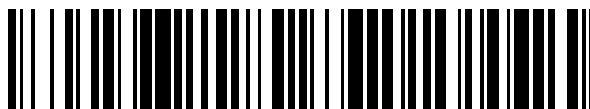


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 747 399**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)
C08G 18/44 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/50 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.05.2011 PCT/EP2011/056954**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.11.2011 WO11138274**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2011 E 11716941 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2019 EP 2566906**

54 Título: **Prepolímeros de poliisocianato y su uso**

30 Prioridad:

06.05.2010 DE 102010019504

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

10.03.2020

73 Titular/es:

COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen , DE

72 Inventor/es:

WAMPRECHT, CHRISTIAN;
KARAFILIDIS, CHRISTOS;
GÜRTLER, CHRISTOPH y
BAUMBACH, BEATE

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 747 399 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

Prepolímeros de poliisocianato y su uso

Son objeto de la invención prepolímeros de poliisocianato, caracterizados porque contienen polioles de polietercarbonato como componente estructural, su preparación y su uso como componente de isocianato en sistemas de 1 y 2 componentes para pinturas, adhesivos y selladores.

Los prepolímeros con funcionalidad isocianato se utilizan en muchos campos técnicos, en particular para el pegado y el recubrimiento de sustratos, así como en selladores. En este caso, se usan tanto sistemas de 1 componente de curado por humedad como sistemas de 2 componentes, empleándose los polioles y/o las poliaminas frecuentemente como reactivos para los prepolímeros que contienen isocianato.

Las pinturas, adhesivos y selladores de curado por humedad y su preparación pertenecen al estado general de la técnica y se han descrito muchas veces en la bibliografía. Todos los prepolímeros que contienen grupos isocianato, que no se almacenan con exclusión absoluta de humedad, pierden grupos isocianato con el paso del tiempo debido a la reacción con la humedad del aire. El estrés por temperatura promueve este proceso de modo significativo. En la superficie, esta reacción se desarrolla rápidamente, la difusión al interior de, por ejemplo, cuerpos moldeados, espumas, películas de pintura o capas adhesivas y sellantes pueden tomar largos períodos de tiempo. Mientras tenga lugar esta reacción, la masa molar o la densidad de reticulación aumentan, en consecuencia, cambian las propiedades físicas.

Especialmente en el campo de las pinturas y adhesivos, es deseable la conversión completa más rápida posible de los grupos isocianato libres del prepolímero con humedad del aire para obtener a tiempo las propiedades de uso final. Sin embargo, debe darse una muy buena vida útil del prepolímero. Para acelerar el proceso de curado, se añaden a las formulaciones a menudo catalizadores externos tales como, por ejemplo, compuestos orgánicos de estaño (dilaurato de dibutilestaño) o aceleradores amínicos (dimorfolinodietiléter). Sin embargo, estos catalizadores pueden afectar negativamente la estabilidad de almacenamiento en caso de estrés por temperatura, en particular de prepolímeros a base de isocianatos aromáticos reactivos, así como el perfil de propiedades del adhesivo. Por lo tanto, no ha habido falta de intentos para proporcionar una alta reactividad a los prepolímeros que contienen isocianato, que tienen una alta reactividad a la humedad sin la adición de catalizadores externos. Tales prepolímeros a menudo se basan en poliéter o poliéster polioles que contienen átomos de nitrógeno. Estos productos se usan preferentemente en aplicaciones de espuma monocomponente de curado por humedad.

Los documentos DE OS 1922626 y EP-A 796 880 describen procedimientos para la preparación de sistemas de un componente a base de poliuretano, estables al almacenamiento y que secan rápidamente con la humedad del aire. Se trata de formulaciones que contienen disolventes y plastificantes útiles como aglutinantes en sistemas de pintura de un componente.

Composiciones de adhesivo de curado por humedad se describen, por ejemplo, en los documentos WO-A 95/10555, DE OS 102 37649, DE OS 103 04 153, EP-A 1 072 620, WO-A 00/44803, WO-A 2009000405. En este caso, para acelerar el curado, se usan poliéteres que contienen parcialmente amina como componente estructural o catalizadores a base de derivados de morfolina.

De acuerdo con el documento WO 2009/119454, se producen poliuretanos en lugar de los prepolímeros de acuerdo con la invención de acuerdo con la presente solicitud. En los Ejemplos 1 a 3, los poliuretanos se hacen reaccionar a partir de MDI, un copolímero de PO/CO₂ y un diol de un extensor de cadena en una relación molar de 3:1:2,1. Como resultado, el poliuretano obtenido tiene funcionalidad OH debido al exceso de OH. Además, este prepolímero no se usa como un sistema de dos componentes en el sentido de la presente invención.

Además, el documento WO 2007/082665 no divulga un sistema de dos componentes en el sentido de la presente invención. En cambio, se generan soluciones de poliuretano-urea, es decir, ningún sistema de curado por reacción.

De acuerdo con el documento WO 2007/082655, tampoco se divulgan sistemas reactivos de dos componentes, sino dispersiones acuosas de poliuretano, por lo que la invención aquí reivindicada ya difiere significativamente del contenido de la divulgación de esta publicación.

Por el documento EP 1 803 757, se conoce la preparación de poliuretano termoplástico, que luego se procesa en una máquina de moldeo por inyección para formar piezas moldeadas. Por consiguiente, en este caso, tampoco se trata de sistemas de curado de dos componentes en el sentido de la presente invención.

En el Ejemplo 7 del documento WO 1988/006577, se producen prepolímeros que contienen NCO por reacción de un poliuretano con funcionalidad OH con MDI. El poliuretano con funcionalidad OH se genera, a su vez, haciendo reaccionar un poliol de polietercarbonato a partir de etilenglicol, óxido de etileno y CO₂. De acuerdo con esta publicación, también se prevé que el tratamiento del poliuretano con funcionalidad OH según el Ejemplo 3 se lleve a cabo mediante una etapa de destilación en la que se elimina una cantidad significativa de carbonato de etileno. Por lo tanto, el poliuretano con funcionalidad OH resultante no contendrá más grupos carbonato. Por lo tanto, en el caso de los prepolímeros que contienen NCO conocidos de esta publicación, no se trata de aquellos que presentan una

cadena principal de poliol de polietercarbonato. Además, no se divulga el uso de prepolímeros conocidos de ella en la manera reivindicada, es decir, en sistemas de curado de dos componentes.

Por el documento EP 0 496 204 se conoce la preparación de un elastómero de poliuretano celular como cuerpo moldeado. Sin embargo, no se describe un sistema de curado de dos componentes en el sentido de la presente invención.

En el documento US 4.463.141, entre otros en el Ejemplo 2, se describe la preparación de un poliuretano termoplástico. Sin embargo, en este caso, no se trata de un sistema de curado de dos componentes en el sentido de la invención reivindicada en el presente documento.

Por el documento EP 1 707 586, se conoce la preparación de poliuretanos termoplásticos a base de dioles de polietercarbonato. Sin embargo, no se describe el uso de mezclas de poliisocianatos con una cadena principal de poliol de polietercarbonato en sistemas de curado de dos componentes.

En el documento EP 0 292 772 se divulga un procedimiento para preparar poliuretanos termoplásticos con funcionalidad OH a base de dioles de polietercarbonato. Por lo tanto, en el caso de las sustancias aquí descritas, justamente no se trata de mezclas de poliisocianatos, es decir, prepolímeros terminados en NCO. Como resultado, tampoco se conocen los sistemas de curado de dos componentes reivindicados de acuerdo con la invención, en los que se usan las mezclas de poliisocianato mencionadas anteriormente.

Por el anterior documento WO 2010/115567, después de su nueva publicación, se conoce un polímero de poliuretano microcelular, que se produce a partir de un prepolímero terminado en isocianato con un poliol de polietercarbonato como componente estructural de acuerdo con la fórmula (I), un segundo polímero, así como con un extensor de cadena. Sin embargo, no describe el uso del prepolímero mencionado anteriormente en recubrimientos, adhesivos o selladores de curado de dos componentes.

Existe una necesidad continua de prepolímeros con funcionalidad isocianato alternativos o mejorados para los usos anteriores. Como aglutinantes en adhesivos, agentes de recubrimiento o selladores, los prepolímeros deben cumplir lo mejor posible los requisitos de las propiedades de aplicación respectivas.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención era proporcionar prepolímeros con funcionalidad isocianato con propiedades mejoradas, en particular, un secado más rápido cuando se usa como adhesivo, sellador o en aplicaciones de pintura.

Sorprendentemente, se ha hallado que los prepolímeros con funcionalidad isocianato que contienen polioles de polietercarbonato como componente estructural logran este objetivo. Otros objetos de la invención son prepolímeros con funcionalidad isocianato, su preparación y su uso en adhesivo, sellador y en aplicaciones de pintura.

El poliol de polietercarbonato tiene preferentemente una funcionalidad OH media (número medio de grupos OH por molécula) de 2 a 6, preferentemente de 2 a 4, más preferentemente de 2 a 3 y, con máxima preferencia, 2.

El poliol de polietercarbonato tiene preferentemente un contenido de grupos carbonato (calculado como CO₂) de al menos el 1 % en peso, preferentemente de al menos el 5 % en peso, más preferentemente de al menos el 10 % en peso y, con máxima preferencia, del 15 al 30 % en peso.

El poliol de polietercarbonato tiene preferentemente un peso molecular promedio en número de 500 a 10000, preferentemente de 500 a 5000, más preferentemente de 750 a 4000 y, con máxima preferencia, de 1000 a 3500, medido por CPG (cromatografía de permeación en gel).

Los polioles de polietercarbonato adecuados pueden obtenerse, por ejemplo, mediante la adición de dióxido de carbono y óxidos de alquileo a sustancias de partida con funcionalidad H usando catalizadores de cianuro multimetálico, que también se denominan catalizadores DMC, por ejemplo, de acuerdo con el documento WO 2008/013731. Aunque allí se menciona la posibilidad de la aplicabilidad general de los polietercarbonatos en espumas de poliuretano, elastómeros, recubrimientos, selladores y adhesivos, no se proporciona información sobre los efectos esperados respecto de las propiedades de los productos resultantes.

Los polioles de polietercarbonato generalmente se preparan mediante la adición catalítica de óxidos de alquileo y dióxido de carbono a sustancias de partida con funcionalidad H.

Como óxidos de alquileo, es posible usar óxidos de alquileo puros, mezclas de óxidos de alquileo o mezclas de óxidos de corrientes de refinado disponibles en la técnica. En general, los óxidos de alquileo con 2 a 24 átomos de carbono pueden usarse para el procedimiento de acuerdo con la invención. A modo de ejemplo, se han de mencionar óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2,3-buteno, óxido de 1-penteno, óxido de 1-hexeno, óxido de 1-octeno, óxido de 1-deceno, monóxido de butadieno, monóxido de isopreno, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de estireno y óxido de mesitileno. En particular, se usan óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de estireno, más preferentemente óxido de propileno y óxido de estireno, y, con máxima preferencia, óxido de propileno.

Los óxidos de alquileo y el dióxido de carbono se unen a sustancias de partida con funcionalidad H para producir los polioles de polietercarbonato utilizados de acuerdo con la invención. Como sustancias de partida adecuadas, se pueden usar todos los compuestos con átomos de H activos para la alcoxilación. Los grupos activos para la alcoxilación con átomos de H activos son -OH, -NH, -SH y -CO₂H, preferentemente -OH y -NH y más preferentemente -OH.

Las sustancias de partida adecuadas incluyen, por ejemplo, agua, alcoholes polivalentes, aminas polivalentes, tioles polivalentes, aminoalcoholes polivalentes, tioalcoholes polivalentes, poliéter polioles, poliéster polioles, poliéster éter polioles, polioles de policarbonato, polietileniminas, polieteraminas (por ejemplo, las denominadas Jeffamine® de Huntsman tales como, por ejemplo, D-230, D-400, D-2000, T-403, T-3000, T-5000 o los productos correspondientes de BASF tales como, por ejemplo, polieteramina D230, D400, D200, T403, T5000), politetrahidrofuranos (por ejemplo, PolyTHF® de BASF tales como, por ejemplo, PolyTHF® 250, 650S, 1000, 1000S, 1400, 1800, 2000), politetrahidrofuranaminas (producto de BASF, politetrahidrofuranamina 1700), poliéter tioles y polioles de poliacrilato. En una forma de realización particular, se pueden usar como sustancias de partida aceite de ricino, el mono- o diglicérido de ácido ricinoleico o monoglicéridos de ácidos grasos. Además, pueden usarse mono-, di- y/o triglicéridos químicamente modificados de ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos de alquilo C₁-C₂₄ en los que se introducen químicamente en promedio al menos 2 grupos OH por molécula. A modo de ejemplo, se han de mencionar los productos comerciales tales como Lupranol Balance® (empresa BASF AG), tipos de Merginol® (Hobum Oleochemicals GmbH), tipos de Sovermol® (empresa Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) y tipos SoyolTM (empresa USSC Co.).

Todos los compuestos mencionados se usan como sustancias de partida, ya sea como sustancias individuales o como mezclas de al menos 2 de los compuestos mencionados.

Los alcoholes polivalentes adecuados como sustancias de partida son, por ejemplo, los alcoholes divalentes, tales como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-butenodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, metilpentanodiol tales como, por ejemplo, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, bis(hidroximetil)ciclohexanos tales como 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, hidroquinon-bis(2-hidroxietil)éter, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles tales como, por ejemplo, polietilenglicol 400, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles; alcoholes trivalentes tales como, por ejemplo, trimetilolpropano, glicerol, isocianurato de trishidroxietilo, aceite de ricino; alcoholes tetravalentes tales como, por ejemplo, pentaeritritol; polialcoholes tales como, por ejemplo, sorbitol, hexitol, sacarosa, almidón, hidrolizados de almidón, celulosa, hidrolizados de celulosa, grasas y aceites hidroxifuncionalizados, en particular aceite de ricino. Todos los productos de modificación de estos alcoholes mencionados con diferentes cantidades de ε-caprolactona también son adecuados como sustancias de partida. Como alcoholes divalentes, se tienen particularmente en cuenta etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-metilpropano-1,3-diol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol. Se prefieren los alcoholes de la fórmula general HO(CH₂)_x-OH, donde x es un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20. Ejemplos de estos son etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol y dodecano-1,12-diol. Además se prefiere neopentilglicol.

Como sustancias de partida para la preparación de acuerdo con la invención de polioles de polietercarbonato se usan en especial alcoholes con funcionalidades de 2-6 como sustancia única o como mezcla de al menos 2 de los alcoholes mencionados. Los alcoholes di- y/o trifuncionales se usan preferentemente como sustancias de partida.

Las sustancias de partida también pueden seleccionarse de la clase de sustancias de los **poliéter-polioles**, en particular los que tienen un peso molecular Mn en el intervalo de 100 a 4000 g/mol (CPG). Como poliéter-polioles se usan poliéter-polioles al menos 2-funcionales, preferentemente 2 a 6-funcionales, más preferentemente 2 a 4-funcionales. Se da preferencia a los poliéter-polioles que están compuestos por unidades de repetición de óxido de etileno y óxido de propileno, preferentemente en una proporción del 35 al 100% de unidades de óxido de propileno, más preferentemente en una proporción del 50 al 100% de unidades de óxido de propileno. En este caso, se puede tratar de copolímeros estadísticos, copolímeros de gradiente, copolímeros alternos o de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno. Los poliéter-polioles adecuados compuestos por unidades de repetición de óxido de propileno y/u óxido de etileno son, por ejemplo, Desmophen®, Acclaim®, Arcol®, Baycoll®, Bayfill®, Bayflex®Baygal®, PET® y poliéter-polioles de Bayer MaterialScience AG como, por ejemplo, Desmophen® 3600Z, Desmophen® 1900U, Acclaim® Polyol 2200, Acclaim® Polyol 4000I, Arcol® Polyol 1004, Arcol® Polyol 1010, Arcol® Polyol 1030, Arcol® Polyol 1070, Baycoll® BD 1110, Bayfill® VPPU 0789, Baygal® K55, PET® 1004, Polyether® S180. Otros óxidos de homo-polietileno adecuados son, por ejemplo, las marcas Pluriol® E de BASF AG, los óxidos de homopolipropileno adecuados son, por ejemplo, las marcas Pluriol® P de BASF AG, copolímeros mixtos adecuados de óxido de etileno y óxido de propileno, por ejemplo, las marcas Pluronic® PE o Pluriol® RPE de BASF AG.

Las sustancias de partida también pueden seleccionarse de la clase de sustancias de los **poliéster-polioles**, en particular aquellas que tienen un peso molecular Mn en el intervalo de 200 a 4500 g/mol (CPG). Como poliéster-polioles se utilizan al menos poliésteres difuncionales. Los poliéster-polioles consisten preferentemente en unidades alternas de ácido y alcohol. Como componentes ácidos, se usan, por ejemplo, ácido succínico, ácido maleico, ácido adípico, anhídrido de ácido ftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico o mezclas de dichos ácidos y/o anhídridos. Como componentes de alcohol, se usan, por ejemplo, etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-

butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol o mezclas de los alcoholes mencionados utilizados. Si se usan poliéter-poliol divalentes o de mayor valencia como componente de alcohol, se obtienen así poliestereterpoliols que también pueden servir como sustancias de partida para la preparación de los poliols de polietercarbonato. Se da preferencia al uso de poliéter-poliols que tienen un $M_n = 150$ a 2000 g/mol (CPG) para la preparación de los poliestereterpoliols.

Además, como sustancias de partida, pueden usarse **dioles de policarbonato**, en particular aquellos que tienen un peso molecular M_n en el intervalo de 150 a 4500 g/mol (CPG), que se preparan, por ejemplo, haciendo reaccionar fosgeno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo o carbonato de difenilo y alcoholes difuncionales o poliéster-poliols o poliéter-poliols. Se pueden encontrar ejemplos de policarbonatos, por ejemplo, en el documento EP-A 1359177. Por ejemplo, los tipos Desmophen® C de Bayer MaterialScience AG se pueden usar como dioles de policarbonato como, por ejemplo, Desmophen® C 1100 o Desmophen® C 2200.

En una forma de realización adicional de la invención, los poliols de polietercarbonato pueden usarse como sustancias de partida. En particular, los poliols de polietercarbonato se usan de acuerdo con el procedimiento descrito aquí. Estos poliols de polietercarbonato utilizados como sustancias de partida se preparan previamente en una etapa de reacción separada.

Agua, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, aceite de ricino, sorbitol y poliéter-poliols compuestos por unidades repetitivas de óxido de polialquileno se utilizan preferentemente como sustancias de partida con funcionalidad H. Se da preferencia particular a dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, poliéter-poliols de 2 a 3-funcionales compuestos por óxido de propileno o por óxido de propileno y óxido de etileno. Los poliéter-poliols tienen preferentemente un peso molecular M_n en el intervalo de 62 a 4500 g/mol (CPG) y una funcionalidad de 2 a 4 y en particular un peso molecular M_n en el intervalo de 62 a 3000 g/mol (CPG) y una funcionalidad de 2 a 3 . Las sustancias de partida preferidas se usan como una sola sustancia o como una mezcla de al menos 2 de las sustancias mencionadas. La preparación de los poliols de polietercarbonato se lleva a cabo mediante la adición catalítica de dióxido de carbono y óxidos de alquileno a sustancias de partida con átomo de H activos para la alcoxilación.

Los catalizadores de cianuro de metal doble utilizados para la preparación de los poliols de polietercarbonato tienen preferentemente la fórmula general (IV) $M_1a[M_2(CN)_b(A)_c]d \cdot fM_1gX^n \cdot h(H_2O) \cdot eL$ (IV), donde M_1 es un ion metálico seleccionado del grupo que contiene Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , M_2 es un ion metálico seleccionado del grupo que contiene Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+} y M_1 y M_2 son idénticos o diferentes, A es un anión seleccionado del grupo que contiene haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato o nitrato, X es un anión seleccionado del grupo que consiste en haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato o nitrato, L es un ligando miscible con agua seleccionado del grupo que contiene alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, poliéteres, ésteres, ureas, amidas, nitrilos y sulfuros, y a, b, c, d, g y n se seleccionan para garantizar la electroneutralidad del compuesto, y e es el número de coordinación del ligando, siendo f un número fraccionario o entero mayor o igual a 0, siendo h un número fraccionario o entero mayor o igual a 0.

Los catalizadores DMC adecuados para la preparación de los polietercarbonatos son conocidos en principio por el estado de la técnica (véanse, por ejemplo, los documentos US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849 y US-A 5 158 922). Preferentemente se usan catalizadores DMC altamente activos mejorados que se describen, por ejemplo, en los documentos US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708, WO 97/40086, WO 98/16310 y WO 00/47649. Estos tienen una actividad extremadamente alta y permiten la preparación de poliéter-poliols a concentraciones de catalizador muy bajas (25 ppm o menos), de modo que una separación del catalizador del producto terminado, entre otros, ya no es necesaria. Un ejemplo típico son los catalizadores de DMC altamente activos descritos en el documento EP-A 700 949 que, además de un compuesto de cianuro de doble metal (por ejemplo, hexacianocobaltato de zinc (III)) y un ligando complejo orgánico (por ejemplo, terc-butanol), contienen un poliéter con un peso molecular medio en número mayor que 500 g/mol (CPG).

El catalizador se usa mayormente en una cantidad inferior al 1% en peso, preferentemente en una cantidad inferior al $0,5\%$ en peso, más preferentemente en una cantidad inferior a 500 ppm y en particular en una cantidad inferior a 100 ppm, en cada caso referido al peso del poliols de polietercarbonato.

Los poliols de polietercarbonato se preparan en un reactor a presión. La **dosificación** de uno o varios óxidos de alquileno y del dióxido de carbono se lleva a cabo después del secado opcional de una sustancia de partida o de la mezcla de varias sustancias de partida y la adición del catalizador DMC y el/los aditivos, que se añaden antes o después del secado como un sólido o en forma de una suspensión. La dosificación de uno o más óxidos de alquileno y el dióxido de carbono puede tener lugar, en principio, de diferentes maneras. El inicio de la dosificación puede llevarse a cabo desde el vacío o a una presión inicial seleccionada con anterioridad. La presión previa se establece preferentemente introduciendo un gas inerte tal como, por ejemplo, nitrógeno, en donde la presión se ajusta entre 10 mbar y 5 bar, preferentemente de 100 mbar a 3 bar y preferentemente de 500 mbar a 2 bar.

La dosificación de uno o más óxidos de alquileno y de dióxido de carbono se puede llevar a cabo en forma

simultánea o secuencial, en donde la cantidad total de dióxido de carbono se puede agregar de una vez o dosificar durante el tiempo de reacción. Preferentemente, tiene lugar una dosificación de dióxido de carbono. La dosificación de uno o más óxidos de alquileo se lleva a cabo simultánea o secuencialmente a la dosificación de dióxido de carbono. Si se usan varios óxidos de alquileo para la síntesis de los polioles de polietercarbonato, entonces su dosificación puede realizarse simultánea o secuencialmente a través de dosificaciones separadas o mediante una o más dosificaciones, en donde al menos dos óxidos de alquileo se dosifican como una mezcla. A través del tipo de dosificación de los óxidos de alquileo y el dióxido de carbono, es posible sintetizar polioles de polietercarbonato estadísticos, alternos, en bloque o en gradiente.

Preferentemente, se usa un exceso de dióxido de carbono, en particular la cantidad de dióxido de carbono se determina por la presión total en condiciones de reacción. Debido a la inercia de reacción del dióxido de carbono, un exceso de dióxido de carbono es una ventaja. Se mostró que la reacción a 60-150 °C, preferentemente a 70-140 °C, más preferentemente a 80-130 °C y presiones de 0 a 100 bar, preferentemente de 1 a 90 bar y con particular preferencia de 3 a 80 bar produce los polioles de polietercarbonato. A temperaturas inferiores a 60 °C, la reacción se detiene. A temperaturas superiores a 150 °C, la cantidad de subproductos no deseados aumenta considerablemente.

Los polietercarbonatos son componentes estructurales para los prepolímeros con funcionalidad isocianato de acuerdo con la invención. Los polietercarbonatos se usan solos o en combinación con otros componentes de poliol. Entre los otros componentes de poliol se cuentan poliéter-polioles, poliéster-polioles, polioles de policarbonato, poliesteresterepolioles y otros polioles mencionados anteriormente en la descripción de sustancias de partida de polioles de polietercarbonato. Sin embargo, en la preparación de los prepolímeros con funcionalidad isocianato de acuerdo con la invención, también son posibles pesos moleculares más altos para los otros componentes de poliol que los mencionados anteriormente. También los poliéter-polioles adecuados incluyen aquellos que contienen grupos amino terciario. Dichos grupos amino terciarios pueden incorporarse mediante la selección apropiada del componente de partida en la preparación de los poliéteres. Son apropiados, por ejemplo, etilendiamina, hexametildiamina, isoforondiamina, 4,4'-diaminodiclohexilmetano, trietanolamina, 2,3-diaminotolueno, 2,4-diaminotolueno, etc. Estos grupos amino terciarios aumentan como catalizadores internos la reactividad de los prepolímeros con funcionalidad isocianato frente a la humedad del aire y otros reactivos como, por ejemplo, polioles.

Como componentes de isocianato para la preparación de los prepolímeros con contenido de isocianato de acuerdo con la invención se tienen en cuenta los diisocianatos y poliisocianatos habituales alifáticos, aralifáticos y aromáticos comercialmente disponibles. Estos incluyen isocianatos monoméricos y poliméricos que tienen funcionalidades de isocianato en promedio de al menos 2, preferentemente de 2 a 6, más preferentemente de 2 a 5 y, con máxima preferencia, de 2 a 4. Se han de mencionar específicamente diisocianatos monoméricos (funcionalidad = 2), por ejemplo, isocianatos alifáticos tales como, por ejemplo, 1,4-butanodiisocianato, hexametildiisocianato, trimetilhexametildiisocianato y triisocianatononano; isocianatos cicloalifáticos, tales como, por ejemplo, diisocianato de isoforona, diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetano y 1,4-diisocianatociclohexano; isocianatos aralifáticos tales como, por ejemplo, diisocianato de p-xilileno y diisocianato de tetrametilxilileno e isocianatos aromáticos, tales como, por ejemplo, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno y mezclas de estos isómeros, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano y mezclas de estos isómeros. También son adecuados los poliisocianatos a base de dichos diisocianatos monoméricos con funcionalidades de isocianato de > 2. Tales poliisocianatos generalmente están libres de diisocianatos monoméricos o contienen estos solo en cantidades muy pequeñas de < 1% en peso, preferentemente < 0,5% en peso y con preferencia particular, < 0,3% en peso. En el caso de estos poliisocianatos, se trata de compuestos con funcionalidad isocianato que presentan grupos uretano, grupos biuret, grupos isocianurato, grupos iminooxadiazindiona, grupos uretdiona y/o grupos alofanato.

En la preparación de los prepolímeros con funcionalidad isocianato de acuerdo con la invención, los componentes de poliisocianato respectivos se introducen habitualmente en exceso molar en un recipiente de reacción y a temperaturas que varían de 20 a 160 °C, preferentemente de 40 a 140 °C, se dosifican los componentes de poliol en forma de mezcla o de modo secuencial. Una posible exoterma se absorbe convenientemente por enfriamiento, de modo que la reacción entre los grupos isocianato de los componentes isocianato con los grupos hidroxilo de los componentes hidroxilo se desarrolla a una temperatura constante. La reacción se completa cuando se alcanzan los contenidos deseados de isocianato o las viscosidades de los prepolímeros con funcionalidad isocianato de acuerdo con la invención. En el caso del uso de diisocianatos monoméricos, debe eliminarse cualquier cantidad residual de estos isocianatos después de la reacción de uretano, por ejemplo, por destilación o extracción, a fin de obtener productos con contenidos de monómero residual de < 1% en peso, preferentemente < 0,5% en peso y con particular preferencia, < 0,3% en peso. En el caso del uso de poliisocianatos para la preparación de los prepolímeros de acuerdo con la invención, ya no se requiere la eliminación del exceso de monómeros residuales después de la reacción de uretano, porque los poliisocianatos ya presentan un contenido de monómero residual en el intervalo requerido de < 0,5% en peso.

Los componentes de reacción se usan preferentemente en las proporciones en que se logran las propiedades de los prepolímeros con funcionalidad isocianato descritos anteriormente, en particular la viscosidad, el contenido de isocianato y la funcionalidad.

Los prepolímeros con funcionalidad isocianato resultantes de acuerdo con la invención son adecuados sin aditivos

adicionales para su uso como recubrimientos, adhesivos y selladores de curado por humedad de un componente. Además, los prepolímeros con funcionalidad isocianato de acuerdo con la invención son adecuados para su uso como recubrimientos, adhesivos y selladores de curado de dos componentes. Para ello, se usan polioles y/o poliaminas disponibles comercialmente como reactivos. Tales polioles y/o poliaminas se han descrito previamente.

Además, otros polioles son polioles de poliácido sin disolvente y con contenido de disolvente tal como se pueden adquirir, por ejemplo, bajo el nombre comercial Desmophen® A de Viverso GmbH, Bitterfeld. Además, los ésteres de ácido aspártico pueden usarse como reactivos para los prepolímeros con funcionalidad isocianato de acuerdo con la invención. En el caso de este tipo particular de poliaminas, se trata de productos con reactividad reducida de los grupos amino secundarios. Esto hace posible formular sistemas de dos componentes con una vida útil (vida en recipiente) razonable en el intervalo de 10 a 60 minutos, lo que no es posible debido a la alta reactividad de los compuestos convencionales que presentan grupos amino primario o secundario. Los ejemplos de ésteres de ácido aspártico adecuados son, por ejemplo, Desmophen® NH 1220, Desmophen® NH 1420, Desmophen® NH 1520 y Desmophen® NH 1521 de Bayer MaterialScience AG.

La elección de los polioles y/o poliaminas adecuados y los prepolímeros con funcionalidad isocianato de acuerdo con la invención se lleva a cabo generalmente de tal manera que se obtienen las propiedades óptimas del producto para el fin de uso respectivo.

Ejemplos

Ejemplo 1:

Una mezcla de 106,56 g de un diol de polietercarbonato a base de óxido de propileno, dióxido de carbono y 1,8-octanodiol con un contenido del 24,3% en peso de dióxido de carbono incorporado y un índice de OH de 60,8 mg de KOH/g y 106,56 g de un poliéter de óxido de polipropileno a base de 1,2-diaminoetano con un índice de OH de 60 mg KOH/g se coloca en un matraz de cuatro bocas de 1 litro y se agita durante 1 hora a 120 °C bajo un vacío de 20 mbar. Luego se enfría a 70 °C. La mezcla de polioli obtenida se dosifica en un lapso de aproximadamente 30 minutos a una mezcla de 200,32 g de un poliisocianato a base de diisocianato de difenilmetano (MDI) con un contenido de NCO del 31,5% en peso, un contenido de 2,2'-MDI del 2,3%, un contenido de 2,4'-MDI del 12,6% y un contenido de 4,4'-MDI del 42,4%, y una viscosidad de 90 mPas a 25 °C y 85,96 g de un poliisocianato a base de MDI con un contenido de NCO del 32,5% en peso, un contenido de 2,4'-MDI del 32,2%, un contenido de 4,4'-MDI del 49,9% y un contenido de 2,2'-MDI del 7,3% y una viscosidad de 21 mPas (25 °C). Luego, usando una reacción exotérmica posiblemente producida, se calienta hasta 80 °C. Se agita a 80 °C hasta que el contenido de isocianato es constante. Posteriormente, se añaden 0,3 g de cloruro de isoftaloilo en 0,3 g de un poliisocianato a base de MDI con un contenido de NCO del 33,5%, un contenido de 2,4'-MDI del 60,0%, un contenido de 4,4'-MDI del 38,5% y un contenido de 2,2'-MDI del 0,8% y una viscosidad de 12 mPas (25 °C). El resultado es una mezcla de poliisocianato de color parduzco que tiene un contenido de NCO del 16,2% en peso, una viscosidad de 7290 mPas (23 °C) y una funcionalidad de isocianato promedio de aproximadamente 2,8.

Ejemplo 2

Se disponen 238 g de un polietercarbonatodiol a base de óxido de propileno, dióxido de carbono y 1,8-octanodiol con un contenido del 24,3% en peso de dióxido de carbono incorporado y un índice de OH de 60,8 mg de KOH/g en un matraz de cuatro bocas de 1 litro y se agita durante 1 hora a 120 °C bajo un vacío de 20 mbar. Luego se enfría a 70 °C. El polioli obtenido se dosifica en un lapso de aproximadamente 30 minutos a 262 g de un poliisocianato a base de MDI con un contenido de NCO del 33,5%, un contenido de 2,4'-MDI del 60,0%, un contenido de 4,4'-MDI del 38,5% y un contenido de 2,2'-MDI del 0,8% y una viscosidad de 12 mPas (25 °C). Luego, usando una reacción exotérmica posiblemente producida, se calienta hasta 80 °C. Se agita a 80 °C hasta que el contenido de isocianato es constante. El resultado es una mezcla de poliisocianato de color parduzco con un contenido de NCO del 15,4% en peso, una viscosidad de 980 mPas (23 °C) y una funcionalidad de isocianato promedio de aproximadamente 2,0.

Ejemplo 3: (comparación)

Una mezcla de 107,25 g de un polieterdiol a base de óxido de propileno con un índice de OH de 56 mg de KOH/g y 107,25 g de un poliéter de óxido de polipropileno a base de 1,2-diaminoetano con un índice de OH de 60 mg de KOH/g se coloca en un matraz de cuatro bocas de 1 litro y se agita durante 1 hora a 120 °C bajo un vacío de 20 mbar. Luego se enfría a 70 °C. La mezcla de polioli resultante se dosifica en un lapso de aproximadamente 30 minutos a una mezcla de 199,38 g de un poliisocianato a base de diisocianato de difenilmetano (MDI) con un contenido de NCO del 31,5% en peso, un contenido de 2,2'-MDI del 2,3%, un contenido de 2,4'-MDI del 12,6% y un contenido de 4,4'-MDI del 42,4%, y una viscosidad de 90 mPas a 25 °C y 85,54 g de un poliisocianato a base de MDI con un contenido de NCO del 32,5% en peso, un contenido de 2,4'-MDI del 32,2%, un contenido de 4,4'-MDI del 49,9% y un contenido de 2,2'-MDI del 7,3% y una viscosidad de 21 mPas (25 °C). Luego, usando una reacción exotérmica posiblemente producida, se calienta hasta 80 °C. Se agita a 80 °C hasta que el contenido de isocianato es constante. Posteriormente, se añaden 0,29 g de cloruro de isoftaloilo en 0,29 g de un poliisocianato a base de MDI con un contenido de NCO del 33,5%, un contenido de 2,4'-MDI del 60,0%, un contenido de 4,4'-MDI del 38,5% y un contenido de 2,2'-MDI del 0,8% y una viscosidad de 12 mPas (25 °C). El resultado es una mezcla de poliisocianato de color parduzco con un contenido de NCO del 16,2% en peso, una viscosidad de 7320 mPas (23

°C) y una funcionalidad de isocianato promedio de aproximadamente 2,8.

Ejemplo 4: (comparación)

Se disponen 240 g de un polieterdiol a base de óxido de propileno con un índice de OH de 56 mg de KOH/g en un matraz de cuatro bocas de 1 litro y se agita durante 1 hora a 120 °C bajo un vacío de 20 mbar. Luego se enfría a 70 °C. El polioli obtenido se dosifica en un lapso de aproximadamente 30 minutos a 260 g de un poliisocianato a base de MDI con un contenido de NCO del 33,5%, un contenido de 2,4'-MDI del 60,0%, un contenido de 4,4'-MDI del 38,5% y un contenido de 2,2'-MDI del 0,8% y una viscosidad de 12 mPas (25 °C). Luego, usando una reacción exotérmica posiblemente producida, se calienta hasta 80 °C. Se agita a 80 °C hasta que el contenido de isocianato es constante. El resultado es una mezcla de poliisocianato de color parduzco con un contenido de NCO del 15,5% en peso, una viscosidad de 965 mPas (23 °C) y una funcionalidad de isocianato promedio de aproximadamente 2,0.

Pruebas de aplicación:

1. Prueba de la reactividad como adhesivo reactivo

Como comparación de la reactividad, se midieron el tiempo de formación de película (FBZ, dry-hard time) y los tiempos de secado de la película (FTZ, set-to-touch time) según la norma ASTM D 5895 en el registrador de secado lineal y la viscosidad a 25 °C (viscosímetro rotativo con cilindros coaxiales, norma DIN 53019). Además, se midió la estabilidad de almacenamiento a 70 °C se midió en términos de aumento de la viscosidad con el tiempo. Se dice que la mezcla de poliisocianato es estable al almacenamiento cuando la viscosidad es menos del doble en un lapso 14 días de almacenamiento a 70 °C.

N.º de ejemplo	Viscosidad [mPas] a 23 °C	FBZ [min]	FTZ [min]	Estable en almacenamiento en un lapso de 14 d a 70 °C
1	7290	47	78	sí
3 (Comparación)	7320	65	105	sí

La mezcla de poliisocianato de acuerdo con la invención de acuerdo con el Ejemplo 1 tiene una viscosidad y estabilidad de almacenamiento comparables con el Ejemplo 3 (Comparación). Sin embargo, la reactividad de la mezcla de poliisocianato de acuerdo con la invención de acuerdo con el Ejemplo 1, que se refleja en tiempos cortos de formación de película cortos y de secado de la película, es significativamente mayor que la reactividad del ejemplo comparativo.

2. Pruebas como agente de recubrimiento

En cada caso, 100 g de prepolímero de los Ejemplos 2 y 4 se combinaron a temperatura ambiente con una mezcla de 63,5 g de Jeffamine® SD 2001 (Huntsman, EE. UU.) y 23,5 g de Ethacure® 100 (DETDA, Albemarle, EE. UU.) (NCO/NH = 1.1: 1.0). Con una cuchilla rascadora de 150 µm, las películas correspondientes se aplicaron luego a una placa de vidrio. Las propiedades de los recubrimientos se resumen en la Tabla 2.

Ejemplo de prepolímero	2	4 (Comparación)
Película sin adhesivo después de [min]	3	4
Dureza Shore D: DIN 53505		
después de 1 d	48	46
después de 2 d	53	50
después de 7 d	55	52
Alargamiento de rotura norma ISO EN 527 [%]	418	420
Resistencia a la tracción norma ISO EN 527 [MPa]	18,9	18,5

El poliisocianato 2 a base de un polioli de polietercarbonato de acuerdo con la invención, en combinación con poliaminas, proporciona un recubrimiento que se seca muy rápidamente, tiene alta dureza, buen alargamiento de rotura y alta resistencia a la tracción. El poliisocianato 4 no de acuerdo con la invención a base de un poliéter libre de grupos carbonato proporciona en combinación con poliaminas un recubrimiento que también tiene un buenos

alargamiento de rotura y resistencia a la tracción comparables, sin embargo, el tiempo de secado hasta la película libre de pegajosidad es más largo y la dureza de la película es menor que en el caso del poliisocianato del Ejemplo 2 de acuerdo con la invención.

REIVINDICACIONES

1. Recubrimientos, adhesivos o selladores de curado de dos componentes obtenibles por reacción de
 - (i) prepolímeros de poliisocianato que contienen polioles de polietercarbonato como componente estructural con
 - (ii) al menos un componente seleccionado del grupo de polioles y poliaminas.
- 5 2. Recubrimientos, adhesivos o selladores de curado de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque** los polioles de polietercarbonato se pueden obtener mediante la adición de dióxido de carbono y óxidos de alquileo a sustancias de partida con funcionalidad H usando catalizadores de cianuro multimetálico (catalizadores DMC).
- 10 3. Recubrimientos, adhesivos o selladores de curado de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque** los prepolímeros de poliisocianato que contienen polioles de polietercarbonato contienen como componente estructural exclusivamente isocianatos aromáticos.
4. Recubrimientos, adhesivos o selladores de curado de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque** los prepolímeros de poliisocianato que contienen polioles de polietercarbonato contienen como componente estructural exclusivamente isocianatos alifáticos.
- 15 5. Recubrimientos, adhesivos o selladores de curado de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque** los prepolímeros de poliisocianato que contienen polioles de polietercarbonato contienen como componente estructural exclusivamente isocianatos cicloalifáticos.
6. Recubrimientos, adhesivos o selladores de curado de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque** los prepolímeros de poliisocianato que contienen polioles de polietercarbonato contienen como componente estructural mezclas de isocianatos aromáticos y alifáticos.
- 20 7. Recubrimientos, adhesivos o selladores de curado de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque** los prepolímeros de poliisocianato que contienen polioles de polietercarbonato contienen como componente estructural mezclas de isocianatos aromáticos y cicloalifáticos.
8. Recubrimientos, adhesivos o selladores de curado de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque** los prepolímeros de poliisocianato que contienen polioles de polietercarbonato contienen como componente estructural mezclas de isocianatos alifáticos y cicloalifáticos.
- 25 9. Recubrimientos, adhesivos o selladores de curado de dos componentes de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizados porque** los prepolímeros de poliisocianato que contienen polioles de polietercarbonato presentan como componente estructural contenidos de isocianato del 3 al 30 % en peso y
- 30 funcionalidades de isocianato de ≥ 2 .
10. Recubrimientos, adhesivos o selladores de curado de dos componentes de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizados porque** los prepolímeros de poliisocianato que contienen polioles de polietercarbonato presentan como componente estructural contenidos de isocianato del 5 al 25 % en peso y funcionalidades de isocianato ≥ 2 .
- 35 11. Recubrimientos, adhesivos o selladores de curado de dos componentes según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizados porque** como componente (ii) se usan polioles de poliacrilato o ésteres de ácido aspártico.
12. Uso de prepolímeros de poliisocianato que contienen polioles de polietercarbonato como componente estructural en agentes de recubrimiento, pinturas, en adhesivos o en selladores.
- 40 13. Uso de prepolímeros de poliisocianato que contienen polioles de polietercarbonato como componente estructural para su uso como recubrimiento, adhesivo o sellador de curado por humedad de un componente.