente R^1 , R^3 , R^5 representan metilo y R^4 representa H,

45 k² representa un resto -NH-C(O)-OR10, en el que R10 representa alquilo C₁-C₄ o un resto

$$-(CH_2)_h-O-[(CH_2)_k-O]_g-R^{11},$$

con h = 1-3, k = 1-3, g = 0-12 y R^{11} representa H o alquilo C_1 - C_4 ,

 R^6 , R^7 , R^8 y R^9 significan independientemente entre sí H o metilo y de forma particularmente preferente al menos uno de los restos R^6 , R^7 o R^9 es igual a metilo.

4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** en el caso de las carbodiimidas se trata de mezclas de varias carbodiimidas de Fórmula (I).