

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 759**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/83 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2014** **E 14187164 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018** **EP 3002302**

54 Título: **Composición curable**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.04.2018

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (50.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE y
HENKEL IP & HOLDING GMBH (50.0%)

72 Inventor/es:

ZHAO, LIGANG;
PELA, ROBERTO;
DAI, WEIFENG;
MCARDLE, CIARAN;
ALCAZÁR, EVA MARÍA;
ARASA BERTOMEU, MARIA MERCÉ;
BONGARTZ, NILS y
LIU, JUN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 665 759 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

Composición curable

5 La presente invención se refiere a una composición curable que comprende esencialmente compuestos sin NCO con grupos urea y/o uretano, y al uso de la composición.

10 Normalmente, los prepolímeros de poliuretano usados para composiciones curables por humedad se preparan haciendo reaccionar un poliisocianato con un poliol o una mezcla de polioles. En esta reacción, la relación NCO:OH del poliisocianato y el poliol es superior a 1 y los prepolímeros de poliuretano resultantes están terminados en NCO y son muy sensibles a la humedad. Una ventaja adicional de tales prepolímeros es que estos comprenden poliisocianatos monoméricos sin reaccionar. Estos monómeros están contenidos solamente en pequeñas cantidades, aunque son todavía fisiológicamente inaceptables ya que mediante la reacción con la humedad se obtienen aminas primarias, en particular aminas primarias aromáticas.

15 En el estado de la técnica son conocidos diversos métodos para preparar prepolímeros de poliuretano sin NCO. Sin embargo, los polímeros resultantes carecen frecuentemente de las propiedades de los poliuretanos "normales". En particular, la estabilidad térmica es más baja de lo deseado.

20 Por ejemplo, el documento WO 2011/160912 A1 divulga un adhesivo termofusible que contiene poliuretanos termoplásticos. Estos poliuretanos se forman a partir de polioles e isocianatos, para los que se implementa la síntesis de los poliuretanos termoplásticos con una relación NCO:OH inferior a 1, que da como resultado un polímero que no está terminado en NCO y que no contiene ningún isocianato monomérico sin reaccionar.

25 Un artículo de B.O. Okandeji y J.K. Sello, titulado "Bronsted Acidity of Substrates Influences the Outcome of Passerini Three-Component Reactions" y publicado en *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 74, n.º 14, 17 de julio de 2009, páginas 5067-5070 (DOI: 10.1021/jo900831 n), se refiere a reacciones de tres componentes de aldehídos, isocianuros y ácidos carboxílicos fuertes que proporcionan productos característicos de las reacciones de Ugi de cuatro componentes.

30 Sin embargo, debido a la carencia de grupos NCO que son responsables de la reacción de curado, los uretanos termoplásticos son no reactivos / no curables en condiciones normales.

35 Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar compuestos esencialmente sin NCO curables que se pueden usar para preparar composiciones sin NCO curables basadas preferentemente en poliuretanos.

40 Este objeto se resuelve, entre otros, mediante una composición curable que comprende una primera unidad que comprende al menos dos grupos $-(NH-C=O)-$ y una segunda unidad que comprende al menos dos grupos $-(C=O)-C\equiv C-R^1$ y un catalizador, en los que R^1 representa hidrógeno o un grupo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente hidrógeno o CH_3 , lo más preferente hidrógeno; en la que "unidad" se refiere a un compuesto o una parte de un compuesto que comprende la unidad; y en la que el catalizador es una amina secundaria o terciaria y en la que los grupos $-(NH-C=O)-$ son proporcionados por grupos urea y/o uretano.

45 R^1 puede ser el mismo o diferente para los diferentes grupos $-(C=O)-C\equiv C-R^1$. Preferentemente, R^1 es el mismo para todos los grupos $-(C=O)-C\equiv C-R^1$.

50 En una realización preferente, este compuesto que comprende la primera y la segunda unidades es obtenible mediante a) reacción de un poliisocianato con al menos dos grupos isocianato con un poliol o una poliamina o una mezcla de los mismos para formar un intermedio, en el que la relación molar de los grupos NCO del poliisocianato con respecto a la suma de grupos hidroxilo, grupos amino primarios y grupos amino secundarios del poliol y la poliamina es inferior a 1, por ejemplo, de 0,2:1 a 0,99:1, en particular de 0,25:1 a 0,75:1, más preferentemente de 0,4:1 a 0,6:1 y lo más preferente de 1:2, b) reacción de un compuesto de fórmula $R^2O-(C=O)-C\equiv C-R^1$ con el intermedio de la etapa a) en exceso molar con respecto a la suma de grupos hidroxilo, grupos amino primarios y grupos amino secundarios del intermedio, en el que R^1 representa hidrógeno o un grupo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente hidrógeno o CH_3 , lo más preferente hidrógeno; y en el que R^2 representa hidrógeno o un grupo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente hidrógeno o CH_3 , lo más preferente hidrógeno, y mezclas de los mismos.

60 Con respecto al compuesto de fórmula $R^2O-(C=O)-C\equiv C-R^1$ cabe señalar que también es posible usar mezclas de diferentes compuestos con diferentes restos R^1 y/o R^2 .

65 Es esencial que la relación molar del poliisocianato con respecto a la suma de grupos hidroxilo, grupos amino primarios y grupos amino secundarios del poliol y la poliamina sea inferior a 1 para asegurar que el compuesto no está terminado esencialmente en NCO y que el compuesto, una vez completada la reacción, no contenga esencialmente ningún monómero de isocianato sin reaccionar. En otras palabras, que los grupos NCO libres de los

isocianatos hayan reaccionado esencialmente por completo con, por ejemplo, el polioli; en este caso el compuesto está terminado esencialmente en OH por completo.

5 Suponiendo que se usan un diisocianato y un diol como materiales de partida, teóricamente se puede formar como intermedio un compuesto con dos grupos OH terminales. En el caso de usar un poliisocianato con tres grupos NCO y un diol como materiales de partida, teóricamente se puede formar como intermedio un compuesto con tres grupos OH terminales.

10 En la etapa b), los grupos OH terminales (en caso de usar polioli y no poliamina como material de partida) de las cadenas polioli del intermedio de la etapa a) se hacen reaccionar con un compuesto (o una mezcla de compuestos) de fórmula $R^2O-(C=O)-C\equiv C-R^1$. En el caso de que el intermedio comprenda dos grupos OH terminales, se hacen reaccionar ambos con $R^2O-(C=O)-C\equiv C-R^1$, en el caso de usar un poliisocianato con tres grupos NCO como material de partida para el intermedio, es suficiente que dos de los tres grupos OH reaccionen con $R^2O-(C=O)-C\equiv C-R^1$. Es preferente, sin embargo, que todos los grupos terminales del intermedio (grupos -OH y/o grupos -NH) reaccionen con $R^2O-(C=O)-C\equiv C-R^1$.

20 Con respecto a R^1 que representa un grupo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, R^1 puede ser un grupo hidrocarburo lineal o ramificado, saturado, insaturado o aromático. R^2 que representa un grupo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, puede ser también lineal, ramificado, saturado o insaturado.

25 Tal como se ha mencionado anteriormente, la estructura del compuesto de la invención depende de la estructura de los materiales de partida (ramificados, lineales) y el número de grupos funcionales de los materiales de partida por separado, siendo preferente que el compuesto de la invención sea lineal, es decir, siendo preferente usar materiales de partida que den como resultado un compuesto lineal.

30 Además, la estructura del compuesto de la invención depende de la relación molar de los grupos NCO del poliisocianato con respecto a la suma de grupos hidroxilo, grupos amino primarios y grupos amino secundarios del polioli y la poliamina. En el caso de usar una relación 1:2, el compuesto de la invención puede estar basado en un poliisocianato central, estando cada grupo NCO anterior acoplado a un polioli/una poliamina. En el caso de que la relación sea de entre 1:2 y 1, el compuesto puede comprender, por ejemplo, dos grupos funcionales poliisocianato y tres polioli, en los que el número de grupos $-(NH-C=O)-$ depende, por supuesto, de la estructura exacta del compuesto de la invención.

35 De forma sorprendente, se ha descubierto que la composición de la invención, que comprende el compuesto descrito y al menos un catalizador, se cura muy rápidamente, incluso a temperatura ambiente. Asimismo, se ha descubierto que la composición curada resultante tiene una estabilidad térmica muy elevada (en muchos casos la temperatura de descomposición térmica es superior a 300 °C).

40 Una ventaja adicional de las composiciones de la invención es que las propiedades de las composiciones curadas, tales como el alargamiento a la rotura y la resistencia a la tracción, se pueden ajustar para cubrir un muy amplio intervalo simplemente adaptando los polioles/las poliaminas y/o el isocianato.

45 Los grupos $-(NH-C=O)-$ son proporcionados por el grupo urea y/o el grupo uretano (es decir, los grupos $-(NH-C=O)-$ son parte de/están contenidos en los grupos urea y/o uretano) dependiendo de los materiales de partida de la etapa a), en la que es preferente que los grupos $-(NH-C=O)-$ sean proporcionados por un grupo uretano. Por ejemplo, cuando se usa i) un diisocianato y ii) un polioli como materiales de partida, los grupos $-(NH-C=O)-$ del intermedio serán proporcionados por los grupos uretano, en los que el número exacto de los grupos uretano depende de las condiciones de reacción (por ejemplo, la relación NCO:OH). En cualquier caso, el intermedio comprende al menos dos grupos uretano.

50 En el contexto de la presente invención, cada uretano con dos o más grupos uretano se denominada "poliuretano", es decir, este término se refiere a una estructura de poliuretano definida, tal como se obtiene de una síntesis de poliuretano dirigida de una sola etapa o de múltiples etapas. El término incluirá todas las variaciones de esta estructura, según resultan de la naturaleza estadística de los procesos de poliadición.

55 En el caso de usar una mezcla 1:1 de un polioli/una poliamina, el intermedio puede comprender grupos uretano y urea, en el que la distribución exacta de los grupos uretano y urea depende de las velocidades de reacción del polioli/la poliamina con el poliisocianato. En caso de que difieran significativamente, es posible, por ejemplo, que el intermedio comprenda diferentes compuestos con diferentes distribuciones de grupos urea y uretano. También es posible usar mezclas de polioles y/o poliaminas. En caso de usar un 100 % de poliamina, el intermedio es una poliurea. Para el término "poliurea" se aplica lo mismo que para el término "poliuretano".

60 Con respecto al polioli, se puede usar una amplia gama de polioles, por ejemplo, polioles alifáticos, polioles poliéster, polioles poliéter, polioles policarbonato, polioles policaprolactona, polioles polibutadieno, polioles polisulfuro y mezclas de los mismos.

65

Sin embargo, es preferente usar un poliol con grupos OH terminales, seleccionado preferentemente entre un grupo que comprende polioles poliéter, copolímeros de bloques poliol poliéter (por ejemplo, poli(etilenglicol)-bloque-poli(propilenglicol)-bloque-poli(etilenglicol), poli(propilenglicol)-bloque-poli(etilenglicol)-bloque-poli(propilenglicol)), polioles poliéster (aromáticos y no aromáticos), copolímeros de bloques poliol poliéster (por ejemplo, (policaprolactona-bloque-politetrahydrofurano-bloque-policaprolactonas)) o mezclas de los mismos.

El tipo de poliol/poliamina y el peso molecular del poliol/la poliamina tienen una gran influencia en las propiedades del compuesto. Por ejemplo, los polioles de mayor peso molecular (pesos moleculares de 2000 a 10 000) se usan para preparar poliuretanos más flexibles mientras que los polioles de menor peso molecular se usan para preparar poliuretanos más rígidos. Con respecto a los compuestos de la invención y a la composición de la invención es preferente que el peso molecular promedio en número (M_n) del poliol sea de al menos 200, preferentemente de 200 a 20 000 y, lo más preferente de 1000 a 5000 g/mol.

Los pesos moleculares se refieren a los pesos moleculares promedio en número (M_n), a menos que se estipule de otro modo. Todos los datos de pesos moleculares se refieren a los valores obtenidos mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), a menos que se estipule de otro modo, por ejemplo de acuerdo con la norma DIN 55672.

Los polioles preferentes se seleccionan entre un grupo que comprende polietilenglicol (PEG), polipropilenglicol (PPG) y politetrahydrofurano (pTHF), y mezclas de los mismos.

Con respecto a los poliisocianatos, la presente invención no se limita a isocianatos especiales siempre que el isocianato comprenda al menos dos grupos NCO (en el contexto de la presente invención, el término poliisocianato, por tanto, se refiere a isocianatos con dos o más grupos NCO). Ejemplos de estos compuestos con dos grupos NCO tienen la estructura general $O=N-C-Z-C=N=O$, en la que Z puede ser un grupo hidrocarburo alifático lineal o ramificado, alicíclico, cicloalifático o aromático.

Poliisocianatos adecuados son poliisocianatos aromáticos, alifáticos, alicíclicos o cicloalifáticos. Estos se pueden seleccionar, por ejemplo, entre diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), MDI hidrogenado (H12MDI), MDI parcialmente hidrogenado (H6MDI), diisocianato de xileno (XDI), diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI), diisocianato de 4,4'-difenildimetilmetano, diisocianato de dialquilendifenilmetano, diisocianato de tetraalquilendifenilmetano, diisocianato de 4,4'-dibencilo, diisocianato de 1,3-fenileno, diisocianato de 1,4-fenileno, los isómeros de diisocianato de toluileno (TDI), 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1-isocianato-metil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (IPDI), tetrametoxibutano-1,4-diisocianato, naftaleno-1,5-diisocianato (NDI), butano-1,4-diisocianato, hexano-1,6-diisocianato (HDI), diisocianato de dicitlohexilmetano, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexano-2,3,3-trimetilhexametileno, ciclohexano-1,4-diisocianato, diisocianato de etileno, metilentrifenil-triisocianato (MIT), éster bis-isocianato-etilo del ácido ftálico, diisocianato de trimetilhexametileno, 1,4-diisocianato-butano, 1,12-diisocianato-dodecano, y dímero ácido graso diisocianato, diisocianato de éster de lisina, diisocianato de 4,4'-dicitlohexilmetano, diisocianato de 1,3-ciclohexano o diisocianato de 1,4-ciclohexano, y mezclas de los mismos.

Los isocianatos trifuncionales adecuados se pueden obtener mediante trimerización u oligomerización de diisocianatos, o mediante reacción de diisocianatos con compuestos que contienen grupos hidroxilo trifuncionales. Ejemplos de los mismos son productos de trimerización de los isocianatos HDI, MDI, o IPDI, o aductos de diisocianatos y trioles de bajo peso molecular, tales como trimetilolpropano o glicerol.

Es preferente que el poliisocianato se seleccione entre el grupo que comprende diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,2'-difenilmetano, diisocianato de isoforona, diisocianato de hexametileno, diisocianato de 4,4'-metilen-dicitlohexilo, diisocianato de 2,4'-metilen-dicitlohexilo, diisocianato de 2,2'-metilen-dicitlohexilo, y mezclas de los mismos.

En el alcance de la presente invención, las poliaminas también son adecuadas para la fabricación del compuesto de la invención. Los poliéteres con grupos amino terminales son ejemplos adecuados para esto.

Poliaminas adecuadas pueden ser también compuestos que tienen más de dos grupos funcionales, es decir, que tienen más de dos grupos amino primarios y/o secundarios. Ejemplos de estos compuestos son etilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,3-propilendiamina, butilendiaminas, pentametilendiaminas, hexametilendiaminas (1,6-diaminohexano), alquilhexametilendiamina tal como 2,4-dimetilhexametilendiamina, alquilendiaminas que tienen en general hasta 44 átomos de carbono, pudiendo usar también alquilendiaminas cíclicas o policíclicas tales como, por ejemplo, aquellas obtenidas de forma conocida a partir de productos de dimerización de ácidos grasos insaturados. También se pueden usar diaminas aromáticas, tales como, por ejemplo, 1,2-fenilendiamina, 1,3-fenilendiamina o 1,4-fenilendiamina, si bien no son preferentes. Adicionalmente, se pueden usar aminas superiores tales como, por ejemplo, dietilentriamina, aminometil-1,8-diaminooctano y trientetramina dentro del alcance de la invención.

Es preferente usar una poliamina seleccionada entre un grupo que comprende etilendiamina, 1,2-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,3-diaminopentano, 1,6-diaminohexano, 2,5-diamino-2,5-dimetilhexano, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetil-1,6-diaminohexano, 1,11-diaminoundecano, 1,12-diaminododecano, 1,3- y/o 1,4-ciclohexano diamina, 1-amino-

3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano, 2,4'- y/o 4,4'-diaminodiclohexil metano, 3,3'-dialquil-4,4'-diaminodiclohexil metanos, poliaminas polioxialquilenos, poliaminas cicloalifáticas, poliiminas, poliamidas, y mezclas de los mismos.

- 5 Con respecto a la composición de la invención es preferente que el peso molecular promedio en número (M_n) de la poliamina sea de al menos 200, preferentemente de 200 a 20 000 y, lo más preferente de 1000 a 5000 g/mol.

Los compuestos comprendidos en la composición de la invención se pueden preparar mediante un método que comprende las etapas de a) reacción de un poliisocianato con al menos dos grupos isocianato con un polioliol o una poliamina o una mezcla de los mismos para formar un intermedio, en el que la relación molar de los grupos NCO del poliisocianato con respecto a la suma de grupos hidroxilo, grupos amino primarios y grupos amino secundarios del polioliol y la poliamina es inferior a 1, por ejemplo, de 0,2:1 a 0,99:1, en particular de 0,25:1 a 0,75:1, más preferentemente de 0,4:1 a 0,6:1 y lo más preferente de 1:2, b) reacción de un compuesto de fórmula $R^2O-(C=O)-C\equiv C-R^1$ con el intermedio de la etapa a) en exceso molar con respecto a la suma de grupos hidroxilo, grupos amino primarios y grupos amino secundarios del intermedio, en el que R^1 representa hidrógeno o un grupo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente hidrógeno o CH_3 , y lo más preferente hidrógeno; y R^2 representa hidrógeno o un grupo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente hidrógeno o CH_3 , y lo más preferente hidrógeno.

20 Para los detalles relativos a los materiales de partida y al compuesto de fórmula $R^2O-(C=O)-C\equiv C-R^1$ véase por favor lo indicado anteriormente.

La composición curable de la invención comprende una primera unidad que comprende al menos dos grupos $-(NH-C=O)-$, una segunda unidad que comprende al menos dos grupos $-(C=O)-C\equiv C-R^1$ y un catalizador, en el que R^1 representa hidrógeno o un grupo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente hidrógeno o CH_3 , y lo más preferente hidrógeno. Con respecto a R^1 que representa un grupo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, R^1 puede ser un grupo hidrocarburo lineal o ramificado, saturado, insaturado o aromático. R^1 puede ser el mismo o diferente para los diferentes grupos $-(C=O)-C\equiv C-R^1$. Preferentemente, R^1 es el mismo para todos los grupos $-(C=O)-C\equiv C-R^1$.

30 En el contexto de la invención, el término "unidad" se refiere a un compuesto o a una parte de un compuesto que comprende la unidad, es decir, diferentes unidades pueden ser parte de diferentes compuestos o del mismo compuesto. Es preferente, sin embargo, que la primera y la segunda unidades sean parte de diferentes compuestos.

Asimismo, es posible también que la composición comprenda un primer compuesto con las primeras unidades y un segundo compuesto con las segundas unidades, en la que el primer compuesto comprende también al menos dos unidades $-(C=O)-C\equiv C-R^3$ como terceras unidades, en las que R^3 representa hidrógeno o un grupo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente hidrógeno o CH_3 , y lo más preferente hidrógeno. Con respecto a R^3 que representa un grupo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, R^3 puede ser un grupo hidrocarburo lineal o ramificado, saturado, insaturado o aromático y R^3 puede ser el mismo o diferente para los diferentes grupos $-(C=O)-C\equiv C-R^3$, preferentemente R^3 es el mismo para todos los grupos $-(C=O)-C\equiv C-R^3$. En este caso, la composición comprende dos compuestos con unidades $-(C=O)-C\equiv C-$.

45 Es preferente que los grupos $-(NH-C=O)-$ sean proporcionados por el grupo uretano y/o el grupo urea, en la que la estructura exacta de la primera unidad que comprende los dos grupos $-(NH-C=O)-$ depende de los materiales de partida y de las velocidades de reacción entre el poliisocianato (o la mezcla de diferentes poliisocianatos) y el polioliol o polioliolos y/o la poliamina o poliaminas.

La primera y la segunda unidades pueden ser parte del mismo compuesto, es decir, este compuesto comprende al menos dos grupos $-(NH-C=O)-$ y dos grupos $-(C=O)-C\equiv C-R^1$. En este caso es preferente que el compuesto que comprende la primera y la segunda unidades sea un compuesto como el descrito anteriormente. De forma sorprendente, se ha descubierto que una composición que comprende los compuestos de la invención y al menos un catalizador, se cura muy rápidamente, incluso a temperatura ambiente.

55 Como alternativa, la primera y la segunda unidades son parte de diferentes compuestos. En este caso es preferente que la primera unidad sea parte de/sea proporcionada por un poliuretano termoplástico. Tal como se ha mencionado anteriormente, en este caso el compuesto que comprende la primera unidad puede comprender también al menos dos unidades $-(C=O)-C\equiv C-R^3$.

Los poliuretanos termoplásticos son muy bien conocidos por el experto en la materia y se pueden formar mediante reacción de poliisocianatos (isocianatos con dos o más grupos NCO) con polioliolos, en la que la relación molar de los grupos isocianato con respecto a los grupos OH es inferior a 1. El poliuretano termoplástico tiene preferentemente un peso molecular promedio en número (M_n) de 5000 a 80 000 g/mol, más preferentemente de 10 000 a 60 000 g/mol, lo más preferente de 25 000 a 50 000 g/mol. Por ejemplo, se puede preparar un poliuretano termoplástico adecuado con materiales de partida como los descritos anteriormente con relación a los compuestos comprendidos.

Debido a este exceso molar del polioliol el poliuretano formado no comprende esencialmente grupos NCO libres. Además, el poliuretano no comprende ningún monómero de poliisocianato libre. Debido a la carencia de grupos NCO, estos poliuretanos no pueden ser curados/reticulados mediante estos grupos NCO; los poliuretanos termoplásticos, en comparación con los poliuretanos que contienen NCO, son poliuretanos que no se curan por humedad.

Los poliuretanos termoplásticos se pueden curar, sin embargo, cuando la composición comprende la segunda unidad que comprende al menos dos grupos $-(C=O)-C\equiv C-R^1$.

La estructura exacta del compuesto que proporciona los al menos dos grupos $-(C=O)-C\equiv C-R^1$ no es esencial siempre que estos dos grupos están presentes.

No obstante, es preferente que la segunda unidad sea proporcionada por un compuesto adicional obtenible mediante reacción de un polioliol poliéter con al menos dos grupos OH con un compuesto de fórmula $R^2O-(C=O)-C\equiv C-R^1$ en una cantidad al menos equivalente a dos grupos OH del polioliol poliéter, es decir, en una cantidad en la que al menos dos de los grupos OH del polioliol poliéter están sustituidos con $-O-(C=O)-C\equiv C-R^1$, en el que R^1 representa hidrógeno o un grupo que tiene 1-12 átomos de carbono, preferentemente hidrógeno o CH_3 , y lo más preferente hidrógeno, y R^2 representa hidrógeno o un grupo que tiene 1-4 átomos de carbono, preferentemente hidrógeno o CH_3 , y lo más preferente hidrógeno. Con respecto a R^1 que representa un grupo que tiene 1-12 átomos de carbono, R^1 puede ser un grupo hidrocarburo lineal o ramificado, saturado, insaturado o aromático. R^2 que representa un grupo que tiene 1-4 átomos de carbono, puede ser también lineal, ramificado, saturado o insaturado.

Dependiendo del número de grupos $-(NH-C=O)-$ del compuesto con la primera unidad, el uso de un polioliol poliéter con dos grupos OH / dos grupos $-O-(C=O)-C\equiv C-R^1$ puede llevar a un polímero lineal, posiblemente con cadenas laterales, cuando se cura la composición (en caso de que el primer compuesto comprenda dos grupos $-(NH-C=O)-$ y no comprenda grupos funcionales adicionales útiles para la reticulación).

Por tanto, es preferente que la segunda unidad sea proporcionada por un compuesto adicional obtenible mediante reacción de un polioliol poliéter con al menos tres grupos OH con un compuesto de fórmula $R^2O-(C=O)-C\equiv C-R^1$ en una cantidad al menos equivalente a tres grupos OH del polioliol poliéter, es decir, en una cantidad en la que al menos tres de los grupos OH del polioliol poliéter están sustituidos con $-O-(C=O)-C\equiv C-R^1$, en el que R^1 representa hidrógeno o un grupo que tiene 1-12 átomos de carbono, preferentemente hidrógeno o CH_3 , y lo más preferente hidrógeno, y R^2 representa hidrógeno o un grupo que tiene 1-4 átomos de carbono, preferentemente hidrógeno o CH_3 , y lo más preferente hidrógeno. Con respecto a R^1 que representa un grupo que tiene 1-12 átomos de carbono, R^1 puede ser un grupo hidrocarburo lineal o ramificado, saturado, insaturado o aromático. R^2 que representa un grupo que tiene 1-4 átomos de carbono, puede ser también lineal, ramificado, saturado o insaturado.

El uso de un polioliol poliéter con al menos tres grupos OH lleva a un compuesto con al menos tres grupos $-O-(C=O)-C\equiv C-R^1$. Tal compuesto puede unir, por ejemplo, tres moléculas del compuesto que comprende la primera unidad $-(NH-C=O)-$ mediante lo cual se puede conseguir una estructura altamente reticulada de la composición curada.

Con referencia al catalizador, es preferente que el catalizador sea una amina secundaria o terciaria, preferentemente el catalizador se selecciona entre un grupo que comprende 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), tetrametiletilendiamina (TMEDA), N,N-diisopropiletilamina (DIPEA), trietanolamina (TEA), tris(2-piridilmetil)amina (TPA), tributilamina, 4-dimetilaminofenol (DMAP), N-etil-N-metil propilamina, N-metil piperidina, N-butil-4-hidroxi piperidina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN), imidazolina, bencimidazol, dimetilamino etanol (DMAE), pirrol, morfolina, piperidina, piperazina, indol, y mezclas de los mismos, y el catalizador más preferente es el 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano.

La invención se refiere también a una composición curada obtenible mediante polimerización de la composición curable de la invención y al uso de la composición de la invención como adhesivo, revestimiento, composición de moldeo o como sellante.

Ejemplos

En algunos de los ejemplos siguientes se indican el "alargamiento a la rotura", la "resistencia a la tracción" y la "temperatura de descomposición" de composiciones curadas.

En el contexto de la invención, el alargamiento a la rotura se refiere a la relación entre la longitud modificada y la longitud inicial tras la rotura de un material ensayado (la composición curada). Expresa la capacidad de un material para resistir cambios de forma sin formación de grietas. El alargamiento a la rotura se determina mediante el ensayo de tracción de acuerdo con la norma EN ISO 527.

La resistencia a la tracción se refiere a la fuerza requerida para estirar un material (la composición curada) hasta el punto en que este se rompe.

La temperatura de descomposición (Td) de las composiciones curadas se midió usando análisis termogravimétrico (TGA). A la Td se observó una pérdida de peso del 5 %. La temperatura de descomposición se registró calentando a 10 °C/min.

5 Síntesis de compuestos

Ejemplo 1: Síntesis de diisocianato de isoforona (IPDI) conjugado con diéster PTHF (denominado en lo sucesivo en el presente documento PITHF)

10 Se añadieron 40 g de politetrahidrofurano (PTHF, Mn = 1000 g/mol) a un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 250 ml y se calentó a 120 °C al vacío durante 1,5 h. Después, la temperatura se redujo hasta 90 °C y la mezcla de reacción se purgó con nitrógeno (o un gas inerte comparable), y se añadieron 4,45 g de diisocianato de isoforona (IPDI), y la temperatura se aumentó hasta 110 °C. La mezcla de reacción se agitó durante al menos 12 h, hasta que se consumieron todos los grupos NCO, tal como se determinó mediante valoración (el contenido de isocianato libre se puede medir fácilmente, por ejemplo, mediante valoración del isocianato libre con una amina y valoración por retroceso de la amina sin reaccionar).

20 Se añadieron 42,6 g del intermedio a un matraz de fondo redondo equipado con un aparato Dean-Stark, junto con 0,43 g de ácido p-toluenosulfónico (p-TsOH) disuelto en 100 ml de tolueno. La mezcla se agitó a una temperatura de 40 a 50 °C hasta que se observó una solución homogénea, y después se añadieron 5,37 g (4,7 ml) de ácido propiólico. La solución final se calentó hasta 140 °C y se agitó a esta temperatura durante 48 horas. Cuando la reacción finalizó (tal como se detectó mediante RMN ¹H), la mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente, y se diluyó con otros 100 ml de tolueno. La solución orgánica se lavó seguidamente tres veces con una solución de bicarbonato de sodio en agua (2 % en peso de bicarbonato en agua), hasta que se neutralizó el exceso de ácido propiólico. La fase orgánica se trató a continuación con salmuera, se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró y se concentró al vacío, dando como resultado el compuesto de la invención.

Ejemplo 2: Síntesis de diisocianato de hexametileno (HDI) conjugado con diéster PTHF (denominado en lo sucesivo en el presente documento PHTHF)

30 Se añadieron 50 g de PTHF (Mn = 1000 g/mol) a un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 250 ml y se calentó a 120 °C al vacío durante 1,5 h. Después, tras reducir la temperatura hasta 90 °C y purgar la mezcla de reacción con nitrógeno, se añadieron 4,21 g de diisocianato de hexametileno (HDI), y la temperatura se aumentó hasta 110 °C. La mezcla de reacción se agitó durante al menos 12 h, hasta que se consumieron todos los grupos NCO, tal como se determinó mediante valoración.

40 Se añadieron 52,47 g del intermedio a un matraz de fondo redondo equipado con un aparato Dean-Stark, junto con 0,52 g de ácido p-toluenosulfónico (p-TsOH) disuelto en 100 ml de tolueno. La mezcla se agitó a una temperatura de 40 a 50 °C hasta que se observó una solución homogénea, y después se añadieron 6,38 g (5,67 ml) de ácido propiólico. La solución final se calentó hasta 140 °C y se agitó a esta temperatura durante 48 horas. Cuando la reacción finalizó (tal como se detectó mediante RMN ¹H), la mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente, y se diluyó con otros 100 ml de tolueno. La solución orgánica se lavó seguidamente tres veces con una solución de bicarbonato de sodio en agua (2 % de bicarbonato en agua), hasta que se neutralizó el exceso de ácido propiólico. La fase orgánica se trató a continuación con salmuera, se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró y se concentró al vacío, dando el compuesto de la invención. Rendimiento final: 70 %.

Composición de la invención / Curado de la composición

Ejemplo 3: Composición con el compuesto del ejemplo 1 (PITHF) y compuesto adicional

50 Se añadieron 2 g del compuesto del ejemplo 1 y 0,048 g de un compuesto adicional que comprendía tres grupos -O-(C=O)-C≡C-H (Mn de aproximadamente 1000 g/mol) a una solución de DABCO (0,0058 g) en acetato de etilo (0,4 ml), y la mezcla se dejó expuesta al aire a temperatura ambiente. Al cabo de 2 horas, se obtuvo un polímero no pegajoso de color marrón (la composición curada de la invención).

55 El compuesto adicional se obtuvo haciendo reaccionar un polioli de glicerina propoxilada con ácido propiólico, en el que la relación OH:ácido propiólico es de al menos 1:1. El polioli de glicerina propoxilada se obtuvo haciendo reaccionar glicerina con óxido de propileno. La glicerina actúa como iniciador.

60 Ensayos de tracción (velocidad de tensión 50 mm/min):

Alargamiento a la rotura: 330 %
Resistencia a la tracción: 3,38 MPa

65 Ejemplo 4: Composición con el compuesto del ejemplo 1 (PITHF)

Se añadieron 2 g del compuesto del ejemplo 1 a una solución de DABCO (0,005 g) en acetato de etilo (0,4 ml), y la mezcla se dejó expuesta al aire a temperatura ambiente. Al cabo de 2 horas, se obtuvo un polímero no pegajoso de color marrón pálido.

5 Ensayos de tracción (velocidad de tensión 50 mm/min):

Alargamiento a la rotura: 123 %
Resistencia a la tracción: 1,66 MPa

10 Ejemplo 5: Composición con el compuesto del ejemplo 2 (PHTHF)

Se añadieron 2 g del compuesto del ejemplo 2 a una solución de DABCO (0,005 g) en acetato de etilo (0,4 ml), y la mezcla se dejó expuesta al aire a temperatura ambiente. Al cabo de 2 horas, se obtuvo un polímero no pegajoso de color marrón pálido.

15 Ensayos de tracción (velocidad de tensión 50 mm/min):

Alargamiento a la rotura: 60 %
Resistencia a la tracción: 1,67 MPa

20 Estabilidad térmica y propiedades mecánicas

Temperaturas de descomposición (Td)

25 La Tabla siguiente muestra las temperaturas de descomposición de composiciones curadas de acuerdo con algunos de los ejemplos dados anteriormente, y dos composiciones curadas de la invención adicionales no descritas con detalle pero preparadas de acuerdo con los ejemplos 4 y 5.

Ejemplo	Temperatura de descomposición (°C)
5. PHTHF 2300	332,8
4. PHTHF 2300	318,3
composición curada a base de un compuesto con IPDI como isocianato y PTHF (Mn = 2000) como polioliol	317,7
composición curada a base de un compuesto con diisocianato de metilendifenilo (MDI) como isocianato y PTHF (Mn = 1000) como polioliol (denominado en lo sucesivo en el presente documento PMTHF)	304,1

30 Como puede observarse en la tabla anterior, la temperatura de descomposición de las composiciones curadas de la invención es muy elevada, en los casos mostrados superior a 300 °C.

Alargamiento a la rotura / resistencia a la tracción

35 En las tablas siguientes, se muestra el alargamiento a la rotura / la resistencia a la tracción para algunas composiciones curadas de la invención, en las que todas las composiciones se prepararon y se curaron tal como se ha mencionado previamente.

40 La Tabla 1 muestra la influencia del grupo isocianato en estas propiedades (cuando se mantiene el mismo polioliol), la Tabla 2 muestra la influencia del peso molecular de la cadena lateral (polioliol), y la Tabla 3 muestra la influencia de un compuesto adicional que comprende tres grupos -O-(C=O)-C≡C-H (véase el ejemplo 1).

Tabla 1: Propiedades mecánicas de composiciones curadas de diferentes conjugados de PTHF con isocianato

Composiciones curadas a base de: *	DABCO % en peso	Alargamiento a la rotura (%)	Resistencia a la tracción (MPa)
PMTHF (MDI, Mn ~ 2300)	0,1	26	1,24
PHTHF (HDI, Mn ~ 2300)	0,3	59	1,67
PITHF (IPDI, Mn ~ 2300)	0,3	123	1,66

* Todas las reacciones se efectuaron usando un 20 % en peso de EtOAc basado en el peso del polímero. El contenido de la base (DABCO), y el disolvente (EtOAc) se dan en % en peso con respecto a la cantidad de prepolímero.

Tabla 2: Propiedades mecánicas de composiciones curadas de IPDI conjugado con PTHF con diferentes pesos moleculares

Composiciones curadas a base de: *	DABCO % en peso	Alargamiento a la rotura (%)	Resistencia a la tracción (MPa)
PITHF, Mn ~ 2300	0,3	123	1,66
PITHF, Mn ~ 4300*	0,16	848	2,86

* Todas las reacciones se efectuaron usando un 20 % en peso de EtOAc. * En presencia de PITHF 4300, se usó un 30 % en peso de EtOAc. El contenido de la base (DABCO), y el disolvente (EtOAc) se dan en % en peso con respecto a la cantidad de prepolímero.

5 Tabla 3: Propiedades mecánicas de composiciones curadas de PITHF 2300 con diferentes contenidos de un compuesto adicional que comprende tres grupos $-O-(C=O)-C\equiv C-H$ (véase el ejemplo 1).

Polímero de: *	DABCO % en peso	Alargamiento a la rotura (%)	Resistencia a la tracción (MPa)
PITHF Mw ~ 2300	0,3	123	1,66
PITHF + compuesto adicional 5 % en moles	0,3	330	3,38
PITHF + compuesto adicional 10 % en moles	0,3	94	1,81

* Todas las reacciones se efectuaron usando un 20 % en peso de EtOAc. El contenido de la base (DABCO), el disolvente (EtOAc), y el compuesto adicional se dan en % en peso con respecto a la cantidad de prepolímero.

10 Como puede verse en las Tablas 1 a 3 las composiciones / composiciones curadas de la invención ofrecen un sistema con un muy amplio intervalo de propiedades mecánicas (alargamiento a la rotura / resistencia a la tracción), es decir, con los polímeros / composiciones de la invención se proporciona un conjunto de herramientas con un campo de aplicaciones muy extenso.

REIVINDICACIONES

1. Una composición curable que comprende
 5 una primera unidad que comprende al menos dos grupos $-(\text{NH}-\text{C}=\text{O})-$,
 una segunda unidad que comprende al menos dos grupos $-(\text{C}=\text{O})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^1$, y
 un catalizador,
 en la que R^1 representa hidrógeno o un grupo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente
 hidrógeno o CH_3 , y lo más preferente hidrógeno;
 en la que el término "unidad" se refiere a un compuesto o una parte de un compuesto que comprende la unidad;
 10 y
 en la que el catalizador es una amina secundaria o terciaria
 y en la que los grupos $-(\text{NH}-\text{C}=\text{O})-$ son proporcionados por grupos urea y/o uretano.
2. La composición curable de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la primera y la segunda unidades son parte
 15 de un compuesto.
3. La composición curable de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el compuesto que comprende la primera y la
 segunda unidades es obtenible mediante
- 20 a) reacción de
- i. un poliisocianato con al menos dos grupos isocianato con
 ii. un poliol o una poliamina o una mezcla de los mismos para formar un intermedio,
 en la que la relación molar de los grupos NCO del poliisocianato con respecto a la suma de grupos hidroxilo,
 25 grupos amino primarios y grupos amino secundarios del poliol y la poliamina es inferior a 1,
- b) reacción de un compuesto de fórmula $\text{R}^2\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^1$ con el intermedio de la etapa a) en exceso molar
 con respecto a la suma de grupos hidroxilo, grupos amino primarios y grupos amino secundarios del intermedio,
- 30 en la que R^2 representa hidrógeno o un grupo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente hidrógeno o
 CH_3 , y lo más preferente hidrógeno.
4. La composición curable de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el poliol se selecciona entre un grupo que
 comprende polioles poliéter, copolímeros de bloques poliol poliéter, polioles poliéster, copolímeros de bloques poliol
 35 poliéster o mezclas de los mismos; preferentemente entre un grupo que comprende polietilenglicol, polipropilenglicol
 y politetrahidrofurano, y mezclas de los mismos.
5. La composición curable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 o 4, en la que el peso molecular
 promedio en número (M_n) del poliol / la poliamina es de al menos 200, preferentemente de 200 a 20 000 y, lo más
 40 preferente de 1000 a 5000 g/mol.
6. La composición curable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en la que el poliisocianato se
 selecciona entre un grupo que comprende diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, diisocianato de
 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,2'-difenilmetano, diisocianato de isoforona,
 45 diisocianato de hexametileno, diisocianato de 4,4'-metilen-diciclohexilo, diisocianato de 2,4'-metilen-diciclohexilo,
 diisocianato de 2,2'-metilen-diciclohexilo, y mezclas de los mismos.
7. La composición curable de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la primera y la segunda unidades son parte
 de diferentes compuestos, preferentemente la primera unidad es parte de un poliuretano termoplástico.
- 50 8. La composición curable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el catalizador se
 selecciona entre el grupo que consiste en 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, tetrametiletilendiamina, N,N-
 diisopropiletilamina, trietanolamina, tris(2-piridilmetil)amina, tributilamina, 4-dimetilaminofenol, N-etil-N-metil
 propilamina, N-metil piperidina, N-butil-4-hidroxi piperidina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 1,5-
 55 diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno, imidazolina, bencimidazol, dimetilamino etanol, pirrol, morfolina, piperidina, piperazina,
 indol, y mezclas de los mismos, más preferentemente 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano.
9. La composición curable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 8, en la que la segunda unidad es
 proporcionada por un compuesto obtenible mediante reacción de un poliol poliéter con al menos dos grupos OH,
 60 preferentemente propoxilato de glicerol, con un compuesto de fórmula $\text{R}^2\text{O}-(\text{C}=\text{O})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^1$ en una cantidad al menos
 equivalente a dos grupos OH del poliol poliéter, en la que R^2 representa hidrógeno o un grupo que tiene de 1 a 4
 átomos de carbono, preferentemente hidrógeno o CH_3 , y lo más preferente hidrógeno.
10. La composición curable de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el peso molecular promedio en número
 65 (M_n) del compuesto que comprende la segunda unidad es de 500 a 1500 g/mol.

- 5 11. La composición curable de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la composición comprende un primer compuesto con las primeras unidades y un segundo compuesto con las segundas unidades, en la que el primer compuesto comprende también al menos dos unidades $-(C=O)-C\equiv C-R^3$ como terceras unidades, en las que R^3 representa hidrógeno o un grupo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente hidrógeno o CH_3 , y lo más preferente hidrógeno.
12. Uso de la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 como adhesivo, revestimiento, composición de moldeo o como sellante.