

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 325**

51 Int. Cl.:

C08G 18/00 (2006.01)

C08G 59/40 (2006.01)

C08G 59/68 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/20 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.05.2014 PCT/EP2014/059424**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.11.2014 WO14184082**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.05.2014 E 14721903 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 2997061**

54 Título: **Resinas híbridas de isocianato-epóxido**

30 Prioridad:

13.05.2013 EP 13167490

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

09.07.2019

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**PRISSOK, FRANK y
KAMM, ANDRE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 719 325 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

Resinas híbridas de isocianato-epóxido

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de al menos una resina que comprende el mezclado de al menos un poliisocianato con al menos un poliepóxido, teniendo lugar la reacción en presencia de un sistema de catalizador a base de al menos una base de Lewis libre de metal con al menos un átomo de nitrógeno, así como a resinas que pueden obtenerse según un procedimiento según la invención, y al uso de una resina que puede obtenerse según un procedimiento según la invención o de una resina según la invención para la producción de juntas, para la producción de componentes para palas de rotor, cascos de embarcaciones o piezas de carrocería o para recubrimientos.
- 10 Los sistemas de resina a base de isocianatos se conocen desde hace mucho tiempo y se utilizan a menudo en la técnica. Una gran desventaja de estos sistemas de resina a base de isocianatos con respecto a las resinas epoxídicas o de poliéster es el hecho de que el tiempo de procesamiento de los sistemas de poliuretano conocidos se encuentra a como máximo aproximadamente 45 minutos y con ello es demasiado corto para llenar componentes de gran superficie. Incluso sin o con los sistemas de catalizador usados habitualmente en sistemas de poliuretano, en particular catalizadores de mercurio, tal como se dan a conocer, por ejemplo, en el documento WO 2011/095440 A1, no se consiguen tiempos de procesamiento suficientes para tales aplicaciones.
- 15 En particular en sistemas de colada, un sistema de resina tiene que permitir en primer lugar el esparcimiento en una forma a menudo geoméricamente exigente en un estado lo menos viscoso posible, sin embargo a continuación debe endurecerse el sistema rápidamente, para que se produzca un desmoldeo o una pronta posibilidad de uso. Esta propiedad se describe en sistemas de colada con el denominado "tiempo abierto", el tiempo en el que todavía es posible un procesamiento tras el mezclado, el "tiempo de desmoldeo", tras el que puede extraerse una pieza moldeada de un molde, y el denominado "tiempo de fraguado", el tiempo tras el que el sistema ha reaccionado completamente. Optimizar estos tiempos plantea requisitos elevados al sistema de catalizador utilizado.
- 20 Una serie de patentes se han encargado de la producción, el procesamiento y la utilización de combinaciones de isocianatos y epóxidos. La utilización de esta clase de sustancias es difícil para aplicaciones técnicas, dado que las mezclas sencillas de isocianatos y epóxidos apenas pueden hacerse reaccionar también a temperaturas elevadas. Por la bibliografía se conoce que a mayores temperaturas, en particular a temperaturas por encima de 120°C, pueden formarse oxazolidonas tras un tiempo prolongado. Una reacción de competición es la formación de poliisocianuratos (PIR) a partir de los isocianatos.
- 25 El documento US 2012/245252 A1 da a conocer composiciones para recubrimientos de polvo, que contienen compuestos epoxi, producidos a partir de MDI y diepóxidos alifáticos o aromáticos en presencia de 1,8-diazabicyclo(5.4.0)-undec-7-eno (DBU). Dicha producción tiene lugar en dos etapas de reacción, dándose a conocer en particular en los ejemplos, que a temperaturas a partir de 145°C se forman aductos, que contienen anillos de oxazolidina.
- 30 El documento US 2010/237292 A1 da a conocer un procedimiento para la producción de una resina que comprende el mezclado de al menos un poliisocianato con al menos un poliepóxido, teniendo lugar el mezclado en presencia de DBU como catalizador. La resina de poliepóxidos modificada con isocianato resultante se usa para recubrimientos, como compuesto de poliepóxido puede usarse el diglicidil éter de bisfenol A o una resina novolaca epoxifuncional. Como poliisocianato se utilizan MDI y TDI. Una delimitación con respecto a D1 sería posible, por ejemplo, a través de las cantidades especialmente adecuadas según la invención de las sustancias utilizadas.
- 35 El documento EP 0 435 060 A2 da a conocer piezas moldeadas de plástico con buenas propiedades mecánicas a partir de resinas de reacción de epóxido-isocianato endurecidas, que se produce mediante la reacción de MDI con el diglicidil éter de bisfenol A bajo la acción catalítica de una amina terciaria. También con respecto a D2 podría tener lugar una delimitación, al incluir las cantidades utilizadas preferiblemente, que conducen al efecto según la invención, en las reivindicaciones. Esto se consideraría también en la discusión de la claridad del organismo de búsqueda.
- 40 El documento DE 26 01 927 A1 (D3) se refiere en general a mezclas espumables, que contienen un poliisocianato, un poliisocianato modificado, un poliepóxido y los agentes espumantes o de expansión.
- 45 Así, el documento US 4.699.931 describe un procedimiento para la producción de espumas de poliisocianurato modificadas con oxazolidona, en las que se hacen reaccionar poliepóxidos y poliisocianatos con catalizadores PIR amínicos y agentes de expansión, para generar espumas correspondientes. A este respecto, el documento US 4.699.931 da a conocer que la reacción transcurre de manera extremadamente rápida, por ejemplo, con un tiempo de inicio de menos de 20 segundos.
- 50 El documento EP 0 130 454 A2 da a conocer un procedimiento para la producción de resinas de reacción compactas a base de isocianatos y epóxidos. Además, el documento EP 0 130 454 A2 enseña que la utilización de catalizadores

de amina conduce ya a temperaturas bajas a tiempos de estado líquido cortos. Los sistemas de resina dados a conocer en el documento EP 0 130 454 A2 presentan la desventaja de que estos tienen que endurecerse a altas temperaturas.

5 El documento DE 36 00 764 A1 describe la utilización de sales de amonio terciarias o cuaternarias como catalizadores, para obtener sistemas con un tiempo abierto largo. En el procedimiento dado a conocer en el documento DE 36 00 764 A1 resulta desventajoso que el endurecimiento tiene lugar a altas temperaturas. Igualmente, el documento DE 36 00 764 A1 da a conocer que mediante aminas terciarias solo puede conseguirse un tiempo abierto de menos de 20 minutos. Estos tiempos o condiciones de procesamiento no son suficientes para componentes mayores y aplicaciones a gran escala.

10 Con ello, partiendo del estado de la técnica, un objetivo en el que se basa la presente invención consiste en proporcionar procedimientos para la producción de resinas a base de isocianatos y epóxidos, que sean adecuadas para aplicaciones técnicas, o sistemas de resina adecuados. A este respecto, el tiempo de procesamiento debe ser suficientemente largo y los sistemas de resina al mismo tiempo endurecerse en condiciones adecuadas rápidamente y bien. Las condiciones de reacción del procedimiento deben permitir además una aplicación técnica.

15 Según la invención, este objetivo se logra mediante un procedimiento para la producción de una resina que comprende el mezclado de al menos un poliisocianato con al menos un poliepóxido, teniendo lugar el mezclado en presencia de un sistema de catalizador a base de al menos una base de Lewis libre de metal con al menos un átomo de nitrógeno seleccionado del grupo que consiste en 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undec-7-eno y derivados del mismo, utilizándose el sistema de catalizador en una cantidad de desde el 0,001 hasta el 1% en peso con respecto a la suma del poliisocianato y poliepóxido utilizado, y comprendiendo el procedimiento al menos las siguientes etapas:

20 (I) mezclar el al menos un poliisocianato, el al menos un poliepóxido y el sistema de catalizador obteniendo una mezcla (I);

(II) esparcir la mezcla (I) en un molde o en el sitio de reacción deseado mediante colada, pulverización o distribución;

(III) calentar la mezcla (I) hasta una temperatura en el intervalo de desde 70 hasta 100°C hasta el endurecimiento de la mezcla.

25 Sorprendentemente se ha encontrado ahora que mediante la utilización de un sistema de catalizador a base de al menos una base de Lewis libre de metal con al menos un átomo de nitrógeno seleccionado del grupo que consiste en 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undec-7-eno y derivados del mismo puede controlarse la reacción durante el mezclado de isocianatos y epóxidos en función de la temperatura. Por consiguiente, el procedimiento según la invención posibilita un tiempo abierto largo del sistema de resina y en el caso de un tratamiento de temperatura correspondiente en endurecimiento rápido.

30 Con el procedimiento según la invención o la combinación según la invención del sistema de catalizador con los poliisocianatos y poliepóxidos correspondientes puede ajustarse bien el tiempo abierto del sistema de resina, de modo que los componentes pueden mezclarse y entonces se obtiene en primer lugar una mezcla de baja viscosidad, que puede procesarse durante un largo tiempo. Esta puede entonces esparcirse y no se inicia una reacción hasta un tratamiento de temperatura adecuado o una cantidad correspondientemente grande de catalizador.

35 El sistema de catalizador se utiliza según la invención en una cantidad de desde el 0,001 hasta el 1% en peso con respecto a la suma del poliisocianato y poliepóxido utilizado. Preferiblemente, el sistema de catalizador se utiliza en una cantidad de desde el 0,005 hasta el 0,75% en peso con respecto a la suma del poliisocianato y poliepóxido utilizado, de manera especialmente preferible en una cantidad de desde el 0,01 hasta el 0,5% en peso con respecto a la suma del poliisocianato y poliepóxido utilizado.

La mezcla (I) que comprende el al menos un poliisocianato, el al menos un poliepóxido y el sistema de catalizador es según la invención de poca viscosidad y presenta preferiblemente a una temperatura de 25°C un tiempo de gelificación de más de 45 minutos, en particular más de 60 minutos, preferiblemente más de 90 minutos, de manera especialmente preferible más de 180 minutos y de manera muy especialmente preferible más de 240 minutos.

45 A este respecto, el tiempo de gelificación se define en el marco de la presente invención de tal manera que una mezcla de 100 gramos de poliisocianato, poliepóxido y catalizador reaccionan completamente a temperatura ambiente para dar una masa sólida. El tiempo de gelificación de esta mezcla se determina con un medidor de tiempo de gelificación SHYODU, modelo 100.

50 En una forma de realización preferida de la invención, la viscosidad de la mezcla (I) apenas varía a 25°C en un periodo de tiempo de 45 minutos, en particular 60 minutos, preferiblemente 90 minutos, de manera especialmente preferible 180 minutos y de manera muy especialmente preferible 240 minutos, y el material presenta una fluidez excelente. A este respecto, en esta forma de realización preferida de la invención la viscosidad no aumenta en este periodo de tiempo más del 200%, preferiblemente no más del 100% y de manera especialmente preferible no más del 50% de la viscosidad inicial.

La mezcla (I) puede contener, además del al menos un poliisocianato, el al menos un poliepóxido y el sistema de catalizador, componentes adicionales, por ejemplo, disolventes, diluyentes reactivos, estabilizadores, desespumantes, espesantes, agentes tixotrópicos, aditivos, agentes adherentes, cargas, captadores de agua, polioles o poliaminas.

- 5 Por tanto, según una forma de realización preferida, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de una resina tal como se describió anteriormente, presentando la mezcla (I) a una temperatura de 25°C un tiempo de gelificación de más de 60 minutos.

La mezcla (I) obtenida se esparce según la etapa (ii). El esparcimiento puede tener lugar en el marco de la presente invención de cualquier manera adecuada, en particular mediante colada, pulverización o distribución. El experto en la técnica conoce en sí métodos adecuados.

- 10 Según la etapa (iii) entonces tiene lugar un tratamiento de temperatura. Según la invención, la mezcla del al menos un poliisocianato, el al menos un poliepóxido y el sistema de catalizador preferiblemente no es reactiva a una temperatura de 25°C. Un endurecimiento no tiene lugar según la invención hasta un calentamiento, preferiblemente un calentamiento hasta una temperatura de menos de 100°C, más preferiblemente un calentamiento hasta una temperatura en el intervalo de desde 70 hasta 100°C.

- 15 Por consiguiente, la presente invención según una forma de realización adicional se refiere a un procedimiento para la producción de una resina tal como se describió anteriormente, iniciándose la reacción a una temperatura de menos de 100°C.

- 20 El calentamiento tiene lugar según la invención hasta el endurecimiento de la mezcla. A este respecto, por endurecimiento de la mezcla se entiende lograr al menos el 20%, preferiblemente el 50% y de manera especialmente preferible el 75% de la dureza final. Además, por endurecimiento también puede entenderse el periodo de tiempo hasta la "ausencia de pegajosidad".

El calentamiento puede tener lugar de cualquier manera adecuada conocida por el experto en la técnica. Preferiblemente mediante calentamiento eléctrico, aceite o agua, calentamiento del molde, campos de inducción, aire caliente o radiación IR sobre la superficie de la resina.

- 25 En el procedimiento según la invención se utiliza un sistema de catalizador a base de al menos una base de Lewis libre de metal con al menos un átomo de nitrógeno seleccionado del grupo que consiste en 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undec-7-eno y derivados del mismo. A este respecto, según la invención el catalizador en sí no se hace reaccionar.

- 30 En el caso del sistema de catalizador se trata preferiblemente de un sistema de catalizador libre de metal, es decir no se utiliza ningún catalizador que contenga metal. Por consiguiente, la presente invención según una forma de realización adicional se refiere a un procedimiento para la producción de una resina tal como se describió anteriormente, siendo el sistema de catalizador un sistema de catalizador libre de metal.

- 35 Según la invención, el sistema de catalizador se selecciona preferiblemente de tal manera que el tiempo de procesamiento del sistema de resina a 25°C pueda ajustarse más de 45 minutos, en particular más de 60 minutos, preferiblemente a más de 90 minutos, de manera especialmente preferible más de 180 minutos y de manera muy especialmente preferible más de 240 minutos.

Según la invención, se utiliza un sistema de catalizador a base de al menos una base de Lewis libre de metal con al menos un átomo de nitrógeno. A este respecto, en el marco de la presente invención se trata de al menos 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undec-7-eno y derivados del mismo.

- 40 De manera especialmente ventajosa, la base de Lewis libre de metal es un derivado de 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undec-7-en, de manera especialmente preferible un 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undec-7-eno bloqueado, más preferiblemente un 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undec-7-eno bloqueado con fenol. Por ejemplo, la base de Lewis libre de metal es un derivado de 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undec-7-eno o mezclas de 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undec-7-eno con componentes ácidos como, por ejemplo, fenol o ácidos. Tales productos se comercializan con diferentes nombres comerciales como, por ejemplo, Polycat SA 1/10, Toyocat DB 30, Toyocat DB 41, Toyocat DB 42 o Toyocat DB 60. De manera especialmente preferible se usa 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undec-7-eno o un 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undec-7-eno bloqueado con fenol.

- 50 En una forma de realización adicional de la invención puede ser ventajoso añadir como catalizador, además del 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undec-7-eno según la invención, aminas terciarias aún adicionales. A este respecto, el 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undec-7-eno según la invención se encuentra en exceso. Razones preferidas de 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undec-7-eno con respecto a otras aminas terciarias se encuentra en la razón de 51:49, preferiblemente 75:25, de manera especialmente preferible 90:10, de manera muy especialmente preferible 95:5 y en particular 99:1.

Los poliepóxidos utilizados en el marco de la presente invención pueden ser cualquier compuesto. A este respecto, los poliepóxidos contienen al menos dos o más grupos epóxido. El experto en la técnica conoce poliepóxidos adecuados de la bibliografía como, por ejemplo, Handbook of Epoxy Resins (H. Lee, K. Neville, McGraw-Hill Book

- Company). Como ejemplos de epóxidos monofuncionales se mencionan, por ejemplo, isopropilglicidil éter, terc-butilglicidil éter o etilhexilglicidil éter. Han demostrado ser especialmente adecuados para el procedimiento según la invención epóxidos a base de epiclorhidrina y bisfenol-A, bisfenol-F, bisfenol-K, bisfenol S, bifenol, hidroquinona, resorcinol, tetrabromobisfenol A, resinas novolacas de fenol-formaldehído, poliglicidil éter, éster diglicídico de, por ejemplo, ácidos ftálicos o ácidos tereftálicos y derivados de los mismos y di- o triepóxidos alifáticos y mezclas de los mismos. Tales productos se comercializan por diferentes fabricantes con los nombres comerciales Araldite®, D.E.R.®, Epilox® o Baxxores®. Se prefieren especialmente epóxidos de bisfenol-A y derivados del mismo, en particular glicidil éteres, tal como, por ejemplo, diglicidil éter-bisfenol-A, y mezclas con los di- o triepóxidos alifáticos mencionados anteriormente.
- 5
- 10 Por consiguiente, la presente invención según una forma de realización adicional se refiere a un procedimiento para la producción de una resina tal como se describió anteriormente, seleccionándose el al menos un poliepóxido del grupo que consiste en epóxidos de bisfenol-A, epóxidos de bisfenol-F, derivados de los mismos, di- o triepóxidos alifáticos y mezclas de dos o más de los mismos.
- Según la invención también pueden utilizarse mezclas de diferentes poliepóxidos.
- 15 Por consiguiente, la presente invención según una forma de realización adicional se refiere a un procedimiento para la producción de una resina tal como se describió anteriormente, no utilizándose durante la reacción del al menos un poliisocianato con el al menos un poliepóxido ningún compuesto reactivo frente a isocianatos excepto epóxidos.
- Según la invención, el poliepóxido puede utilizarse en forma pura o en forma de una composición que contiene el poliepóxido y al menos un diluyente. Diluyentes adecuados conocidos por el experto en la técnica son, por ejemplo, disolventes no reactivos tales como acetato de etilo, metiletilcetona, hidrocarburos, diluyentes reactivos tales como di- o triepóxidos lineales, de baja viscosidad, plastificantes tales como ftalatos o ésteres de ácido cítrico. Además, en el marco de esta invención también deben entenderse como diluyentes los diluyentes reactivos de baja viscosidad como, por ejemplo, monoglicidil éteres o diglicidil éteres a base de di- o trioles de cadena corta como, por ejemplo, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano, 1,4-ciclohexanodimetanol o polioxipropilenglicol.
- 20
- 25 Como poliisocianatos pueden utilizarse diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos. En detalle, a modo de ejemplo se mencionan los siguientes isocianatos aromáticos: diisocianato de 2,4-toluileno, mezclas de diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno, diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-difenilmetano (MDI), mezclas de diisocianato de 2,4'- y 4,4'-difenilmetano, diisocianatos de 4,4'- y/o 2,4'-difenilmetano líquidos modificados con uretano, 4,4'-diisocianato de difeniletano, las mezclas de diisocianatos de metanodifenilo monoméricos y homólogos de mayor contenido nuclear del diisocianato de metanodifenilo (MDI polimérico), (1,2) y diisocianato de 1,5-naftileno.
- 30
- Como diisocianatos alifáticos se utilizan diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos habituales, por ejemplo, diisocianato de tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/u octametileno, 1,5-diisocianato de 2-metil-pentametileno, 1,4-diisocianato de 2-etil-butileno, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HxDI), diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de 1-metil-2,4- y/o -2,6-ciclohexano, diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-dicrohexilmetano.
- 35
- Pueden obtenerse prepolímeros de poliisocianato, haciendo reaccionar los poliisocianatos descritos anteriormente en exceso, por ejemplo, a temperaturas de desde 30 hasta 100°C, preferiblemente a aproximadamente 80°C, con polioles para dar el prepolímero. Preferiblemente, para la producción de los prepolímeros según la invención se usan poliisocianatos y polioles habituales en el mercado a base de poliésteres, por ejemplo, partiendo de ácido adípico, o poliéteres, por ejemplo, partiendo de óxido de etileno y/u óxido de propileno.
- 40
- El experto en la técnica conoce polioles y se describen, por ejemplo, en "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3ª edición 1993, capítulo 3.1. A este respecto, preferiblemente se utilizan como polioles los compuestos poliméricos descritos en b) con átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos. De manera especialmente se utilizan como polioles polieteroles.
- 45
- Dado el caso, a dichos polioles se le añaden durante la producción de los prepolímeros de isocianato agentes de extensión de cadena o agentes reticulantes habituales. Tales sustancias se describen a continuación en c). De manera especialmente preferible, como agente de extensión de cadena se utiliza 1,4-butanodiol, dipropilenglicol y/o tripropilenglicol. A este respecto, la relación de poliisocianatos orgánicos con respecto a polioles y agentes de extensión de cadena se selecciona preferiblemente de tal manera que el prepolímero de isocianato presenta un contenido en NCO de desde el 2 hasta el 30%, preferiblemente desde el 6 hasta el 28%, de manera especialmente preferible desde el 10 hasta el 24%.
- 50
- Los poliisocianatos especialmente preferidos se seleccionan del grupo que consiste en MDI, MDI polimérico y TDI, así como sus derivados o prepolímeros de estos poliisocianatos.

Por consiguiente, la presente invención según una forma de realización adicional se refiere a un procedimiento para la producción de una resina tal como se describió anteriormente, seleccionándose el al menos un poliisocianato del grupo que consiste en poliisocianatos aromáticos, aralifáticos y alifáticos.

5 Según la invención, el poliisocianato puede usarse en forma pura o en forma de una composición, por ejemplo, un prepolímero de isocianato. En una forma de realización adicional puede utilizarse una mezcla que contiene poliisocianato y al menos un disolvente. El experto en la técnica conoce disolventes adecuados.

10 Las mezclas de poliisocianatos y poliepóxidos deben estar compuestas preferiblemente por una razón de equivalencia de poliisocianato con respecto a poliepóxido de poliisocianatos, preferiblemente de 0,25:1 a 5000:1, de manera especialmente preferible de 0,35:1 a 500:1, de manera muy especialmente preferible de 0,5:1 a 100:1 y en particular de 0,75:1 a 50:1.

15 Según la invención pueden añadirse excipientes habituales. Se mencionan, por ejemplo, sustancias tensioactivas, cargas, agentes ignífugos adicionales, agentes de nucleación, estabilizadores de oxidación, sustancias auxiliares de lubricación y de desmoldeo, colorantes y pigmentos, dado el caso estabilizadores, por ejemplo frente a la hidrólisis, luz, calor o cambio de coloración, cargas inorgánicas y/u orgánicas, agentes de refuerzo y plastificantes. Excipientes y aditivos adecuados pueden tomarse, por ejemplo, de Kunststoffhandbuch, tomo VII, publicado por Vieweg y Höchtlen, Carl Hanser Verlag, Múnich 1966 (págs. 103-113).

20 Sorprendentemente se ha encontrado que un almacenamiento en húmedo de la resina endurecida conduce a una mejora adicional de las propiedades mecánicas. Este efecto puede observarse especialmente a razones de equivalencia de poliisocianatos con respecto a poliepóxidos de desde 0,25:1 hasta 4:1, preferiblemente de 0,25:1 a 3:1, de manera especialmente preferible de 0,25:1 a 2:1. Este efecto puede lograrse ya con almacenamiento relativamente cortos en una atmósfera de vapor de agua. También puede observarse este efecto con almacenamientos en agua (agua de mar, agua corriente, agua desalinizada) a temperaturas aumentadas (> 50°C).

25 Si no se desea una variación de las propiedades de componente finales o no es posible un envejecimiento con calor húmedo, entonces se trabaja preferiblemente con una razón de equivalencia de poliisocianatos con respecto a poliepóxidos de más de 5:1, preferiblemente más de 7,5:1 y de manera especialmente preferible más de 10:1.

Por consiguiente, la presente invención según una forma de realización adicional se refiere a un procedimiento para la producción de una resina tal como se describió anteriormente, almacenándose en húmedo tras la reacción la resina completamente reaccionada obtenida durante la reacción.

30 La presente invención se refiere también al uso de una base de Lewis libre de metal con al menos un átomo de nitrógeno como catalizador para el mezclado de al menos un poliisocianato con al menos un poliepóxido. En particular, la presente invención se refiere al uso de 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undec-7-eno y derivados del mismo como catalizador para la reacción de al menos un poliisocianato con al menos un poliepóxido, más preferiblemente al uso de 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undec-7-eno y derivados del mismo como catalizador para la reacción de epóxidos de bisfenol-A y derivados de los mismos con al menos un poliisocianato.

35 Además, la presente invención se refiere también a resinas que pueden obtenerse según un procedimiento según la invención así como cuerpos moldeados que pueden obtenerse a partir de tales resinas.

40 Por tanto, según un aspecto adicional, la presente invención se refiere a una resina que puede obtenerse mediante la reacción de al menos un poliisocianato con al menos un poliepóxido, teniendo lugar la reacción en presencia de un sistema de catalizador a base de al menos una base de Lewis libre de metal con al menos un átomo de nitrógeno tal como se describió anteriormente, utilizándose el sistema de catalizador en una cantidad de desde el 0,001 hasta el 1% en peso con respecto a la suma del poliisocianato y poliepóxido utilizado, y comprendiendo el procedimiento al menos las siguientes etapas:

(I) mezclar el al menos un poliisocianato, el al menos un poliepóxido y el sistema de catalizador obteniendo una mezcla (I);

45 (II) esparcir la mezcla (I) en un molde o en el sitio de reacción deseado mediante colada, pulverización o distribución;

(III) calentar la mezcla (I) hasta una temperatura en el intervalo de desde 70 hasta 100°C hasta el endurecimiento de la mezcla.

Poliepóxidos, poliisocianatos y sistema de catalizador adecuados se han descrito anteriormente.

50 Así, la presente invención según una forma de realización adicional se refiere a una resina tal como se describió anteriormente, seleccionándose el al menos un poliepóxido del grupo que consiste en epóxidos de bisfenol-A, derivados de los mismos y di- o triepóxidos alifáticos.

Preferiblemente, la presente invención según una forma de realización adicional se refiere a una resina tal como se describió anteriormente, seleccionándose el al menos un poliisocianato del grupo que consiste en poliisocianatos aromáticos, aralifáticos y alifáticos.

5 Preferiblemente, como poliisocianatos se utilizan prepolímeros. Mediante la variación del porcentaje de isocianato en el prepolímero pueden ajustarse propiedades adicionales como, por ejemplo, la dureza, en el caso de que no se use ningún aditivo adicional como, por ejemplo, plastificantes.

10 Como campo de aplicación para las resinas según la invención se consideran, además de las aplicaciones de resinas de poliuretano habituales, tales como recubrimientos, laminación, juntas y producción de piezas moldeadas, especialmente aplicaciones en las que se producen componentes de superficie muy grande, tal como palas de rotor para instalaciones de energía eólica, cascos de embarcaciones o carrocerías de plástico para automóviles. Como procedimientos de procesamientos se emplean en este caso especialmente la infusión por vapor y la infusión por presión.

15 Aplicaciones adicionales se encuentran de manera concebible en el campo del automóvil, la protección de obras de construcción, el recubrimiento de hormigón, la calefacción a distancia, la construcción de máquinas y aplicaciones marinas. Según un aspecto adicional, la presente invención se refiere también al uso de una resina que puede obtenerse según un procedimiento según la invención tal como se describió anteriormente o de una resina según la invención tal como se describió anteriormente para la producción de juntas, para la producción de componentes para palas de rotor, cascos de embarcaciones o piezas de carrocería o para recubrimientos.

20 Formas de realización adicionales de la presente invención pueden tomarse de las reivindicaciones y los ejemplos. Se entiende que las características mencionadas anteriormente y las explicadas a continuación del objeto/procedimiento/usos según la invención no solo pueden usarse en la combinación indicada en cada caso, sino también en otras combinaciones, sin abandonar el marco de la invención. Así, por ejemplo está comprendida implícitamente también la combinación de una característica preferida con una característica especialmente preferida, o de una característica no caracterizada adicionalmente con una característica especialmente preferida, etc., también cuando no se mencione expresamente esta combinación.

25 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención, pero no son en modo alguno limitativos en cuanto al objeto de la presente invención.

Ejemplos

Se utilizaron las siguientes sustancias utilizadas:

- 30 ISO 1: Lupranat® M 20 de BASF Polyurethanes GmbH, MDI polimérico con un contenido en NCO del 31,5%
- ISO 2: Prepolímero ISO 137/28 de la empresa BASF Polyurethane GmbH a base de 4,4'-MDI, MDI modificado con carbodiimida y polipropilenglicol con un contenido en NCO del 18%
- ISO 3: Lupranat® MP 102 de BASF Polyurethanes GmbH, prepolímero a base de 4,4'-MDI con un contenido en NCO del 22,9%
- 35 ISO 4: Prepolímero ISO 136/144 de BASF Polyurethanes GmbH con un contenido en NCO del 10%
- Epóxido: Baxxores® ER 5400 de BASF, mezcla de epóxidos a base de epóxidos de bisfenol-A y diluyentes reactivos con un EEW de 172 g/eq
- Cat. 1: Trietilendiamina, disuelta al 33%ig en propilenglicol
- Cat. 2: 1,8-Diazabicyclo-5,4,0-undeceno-7 (DBU)
- 40 Cat. 3: Polycat® 9 de la empresa Airproducts (bis(3-dimetilaminopropil)-n,n-dimetilpropanodiamina)
- Cat. 4: N-(3-(Dimetilamino)propil)-N,N',N'-trimetilpropano-1,3-diamina
- Cat. 5: Thorcat 535
- Cat. 6: Addocat® PP de la empresa Rhein Chemie
- Cat. 7: 1,8-Diazabicyclo-5,4,0-undeceno-7 bloqueado con fenol
- 45 WM: Plastificante Citrofol® B1 de la empresa Jungbunzlauer

1. Ejemplos V1 a V8 y B1 y B2

5 En primer lugar se produjo una mezcla de poliepóxido y catalizador y a continuación se añadió el componente de isocianato y se mezcló de nuevo. Todos los componentes tenían una temperatura de 25°C. La composición de los componentes puede tomarse de la tabla 1. El tiempo abierto se determinó por medio de un medidor del tiempo de gelificación SHYODU a temperatura ambiente. En el caso de que el material todavía no se hubiese solidificado tras 60 minutos, se interrumpió la determinación del tiempo abierto por medio del medido del tiempo de gelificación SHYDU y se evaluó visualmente el endurecimiento. Si el material todavía presenta fluidez, entonces todavía no se había logrado el punto de gelificación. En paralelo se templaron/endurecieron las mezclas correspondientes durante 60 minutos a 80°C, para ver si los materiales se solidificaban. A este respecto, los ejemplos identificados con V son
10 ejemplos comparativos.

Tabla 1

	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7*	V8	B1	B2
Epóxido	99,85 g	99,85 g	99,85 g	99,85 g	99,85 g	99,85 g		99,85 g	99,85 g	99,85 g
ISO 1	77,4 g	77,4 g	77,4 g	77,4 g	77,4 g		77,4 g	77,4 g	77,4 g	77,4 g
Cat. 1	0,15 g									
Cat. 2						0,15 g	0,15 g		0,15 g	
Cat. 3		0,15 g								
Cat. 4			0,15 g							
Cat. 5				0,15 g						
Cat. 6					0,15 g					
Cat. 7										0,15 g
Tiempo abierto a TA	5 min (sólido)	15 min (sólido)	12 min (sólido)	>24h líquido	25 min (sólido)	>24h líquido	>24h líquido	> 24h líquido	>24h líquido	>24h líquido
Aspecto tras 60 min a 80°C	Sólido	Sólido	Sólido	Líquido	Sólido	Líquido	Líquido	Líquido	Sólido	Sólido

* El catalizador es incompatible con el componente de isocianato, turbidez de la mezcla y generación de un precipitado

5 Sorprendentemente se ha encontrado que las mezclas de epóxidos e isocianatos en combinación con 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undeceno-7 a temperatura ambiente permanecen líquidas durante extremadamente mucho tiempo y entonces reaccionan de manera completa rápidamente a una temperatura moderada para dar una masa sólida. Otros catalizadores de amina muestran el comportamiento típico, que se conoce del estado de la técnica. Además, los ensayos muestran que un comportamiento de este tipo no puede obtenerse con catalizadores de metal. El uso de catalizadores de metal, tal como Thorcat 535, no conduce a un endurecimiento de la mezcla de epóxido e isocianato.

2. Ejemplos V9 a V10 y B3 a B9

10 Dado que la razón de poliisocianato y poliepóxido en combinación con una concentración específica de 1,8-diazabicyclo-5,4,0-undeceno-7 es esencial para la invención, se pretende aclarar esta relación con los siguientes ensayos. La determinación del tiempo abierto a temperatura ambiente tuvo lugar en este caso visualmente. Como valor límite se perseguía en estos ensayos un tiempo abierto de más de 120 minutos a temperatura ambiente y se interrumpió la comprobación tras lograr el tiempo. En paralelo se hicieron reaccionar completamente las mezclas correspondientes en el horno a 90°C durante 120 minutos. Como también en los ensayos anteriores, en primer lugar se mezcló previamente poliepóxido con catalizador 2. Partes de esta mezcla se mezclaron entonces con el
15 poliisocianato. La tabla 2 reproduce las proporciones de cantidad de las mezclas de reacción, el porcentaje de catalizador, con respecto a la mezcla de poliepóxidos, poliisocianatos y catalizador y la razón de equivalencia de poliisocianato con respecto a poliepóxido.

Tabla 2

	V9	V10	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
Epóxido	95 g	49,375	50,3 g	49,7 g	4,9375 g	1,08625 g	0,49 g	0,147 g	79,0 g
Cat. 2	5 g	0,625	0,1 g	0,3 g	0,0625 g	0,01375 g	0,01 g	0,003	1,0 g
ISO 3	25 g	10g	12,4 g	29,6 g	49,2 g	49,6	49,5	49,5	
ISO 4									200
% de cat.	4	1,04	0,16	0,38	0,11	0,027	0,02	0,006	0,36
VH	0,25:1	0,19:1	0,23:1	0,56:1	9,33:1	42,77:1	94,52:1	315:1	1:1
Tiempo abierto a TA	<1 min (sólido)	30 min (sólido)	>120 minutos líquido	>120 minutos líquido	>120 minutos (líquido)	>120 minutos líquido	>120 minutos líquido	> 120 minutos líquido	>120 minutos líquido
Aspecto tras 120 min a 90°C	Sólido	Sólido	Sólido	Sólido	Sólido	Sólido	Sólido	Sólido	Sólido

El % de cat. significa el porcentaje de catalizador con respecto a la mezcla de catalizador, poliisocianato y poliepóxido; VH describe la razón de equivalencia de isocianato:epóxido en la mezcla de poliisocianato y poliepóxido.

3. Ejemplos V11 y B10

Dado que V7 mostraba que el DBU puro presenta una incompatibilidad con el poliisocianato, en los siguientes ensayos se pretende mostrar que para el endurecimiento es necesaria la mezcla según la invención de poliisocianato, poliepóxido y catalizador, y la combinación de DBU y poliisocianato no conduce al resultado deseado.

- 5 Para ello, se produjo una mezcla de 1 g de DBU en 49 g de epóxido o 1 g de DBU en 49 g de plastificante Citrofol B1. En cada caso se mezcló entonces 1 g de esta mezcla con 49 g de Iso 3 y se realizaron el tiempo abierto y el endurecimiento de manera análoga a los ensayos anteriores. La tabla proporciona una explicación sobre los resultados. La mezcla de V11 era transparente y no se observaba ningún precipitado.

Tabla 3

	V11	B10
Epóxido		0,98 g
WM	0,98 g	
Cat. 2	0,02 g	0,02 g
ISO 3	49,0 g	49,0 g
% de cat.	0,04	0,04
VH	-	46,8:1
Tiempo abierto a TA	>120 minutos (líquido)	>120 minutos (líquido)
Aspecto tras 120 min a 90°C	Líquido	Sólido

10 **4. Ejemplos B11 y B12**

- 15 Para mostrar que las mezclas según la invención de poliisocianato, poliepóxido y catalizador también presentan propiedades mecánicas excelentes, se realizaron los ensayos B11 y B12. Para ello, se mezclaron los componentes y se desgasificaron (a través de una mezclador rápida de vacío). A partir de la mezcla obtenida se produjeron placas de prueba con 2 mm de grosor. El endurecimiento tuvo lugar a 95°C durante 2 horas. Después se almacenaron los materiales 7 días en clima normal, antes de determinar las propiedades mecánicas. El envejecimiento con calor húmedo tuvo lugar en un recipiente a presión a 130°C en atmósfera de vapor de agua durante 5, 10 o 15 horas. Después se extrajeron las probetas, se secaron y se acondicionaron 24 horas en clima normal, antes de determinar las propiedades mecánicas.

La tabla 4 proporciona una explicación sobre las propiedades mecánicas antes y después del envejecimiento.

Tabla 4

	B11	B12
Epóxido	99,7 g	99,7 g
Cat. 2	0,3 g	0,3 g
ISO 2	135,4 g	270,8 g
Propiedades mecánicas		
Original		
Resistencia al desgarro [MPa]	17,4	30,1
Alargamiento a la rotura [%]	26	13
Módulo E [MPa]	266	913,6

Hidrólisis		
5 h a 130°C		
Resistencia al desgarro [MPa]	41,6	41,4
Alargamiento a la rotura [%]	7	10
Módulo E [MPa]	1211	1055
10 h a 130°C		
Resistencia al desgarro [MPa]	46,6	41,7
Alargamiento a la rotura [%]	8	8
Módulo E [MPa]	1425	1012
15h a 130°C		
Resistencia al desgarro [MPa]	49,1	42,6
Alargamiento a la rotura [%]	11	8
Módulo E [MPa]	1405	870

Como resulta evidente a partir de los ejemplos, las mezclas según la invención de poliisocianatos, poliepóxidos y catalizador muestran propiedades mecánicas excelentes. Además, según la razón de equivalencia de poliisocianato con respecto a poliepóxido pueden mejorarse aún más las propiedades mecánicas de los productos mediante un almacenamiento con calor húmedo.

5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de una resina que comprende el mezclado de al menos un poliisocianato con al menos un poliepóxido, teniendo lugar el mezclado en presencia de un sistema de catalizador a base de al menos una base de Lewis libre de metal con al menos un átomo de nitrógeno seleccionado del grupo que consiste en 1,8-diazabicyclo- 5,4,0-undec-7-eno y derivados del mismo,
- utilizándose el sistema de catalizador en una cantidad de desde el 0,001 hasta el 1% en peso con respecto a la suma del poliisocianato y poliepóxido utilizado, y
- comprendiendo el procedimiento al menos las siguientes etapas:
- 10 (i) mezclar el al menos un poliisocianato, el al menos un poliepóxido y el sistema de catalizador obteniendo una mezcla (I);
- (ii) esparcir la mezcla (I) en un molde o en el sitio de reacción deseado mediante colada, pulverización o distribución;
- (iii) calentar la mezcla (I) hasta una temperatura en el intervalo de desde 70 hasta 100°C hasta el endurecimiento de la mezcla.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, utilizándose el sistema de catalizador en una cantidad de desde el 0,005 hasta el 0,75% en peso con respecto a la suma del poliisocianato y poliepóxido utilizado.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, presentando la mezcla (I) a una temperatura de 25°C un tiempo de gelificación de más de 60 minutos.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, seleccionándose el al menos un poliepóxido del grupo que consiste en epóxidos de bisfenol-A, epóxidos de bisfenol-F, derivados de los mismos, di- o triepóxidos alifáticos y mezclas de dos o más de los mismos.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, no utilizándose durante la reacción del al menos un poliisocianato con el al menos un poliepóxido ningún compuesto reactivo frente a isocianatos excepto epóxidos.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, seleccionándose el al menos un poliisocianato del grupo que consiste en poliisocianatos aromáticos, aralifáticos y alifáticos.
- 25 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, siendo el al menos un poliisocianato un prepolímero con un contenido en NCO de desde el 2 hasta el 30%.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, encontrándose la razón de equivalencia del al menos un poliisocianato con respecto al al menos un poliepóxido en el intervalo de desde 0,25:1 hasta 5000:1.
- 30 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, no añadiéndose durante la reacción del al menos un poliisocianato con el al menos un poliepóxido ningún compuesto de azida de hidrógeno.
10. Resina, que puede obtenerse u obtenida mediante el mezclado de al menos un poliisocianato con al menos un poliepóxido, teniendo lugar el mezclado en presencia de un sistema de catalizador a base de al menos una base de Lewis libre de metal con al menos un átomo de nitrógeno seleccionado del grupo que consiste en 1,8-diazabicyclo- 5,4,0- undec-7-eno y derivados del mismo,
- 35 utilizándose el sistema de catalizador en una cantidad de desde el 0,001 hasta el 1% en peso con respecto a la suma del poliisocianato y poliepóxido utilizado, y
- comprendiendo el procedimiento al menos las siguientes etapas:
- (i) mezclar el al menos un poliisocianato, el al menos un poliepóxido y el sistema de catalizador obteniendo una mezcla (I);
- 40 (ii) esparcir la mezcla (I) en un molde o en el sitio de reacción deseado mediante colada, pulverización o distribución;
- (iii) calentar la mezcla (I) hasta una temperatura en el intervalo de desde 70 hasta 100°C hasta el endurecimiento de la mezcla.
11. Resina según la reivindicación 10, utilizándose el sistema de catalizador en una cantidad de desde el 0,01 hasta el 1% en peso con respecto a la suma del poliisocianato y poliepóxido utilizado.

12. Resina según la reivindicación 10 u 11, seleccionándose el al menos un poliepóxido del grupo que consiste en epóxidos de bisfenol-A, epóxidos de bisfenol-F, derivados de los mismos, di- o triepóxidos alifáticos y mezclas de dos o más de los mismos.

5 13. Resina según una de las reivindicaciones 10 a 12, seleccionándose el al menos un poliisocianato del grupo que consiste en poliisocianatos aromáticos, aralifáticos y alifáticos.

14. Uso de una resina que puede obtenerse u obtenida según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9 o de una resina según una de las reivindicaciones 10 a 13 para la producción de juntas, para la producción de componentes para palas de rotor, cascos de embarcaciones o piezas de carrocería o para recubrimientos.