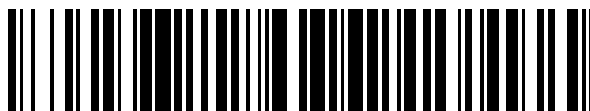


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 792 903**

51 Int. Cl.:

C08G 18/72	(2006.01)
C08G 18/73	(2006.01)
C08G 18/75	(2006.01)
C08G 18/78	(2006.01)
C08G 18/79	(2006.01)
C08G 18/02	(2006.01)
C08G 18/09	(2006.01)
C08G 18/22	(2006.01)
C08G 18/32	(2006.01)
C07D 251/34	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.04.2016 PCT/EP2016/058902**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.10.2016 WO16170058**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2016 E 16718648 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020 EP 3286241**

54 Título: **Procedimiento de producción de plásticos de poliisocianurato**

30 Prioridad:

21.04.2015 EP 15164519

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

12.11.2020

73 Titular/es:

**COVESTRO INTELLECTUAL PROPERTY GMBH & CO. KG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**MATNER, MATHIAS;
ACHTEN, DIRK;
LAAS, HANS-JOSEF;
HOCKE, HEIKO y
MAGER, DIETER**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 792 903 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

Procedimiento de producción de plásticos de poliisocianurato

La invención se refiere a plásticos de poliisocianurato, a un procedimiento de producción de plásticos de poliisocianurato de la invención, y al uso de los mismos para producir revestimientos, películas, productos semiacabados o piezas moldeadas.

Los polímeros que tienen estructura de poliisocianurato son conocidos por su alta estabilidad térmica y a la llama. Las espumas que contienen poliisocianurato a base de 4,4'-diisocianato de difenilmetano aromático (MDI) y polieterpolioles y poliepóxidos están muy extendidos, particularmente como materiales aislantes de alto rendimiento, por ejemplo, debido a su baja conductividad térmica. Véase CE Schildknecht y I. Skeist, *Polymerization Processes*, pág. 665-667, Wiley, Nueva York (1977). Sin embargo, las espumas que contienen MDI-poliisocianurato, como se sabe generalmente de los poliuretanos aromáticos, tienen poca estabilidad a la luz y una grave tendencia al amarilleo.

Por lo tanto, no ha habido falta de intentos de sintetizar plásticos de poliisocianurato basados en isocianatos alifáticos resistentes a la luz.

Por ejemplo, *European Polymer Journal*, vol. 16, 147-148 (1980) describe la trimerización catalítica de 1,6-diisocianatohexano monomérico (HDI) a 40 °C para dar un plástico claro y transparente de poliisocianurato libre de grupos isocianato. Para ello, sin embargo, se requiere un 15 % en peso de dimetóxido de dibutylestano como catalizador de trimerización, y esto tiene un grave impacto negativo sobre la estabilidad térmica y la estabilidad del color de los productos. *European Polymer Journal*, Vol. 16, 831-833 (1980) describe la trimerización completa de HDI monomérico para dar un poliisocianurato a una temperatura de 140 °C usando un 6 % en peso de óxido de tributylestano como catalizador.

La tesis de Theo Flipsen: "Diseño, síntesis y propiedades de nuevos materiales basados en polímeros densamente reticulados para aplicaciones de amplificador y fibra óptica polimérica" Rijksuniversiteit Groningen, 2000 describe la trimerización de HDI monomérico con un complejo de neodimio/éter corona como catalizador. El poliisocianurato obtenido, del que se dice que tiene buenas propiedades ópticas, térmicas y mecánicas, fue estudiado en el contexto de la tesis por su idoneidad para aplicaciones ópticas, especialmente como fibras ópticas poliméricas. Flipsen ofrece una descripción detallada de los requisitos previos para poliisocianuratos claros no amarillentos. En el presente documento debe hacerse mención explícita a la evitación de impurezas, agua, dímeros, alta concentración de catalizador y altas temperaturas al comienzo de la reacción. Las reacciones secundarias problemáticas son la reacción con agua para dar ureas, y con uretdionas para dar carbodiimidias con formación de ampollas. De acuerdo con Flipsen, los poliisocianuratos de alta transparencia con una T_g de 140 °C se obtienen solo en condiciones ideales con un catalizador soluble de neodimio/éter corona y una reacción previa a temperatura ambiente o 60 °C, o a temperatura ambiente y reacción posterior a temperaturas de hasta 140 °C durante un largo periodo de más de 24 h. Una desventaja del procedimiento descrito es que es un procedimiento de varias etapas que lleva mucho tiempo, con un régimen de reacción complicado, cuya conversión a gran escala es problemática.

El tema de Moritsugu, M., Sudo A. y Endo, T., *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* 2013, 51, 2631-2637, es la polimerización de HDI y MDI monoméricos con sulfonato de Na-paratolilo en diversas proporciones en solución de DMI a 150 °C. Ante todo, se obtienen productos claros e incoloros que, después de la reacción, deben pulverizarse y purificarse mediante extracción Soxhlet de disolventes y constituyentes sin reaccionar. En el caso de HDI puro, se obtiene una conversión del 94 % tras la extracción de un 6 % de fracciones solubles. El poliisocianurato tiene una T_g de 115 °C. La trimerización se lleva a cabo en cantidades de aprox. 1 g en el matraz de 25 ml. El procedimiento así descrito es técnicamente problemático debido al procedimiento de múltiples etapas y la alta fracción de componentes extraíbles.

La producción de poliisocianuratos se describe en la técnica anterior principalmente a partir de diisocianatos monoméricos líquidos (por ejemplo, estearil diisocianato, dodecil diisocianato, decil diisocianato, nonil diisocianato, octil diisocianato, HDI, BDI, PDI, IPDI, H12MDI, TDI, MDI, NDI, NBDI), de naturaleza alifática y aromática. La tonalidad térmica de la reacción de trimerización a poliisocianuratos es tan alta (-75 kJ/mol NCO) que una reacción a partir de diisocianatos monoméricos, particularmente en el caso de diisocianatos monoméricos con alto contenido de isocianato (por ejemplo, BDI, PDI, HDI, TIN), por lo general, no se puede llevar a cabo a escala industrial y en condiciones adiabáticas, ya que generalmente surgen en el interior de los cuerpos de volumen durante los procedimientos de polimerización fuertemente exotérmicos, pero solo en pequeñas cantidades cuantitativas bajo un estricto control de temperatura.

"Condiciones adiabáticas" significa en el presente documento, en particular, que no es posible una disipación completa del calor de reacción liberado durante la reacción exotérmica al área circundante. Por tanto, por lo general, no se pueden obtener condiciones homogéneas en cuerpos en volumen y prevalecen las condiciones adiabáticas, particularmente en el interior de los cuerpos en volumen que pueden conducir, en el caso de una reacción exotérmica, a un aumento considerable de la temperatura local. Estos puntos calientes locales son extremadamente críticos si se trata de producir productos funcionalmente homogéneos.

Otro problema es que los diisocianatos monoméricos aromáticos y muchos diisocianatos monoméricos arilaromáticos o alicíclicos pueden homogeneizarse y co-trimerizarse solo a bajas conversiones. A menudo, se deben añadir reactivos

plastificantes o codisolventes. De otro modo, la reacción se congela a altos contenidos residuales de isocianato y, por lo general, se obtienen productos opacos y decolorados. El uso de reactivos plastificantes y codisolventes es nuevamente desventajoso, ya que estos conducen a elementos estructurales menos química y térmicamente inertes, tales como alofanatos, urea, uretanos, tiouretanos y oxazolidinonas, poliésteres, poliéteres y, a altas temperaturas, a uretdionas con posterior carbodiimidación y retirada de dióxido de carbono, y a isocianatos asimétricos. Por lo tanto, no es posible la producción de poliisocianuratos que tengan estructuras isocianuradas exclusivamente como elemento estructural.

El control de la temperatura durante la producción de poliisocianuratos altamente reaccionados es de enorme importancia ya que, debido al alto contenido de isocianato de los materiales de partida monoméricos en condiciones adiabáticas, como suele prevalecer durante las trimerizaciones en cuerpos en volumen, a causa de la reacción exotérmica, pueden surgir temperaturas de más de 300 °C que pueden conducir a la descomposición directa de los productos e incluso a la evaporación *in situ* de los diisocianatos monoméricos. Además de las desventajas de higiene laboral debido a la liberación de diisocianatos monoméricos tóxicos o productos de descomposición, la formación de ampollas es muy problemática en el presente documento.

Por consiguiente, los poliisocianuratos hasta ahora solo han encontrado aplicaciones prácticas como agentes de reticulación en la química de la pintura, cuya producción implica detener la reacción de trimerización a bajas conversiones y eliminar el exceso de diisocianato monomérico sin reaccionar. Por tanto, los documentos DE 31 00 263; GB 952 931, GB 966 338; US 3211703, US 3330828 prevén llevar a cabo la reacción ya sea en dilución o solo hasta valores de conversión bajos con un control de temperatura muy preciso durante la producción de agentes de reticulación basados en isocianuratos a partir de diisocianatos monoméricos alifáticos y aromáticos alifáticos y aromáticos mixtos. En el presente documento no se forman deliberadamente plásticos de poliisocianurato reticulados, sino solo productos solubles, oligoméricos, de baja viscosidad.

Una característica común de los procedimientos antes mencionados es que la trimerización se inicia a bajas temperaturas. Las temperaturas de trimerización más altas, particularmente al comienzo de la trimerización, pueden controlarse solo con dificultad si se parte de diisocianatos monoméricos, y conducen a reacciones secundarias considerables en forma de uretdionas, carbodiimidadas, y también a ampollas y decoloración.

Otra característica común de los procedimientos descritos es que no son adecuados para obtener poliisocianuratos altamente convertidos con un bajo contenido residual de grupos isocianato libres en procedimientos industriales eficientes, especialmente aquellos que están en gran parte libres de monómeros extraíbles. Tampoco es posible de esta manera, por los procedimientos conocidos de la técnica anterior, efectuar la trimerización a temperaturas elevadas en recipientes de reacción abiertos sin arriesgar una liberación significativa de diisocianatos monoméricos al medio ambiente.

El documento WO 2015/166983 desvela el uso de polímeros de isocianurato para encapsular LED. El uso de carboxilatos y alcóxidos de metales alcalinos, metales alcalinotérreos o circonio, en combinación con agentes complejantes tales como éteres corona o polietilenglicoles o polipropilenglicoles, y compuestos orgánicos de estaño no se desvela. Además, no existe una divulgación particular para el revestimiento de sustratos específicos.

La patente de Estados Unidos 6.133.397 desvela revestimientos hechos trimerizando poliisocianatos oligoméricos. Sin embargo, las temperaturas de curado desveladas son significativamente superiores a la temperatura ambiente.

El objeto de la invención era, por lo tanto, desarrollar un procedimiento industrial eficiente de producción de poliisocianuratos altamente convertidos, especialmente aquellos que están en gran parte libres de constituyentes monoméricos extraíbles y altamente volátiles.

Sorprendentemente, se ha descubierto que los poliisocianatos oligoméricos líquidos de alta funcionalidad, que se conocen como materias primas reticulantes en la química de la pintura, pueden trimerizarse de forma rápida y eficiente, incluso en condiciones adiabáticas, para dar poliisocianuratos altamente convertidos con excelentes propiedades térmicas, ópticas y mecánicas.

En comparación con los procedimientos conocidos de la técnica anterior de producción de poliisocianuratos basados en diisocianatos monoméricos, con el procedimiento de la invención es posible reducir considerablemente el impacto sobre el medio ambiente con isocianatos volátiles, incluso en el caso de reacción en recipientes abiertos y sobre superficies incluso a altas temperaturas de reacción. La razón de esto es especialmente porque no se usan diisocianatos monoméricos. Incluso en el punto de gel, el procedimiento de la invención da lugar a productos homogéneos con una concentración considerablemente menor de constituyentes que contienen isocianato extraíbles. Se entiende que el punto de gel significa la unión en la que la densidad de reticulación en la mezcla de reacción está tan avanzada que la viscosidad de la mezcla de reacción aumenta bruscamente y la mezcla de reacción se gelifica, es decir, ya no se deforma ni fluye significativamente. Los procedimientos descritos en la técnica anterior alcanzan el punto de gel solo a conversiones de isocianato mucho más altas, muy superiores al 50 %, dado que una densidad de reticulación suficiente para la gelificación, procedente de diisocianatos monoméricos que tienen funcionalidades de isocianato inferiores o iguales a dos, es decir, menos o igual a dos grupos isocianato por molécula, se logra estadísticamente solo con conversiones de isocianato más altas. Por el contrario, el uso de poliisocianatos

oligoméricos con funcionalidades de isocianato mayores de dos, es decir, más de dos grupos isocianato por molécula, estadísticamente da como resultado una alta densidad de reticulación en una etapa mucho más temprana, lo que significa que la gelificación de la mezcla de reacción se logra con conversiones más bajas y, por lo tanto, mucho antes. Además, los procedimientos descritos en la técnica anterior, incluso bastante después del punto de gel, todavía tienen constituyentes extraíbles que contienen isocianato.

5

Como una desviación de los procedimientos descritos en la técnica anterior, la trimerización de conformidad con el procedimiento de la invención también se puede llevar a cabo a altas temperaturas de más de 80 °C. Con tiempos de reacción relativamente cortos por debajo de 12 h, es posible mediante el procedimiento de la invención obtener productos libres de ampollas y transparentes con baja decoloración.

10 De forma particularmente ventajosa, la trimerización puede llevarse a cabo a temperaturas superiores al punto de transición vítrea de los productos deseados.

Mediante el procedimiento de la invención es posible obtener plásticos de poliisocianurato que difieren físicamente, por ejemplo en la temperatura de transición vítrea, de los productos basados en diisocianatos monoméricos descritos en la técnica anterior. Sin desear quedar ligados a teoría alguna, esto probablemente se base en diferencias estructurales en la naturaleza y densidad de la reticulación en el plástico de poliisocianurato obtenido, que es atribuible al uso de poliisocianatos oligoméricos y al régimen de reacción particular.

15

La invención proporciona así un procedimiento de producción de plásticos de poliisocianurato, en el que este comprende las siguientes etapas:

20

a) proporcionar una composición de poliisocianato A) que contiene poliisocianatos oligoméricos y tiene un contenido de poliisocianatos monoméricos, de no más del 20 % en peso, donde el contenido de la estructura de isocianurato en la composición de poliisocianato A) es al menos 50 % en moles, basado en la suma total de las estructuras oligoméricas del grupo que consiste en estructuras de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y oxadiazintriona que están presentes en la composición de poliisocianato A);

b) trimerizar catalíticamente la composición de poliisocianato A), donde

25

(i) la trimerización catalítica se lleva a cabo a temperaturas ambiente de al menos 80 °C;
 (ii) la trimerización catalítica se lleva a cabo en menos de 12 horas al menos hasta un grado de conversión en el que no más del 20 % de los grupos de isocianatos originalmente presentes en la composición de poliisocianato A) estén todavía presentes.

30

La invención proporciona además los plásticos de poliisocianurato que se pueden obtener mediante el procedimiento, y el uso de los mismos para producir revestimientos, películas, productos semiacabados, piezas moldeadas. Además, la invención también proporciona revestimientos, películas, productos semiacabados y piezas moldeadas que contienen un plástico de poliisocianurato obtenible por el procedimiento.

35

La invención, tal como se describe con más detalle más adelante, se basa en la sorprendente observación de que, mediante la trimerización catalítica de las composiciones de poliisocianato oligomérico A) de bajo monómero, con al menos un 50 % en moles de contenido de estructura de isocianurato basado en la suma total de las presentes estructuras oligoméricas del grupo que consiste en estructuras de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y oxadiazintriona en la composición de poliisocianato A), a temperaturas ambiente de más de 80 °C y con tiempos de reacción cortos de menos de 12 h, es posible obtener nuevos tipos de plásticos de poliisocianurato que tienen muchas propiedades ventajosas y, en particular, exhiben una contracción de volumen comparativamente pequeña durante el procedimiento de curado.

40

El uso de composiciones de poliisocianato oligomérico de bajo monómero en lugar de diisocianatos monoméricos como materiales de partida para producir plásticos de poliisocianurato, además, tiene la ventaja de que, debido a los bajos contenidos de isocianato de los materiales oligoméricos de partida, se debe disipar un calor de reacción considerablemente menor durante el curado, que en particular permite una reacción de trimerización rápida con tiempos de reacción cortos de menos de 12 h y a altas temperaturas superiores a 80 °C. Además, el uso de composiciones de poliisocianato de bajo monómero que contienen poliisocianatos oligoméricos como reactivos oligoméricos para la reacción de trimerización también conduce a una nueva estructura de reticulación en el plástico de poliisocianurato obtenible, que lo distingue estructuralmente de los materiales conocidos de la técnica anterior.

45

Un "plástico de poliisocianurato", como se usa en el presente documento, es un polímero que contiene poliisocianurato. También puede consistir predominantemente o completamente en un poliisocianurato. Las combinaciones de poliisocianuratos y otros plásticos también están cubiertas por la expresión "plástico de poliisocianurato" como se usa en el presente documento.

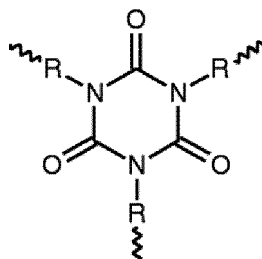
50

Cuando se hace referencia en el presente documento a "plástico", esto significa un producto que es muy estable dimensionalmente a temperatura ambiente, a diferencia de, por ejemplo, geles o líquidos. El término "plástico", como se usa en el presente documento, incluye todas las clases habituales de plástico, es decir, en particular incluyendo termoestables, termoplásticos y elastómeros.

55

Un "poliisocianurato", como se usa en el presente documento, es cualquier molécula, preferentemente un polímero, que tiene una pluralidad de unidades estructurales de isocianurato, por ejemplo al menos diez unidades estructurales de isocianurato. Una molécula que tiene una sola unidad estructural de isocianurato puede denominarse "isocianurato".

- 5 La unidad estructural característica del isocianurato cíclico se muestra en la siguiente fórmula estructural:



- 10 Los isocianuratos y poliisocianuratos se pueden obtener por ciclotrimerización de poliisocianatos. La ciclotrimerización operada convencionalmente que procede de diisocianatos monoméricos es, como se ha descrito anteriormente, una reacción fuertemente exotérmica. Esto puede restringir considerablemente las opciones de uso y los niveles de trimerización que aún se pueden lograr industrial y eficientemente.

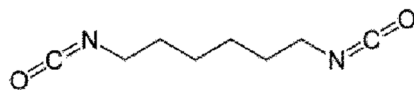
- 15 El término "poliisocianato", como se usa en el presente documento, es un término colectivo para compuestos que contienen dos o más grupos isocianato en la molécula (el experto en la materia entiende que esto significa grupos isocianato libres de la estructura general -N=C=O). Los representantes más simples e importantes de estos poliisocianatos son los diisocianatos. Estos tienen la estructura general O=C=NRN=C=O , donde R, por lo general, representa radicales alifáticos, alicíclicos y/o aromáticos.

Debido a la polifuncionalidad (≥ 2 grupos isocianato), es posible usar poliisocianatos para preparar una multitud de polímeros (por ejemplo, poliuretanos, poliureas y poliisocianuratos) y compuestos de bajo peso molecular (por ejemplo, aquellos que tienen estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona).

- 20 Cuando se hace referencia general en el presente documento a "poliisocianatos", esto significa poliisocianatos monoméricos y/u oligoméricos por igual. Para comprender muchos aspectos de la invención, sin embargo, es importante distinguir entre diisocianatos monoméricos y poliisocianatos oligoméricos. Cuando se hace referencia en el presente documento a "poliisocianatos oligoméricos", esto significa poliisocianatos formados a partir de al menos dos moléculas de diisocianato, es decir, compuestos que constituyen o contienen un producto de reacción formado a partir de al menos dos moléculas de diisocianato.

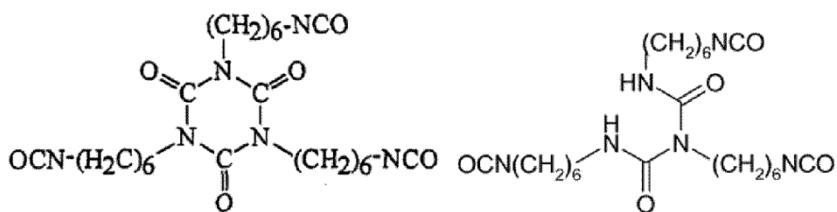
- 25 La preparación de poliisocianatos oligoméricos a partir de diisocianatos monoméricos también se denomina, en el presente documento, modificación de diisocianatos monoméricos. Esta "modificación", como se usa en el presente documento, significa la reacción de los diisocianatos monoméricos para dar poliisocianatos oligoméricos que tienen estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona.

- 30 Por ejemplo, el diisocianato de hexametileno (HDI) es un "diisocianato monomérico", ya que contiene dos grupos isocianato y no es un producto de reacción de al menos dos moléculas de poliisocianato.



HDI

- 35 Los productos de reacción que se forman a partir de al menos dos moléculas de HDI y todavía tienen al menos dos grupos isocianato, por el contrario, son "poliisocianatos oligoméricos" dentro del contexto de la invención. Los representantes de tales "poliisocianatos oligoméricos" son, procedente de HDI monomérico, por ejemplo, isocianurato de HDI y biuret de HDI, cada uno de los cuales está formado por tres unidades monoméricas de HDI.



isocianurato de HDI

biuret de HDI

(fórmulas estructurales idealizadas)

La "composición de poliisocianato A)", en el contexto de la invención, se refiere al componente isocianato en la mezcla de reacción inicial. En otras palabras, esta es la suma total de todos los compuestos en la mezcla de reacción inicial que tienen grupos isocianato. La composición de poliisocianato A) se usa, pues, como reactivo en el procedimiento de la invención. Cuando se hace referencia en el presente documento a la "composición de poliisocianato A)", especialmente a "proporcionar la composición de poliisocianato A)", esto significa que la composición de poliisocianato A) existe y se usa como reactivo.

De acuerdo con la invención, la composición de poliisocianato A) utilizada en la trimerización es baja en monómeros (es decir, baja en diisocianatos monoméricos) y contiene poliisocianatos oligoméricos. En una realización de la invención, la composición de poliisocianato A) consiste completamente o en una extensión del 80 %, 85 %, 90 %, 95 %, 98 %, 99 % o 99,5 % en peso, basado en cada caso en el peso de la composición de poliisocianato A), de poliisocianatos oligoméricos. Este contenido de poliisocianatos oligoméricos está basado en la composición de poliisocianato A), lo que significa que estos no se forman, por ejemplo, como intermedio durante el procedimiento de la invención, sino que ya están presentes en la composición de poliisocianato A) utilizada como reactivo al comienzo de la reacción.

"Bajo en monómeros" y "bajo en diisocianatos monoméricos" se usan como sinónimos en el presente documento en relación con la composición de poliisocianato A). La composición de poliisocianato A) tiene una proporción de diisocianatos monoméricos en la composición de poliisocianato A) de no más del 20 % en peso, especialmente no más del 15 % en peso o no más del 10 % en peso, basado en cada caso en el peso de la composición de poliisocianato A). Preferentemente, la composición de poliisocianato A) tiene un contenido de diisocianatos monoméricos de no más del 5 % en peso, especialmente no más del 2,0 % en peso, más preferentemente no más del 1,0 % en peso, basado en cada caso en el peso de la composición de poliisocianato A). Se establecen resultados particularmente buenos cuando la composición polimérica A) está esencialmente libre de poliisocianatos monoméricos. "Esencialmente libre" significa que el contenido de poliisocianatos monoméricos no es superior al 0,5 % en peso, basado en el peso de la composición de poliisocianato A).

Es esencial para la invención que la composición de poliisocianato A) utilizada sea una composición de bajo monómero. En la práctica, esto se puede lograr especialmente usando, como composición de poliisocianato A), poliisocianatos oligoméricos cuya preparación implica, después de la reacción de modificación real, al menos una etapa adicional de procedimiento en cada caso para la retirada del exceso de diisocianatos monoméricos no convertidos. De una manera de particular relevancia práctica, esta retirada de monómero puede realizarse mediante procedimientos conocidos por sí mismos, preferentemente por destilación de película fina a alto vacío o por extracción con disolventes adecuados que son inertes hacia los grupos isocianato, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos tales como pentano, hexano, heptano, ciclopentano o ciclohexano.

En una realización preferida de la invención, la composición de poliisocianato A) de la invención se obtiene por modificación de diisocianatos monoméricos con la posterior retirada de los monómeros no convertidos.

Los procedimientos para la producción de plásticos de poliisocianurato descritos en la técnica anterior usan diisocianatos muy sustancialmente monoméricos como reactivos, lo que significa que los monómeros puros o las composiciones de poliisocianato rico en monómero se trimerizan catalíticamente. A diferencia de esto, el uso de acuerdo con la invención de una composición de poliisocianato A) de bajo monómero que ya contiene poliisocianatos oligoméricos sorprendentemente conduce a una contracción de volumen significativamente menor. La exotermicidad relativamente baja de la reacción de la invención permite además obtener plásticos de poliisocianurato con un alto nivel de conversión.

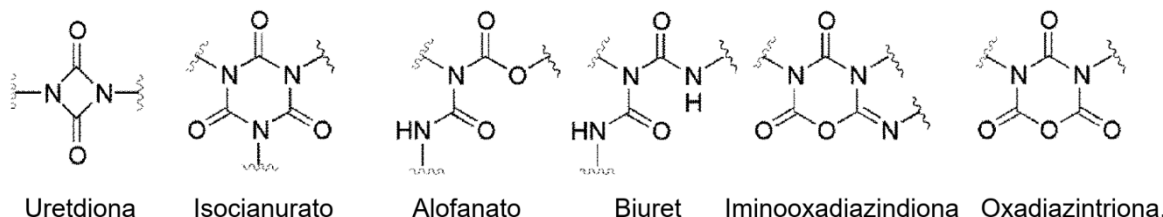
Preferentemente, no se usa diisocianato monomérico en la reacción de trimerización de la invención. En una realización particular de la invención, sin embargo, la composición de poliisocianato A) puede contener un diisocianato monomérico extra. En este contexto, "diisocianato monomérico extra" significa que difiere de los diisocianatos monoméricos que se han usado para la preparación de los poliisocianatos oligoméricos presentes en la composición de poliisocianato A). La adición de diisocianato monomérico extra puede ser ventajosa para lograr efectos técnicos especiales, por ejemplo una dureza excepcional. La composición de poliisocianato A) tiene una proporción de

diisocianato monomérico extra en la composición de poliisocianato A) de no más del 20 % en peso, especialmente no más del 15 % en peso o no más del 10 % en peso, basado en cada caso en el peso de la composición de poliisocianato A). Preferentemente, la composición de poliisocianato A) tiene un contenido de diisocianato monomérico extra de no más del 5 % en peso, preferentemente no más del 2,0 % en peso, particularmente preferentemente no más del 1,0 % en peso, en cada caso basado en el peso de la composición de poliisocianato A).

En otra realización particular del procedimiento de la invención, la composición de poliisocianato A) puede contener monoisocianatos monoméricos o isocianatos monoméricos que tienen una funcionalidad isocianato mayor de dos, es decir, que tiene más de dos grupos isocianato por molécula. Se ha encontrado que la adición de monoisocianatos monoméricos o isocianatos monoméricos que tienen una funcionalidad isocianato mayor de dos es ventajosa para influir en la densidad de red del plástico de poliisocianurato. La composición de poliisocianato A) tiene una proporción de monoisocianatos monoméricos o isocianatos monoméricos que tienen una funcionalidad isocianato mayor de dos en la composición de poliisocianatos A) de no más del 20 % en peso, especialmente no más del 15 % en peso o no más del 10 % en peso, basado en cada caso en el peso de la composición de poliisocianato A). Preferentemente, la composición de poliisocianato A) tiene un contenido de monoisocianatos monoméricos o isocianatos monoméricos que tienen una funcionalidad isocianato mayor de dos de no más del 5 % en peso, especialmente no más del 2,0 % en peso, más preferentemente no más del 1,0 % en peso, basado en cada caso en el peso de la composición de poliisocianato A). Preferentemente, no se usa monoisocianato monomérico o isocianato monomérico que tenga una funcionalidad isocianato mayor de dos en la reacción de trimerización de la invención.

La composición de poliisocianato de bajo monómero A) y los poliisocianatos oligoméricos presentes en la misma se obtienen, por lo general, modificando diisocianatos monoméricos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos simples o mezclas de tales diisocianatos monoméricos.

Los poliisocianatos oligoméricos pueden, de conformidad con la invención, tener especialmente estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminoxadiazindiona y/u oxadiazintriona. En una realización de la invención, los poliisocianatos oligoméricos tienen, al menos, uno de los siguientes tipos de estructura oligomérica o mezclas de las mismas:



Sorprendentemente, se ha encontrado que puede ser ventajoso para el régimen de reacción de la trimerización usar una composición de poliisocianato A) cuyo contenido de estructura de isocianurato sea al menos 50 % en moles, basado en la suma total de las estructuras oligoméricas del grupo que consiste en estructuras de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminoxadiazindiona y oxadiazintriona que están presentes en la composición de poliisocianato A). Especialmente comparado con las reacciones de trimerización con composiciones de poliisocianato A), cuyo contenido de estructura de isocianurato es inferior al 50 % en moles, basado en la suma total de las estructuras oligoméricas del grupo que consiste en estructuras de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminoxadiazindiona y oxadiazintriona que están presentes en la composición de poliisocianato A), las mezclas de partida de este tipo pueden convertirse a altas temperaturas por encima de 80 °C y con tiempos de reacción cortos de menos de 12 h para dar plásticos de poliisocianurato altamente convertidos.

En una realización preferida de la invención, se usa una composición polimérica A), cuyo contenido de estructura de isocianurato es al menos del 60 % en moles, preferentemente 70 % en moles, más preferentemente 80 % en moles, particularmente preferentemente 90 % en moles, en particular 95 % en moles, basado en la suma total de las estructuras oligoméricas del grupo que consiste en estructuras de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminoxadiazindiona y oxadiazintriona que están presentes en la composición de poliisocianato A).

En una realización adicional o alternativa, una composición de poliisocianato A) que, además de la estructura de isocianurato, contiene al menos un poliisocianato oligomérico adicional con estructura de uretdiona, biuret, alofanato, iminoxadiazindiona y oxadiazintriona y mezclas de los mismos, se usa en el procedimiento de la invención.

Las proporciones de estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminoxadiazindiona y/u oxadiazintriona se pueden determinar en los poliisocianatos A), por ejemplo, por espectroscopía de RMN. Es posible, en el presente documento, usar con preferencia espectroscopía de RMN de ^{13}C , preferentemente en forma de protones desacoplados, dado que las estructuras oligoméricas mencionadas dan señales características.

Independientemente de la estructura oligomérica subyacente (estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminoxadiazindiona y/u oxadiazintriona), la composición de poliisocianato oligomérico A) para su uso en el procedimiento de la invención y/o los poliisocianatos oligoméricos presentes en la misma tiene/tienen preferentemente

una funcionalidad NCO (media) de 2,0 a 5,0, preferentemente de 2,3 a 4,5.

Se establecen resultados de particular relevancia práctica cuando la composición de poliisocianato A) para su uso de conformidad con la invención tiene un contenido de grupos isocianato de 8,0 % en peso a 28,0 % en peso, preferentemente de 14,0 a 25,0 % en peso, basado en cada caso en el peso de la composición de poliisocianato A).

- 5 Se describen procedimientos de producción para los poliisocianatos oligoméricos con estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminoxadiazindiona y/u oxadiazintriona a utilizar de acuerdo con la invención en la composición de poliisocianato A), por ejemplo, en J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185 - 200, en los documentos DE-A 1 670 666, DE-A 1 954 093, DE-A 2 414 413, DE-A 2 452 532, DE-A 2 641 380, DE-A 3 700 209, DE-A 3 900 053 y DE-A 3 928 503 o en los documentos EP-A 0 336 205, EP-A 0 339 396 y EP-A 0 798 299.
- 10 En una realización alternativa de la invención, la composición de poliisocianato A) de la invención se define porque contiene poliisocianatos oligoméricos que se han obtenido a partir de diisocianatos monoméricos, independientemente de la naturaleza de la reacción de modificación utilizada, con observación de un nivel de oligomerización del 5 % al 45 %, preferentemente del 10 % al 40 %, más preferentemente del 15 % al 30 %. Por "nivel de oligomerización" se entiende en el presente documento el porcentaje de grupos isocianato originalmente presentes en la mezcla de partida que se consumen durante el procedimiento de preparación para formar estructuras de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminoxadiazindiona y/u oxadiazintriona.
- 15

- Los poliisocianatos adecuados para la preparación de la composición de poliisocianato A) para su uso en el procedimiento de la invención y los poliisocianatos oligoméricos presentes en la misma son cualquier poliisocianato deseado que se pueda obtener de diversas maneras, por ejemplo por fosgenación en fase líquida o gaseosa, o por una ruta libre de fosgeno, por ejemplo por escisión térmica de uretano. Se establecen resultados particularmente buenos cuando los poliisocianatos son diisocianatos monoméricos. Los diisocianatos monoméricos preferidos son aquellos que tienen un peso molecular en el intervalo de 140 a 400 g/mol, con grupos isocianato unidos alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente, tales como, por ejemplo, 1,4-diisocianatobutano (BDI), 1,5-diisocianatopentano (PDI), 1,6-diisocianatohexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4 o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatododecano, 1,3 y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,4-diisocianato-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,3-diisocianato-2-metilciclohexano, 1,3-diisocianato-4-metilciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona; IPDI), 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano, 2,4' y 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano (H12MDI), 1,3 y 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, bis(isocianatometil)norborno (NBDI), 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildidiciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-3,3',5,5'-tetrametildidiciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-1,1'-bi(ciclohexilo), 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetil-1,1'-bi(ciclohexilo), 4,4'-diisocianato-2,2',5,5'-tetrametil-1,1'-bi(ciclohexilo), 1,8-diisocianato-p-mentano, 1,3-diisocianatoadamantano, 1,3-dimetil-5,7-diisocianatoadamantano, 1,3 y 1,4-bis(isocianatometil)benceno (diisocianato de xilileno; XDI), 1,3 y 1,4-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno (TMXDI) y bis(4-(1-isocianato-1-metiletil)fenil)carbonato, 2,4 y 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,4' y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), 1,5-diisocianatonafaleno, y cualquier mezcla deseada de tales diisocianatos. Se pueden encontrar adicionalmente diisocianatos que son igualmente adecuados, por ejemplo, en Justus Liebigs Annalen der Chemie, volumen 562 (1949), pág. 75-136.
- 20
- 25
- 30
- 35

- Los monoisocianatos monoméricos adecuados que pueden usarse opcionalmente en la composición de poliisocianato A) son, por ejemplo, isocianato de n-butilo, isocianato de n-amilo, isocianato de n-hexilo, isocianato de n-heptilo, isocianato de n-octilo, isocianato de undecilo, isocianato de dodecilo, isocianato de tetradecilo, isocianato de cetilo, isocianato de estearilo, isocianato de ciclopentilo, isocianato de ciclohexilo, isocianato de 3- o 4-metilciclohexilo o cualquier mezcla deseada de tales monoisocianatos. Un ejemplo de un isocianato monomérico que tiene una funcionalidad isocianato mayor de dos que se puede añadir opcionalmente a la composición de poliisocianato A) es 1,8-diisocianato de 4-isocianatometiloctano (trisocianatononano; TIN).
- 40

- 45 En una realización de la invención, la composición de poliisocianato A) contiene no más del 30 % en peso, especialmente no más del 20 % en peso, no más del 15 % en peso, no más del 10 % en peso, no más del 5 % en peso o no más del 1 % en peso, basado en cada caso en el peso de la composición de poliisocianato A), de poliisocianatos aromáticos. Como se usa en el presente documento, "poliisocianato aromático" significa un poliisocianato que tiene, al menos, un grupo isocianato unido aromáticamente.
- 50 Se entiende que los grupos isocianato unidos aromáticamente significan grupos isocianato unidos a un radical hidrocarbilo aromático.

En una realización preferida del procedimiento de la invención, se usa una composición de poliisocianato A) que tiene grupos isocianato unidos alifática y/o cicloalifáticamente exclusivamente.

- 55 Se entiende que los grupos isocianato unidos alifática y cicloalifáticamente significan grupos isocianato unidos, respectivamente, a un radical hidrocarbilo alifático y cicloalifático.

En otra realización preferida del procedimiento de la invención, se usa una composición de poliisocianato A) que consiste en o que comprende uno o más poliisocianatos oligoméricos, donde el uno o más poliisocianatos oligoméricos tiene/tienen grupos isocianato unidos alifática y/o cicloalifáticamente exclusivamente.

En una realización adicional de la invención, la composición de poliisocianato A) consiste en una extensión de al menos 70 %, 80 %, 85 %, 90 %, 95 %, 98 % o 99 % en peso, basado en cada caso en el peso de la composición de poliisocianato A), de poliisocianatos que tienen grupos isocianato unidos alifática y/o cicloalifáticamente exclusivamente. Experimentos prácticos han demostrado que se pueden lograr resultados particularmente buenos con las composiciones de poliisocianato A) en las que los poliisocianatos oligoméricos presentes en las mismas tienen grupos isocianato unidos alifática y/o cicloalifáticamente exclusivamente.

En una realización particularmente preferida del procedimiento de la invención, se usa una composición de poliisocianato A) que consiste en o comprende uno o más poliisocianatos oligoméricos, donde el uno o más poliisocianatos oligoméricos está/n basado/s en 1,4-diisocianatobutano (BDI), 1,5-diisocianatopentano (PDI), 1,6-diisocianatohexano (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI) o 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano (H12MDI) o mezclas de los mismos.

En una realización adicional de la invención, la proporción de estructuras de isocianurato en el plástico de poliisocianurato obtenido por el procedimiento de la invención es al menos 20 % en peso, basado en el peso del plástico de poliisocianurato. La proporción de estructuras de isocianurato en el plástico de poliisocianurato obtenido puede determinarse, por ejemplo, a través de RMN de ¹³C en estado sólido.

En una realización adicional de la invención, composiciones de poliisocianato A) con una viscosidad mayor que 500 mPas y menor que 500 000 mPas, preferentemente mayor que 1000 mPas y menor que 300 000 mPas, particularmente preferentemente mayor que 1000 mPas menor que 200 000 mPas, medida según DIN EN ISO 3219 a 21 °C, se usan en el procedimiento de la invención.

Los poliisocianuratos de la invención se pueden obtener por trimerización catalítica mediante el procedimiento de la invención. "Catalítico" en el presente documento significa en presencia de un catalizador B) adecuado.

Los catalizadores B) adecuados para el procedimiento de conformidad con la invención son, en principio, cualquier compuesto que acelere la trimerización de grupos isocianato a estructuras de isocianurato. Puesto que la formación de isocianurato, dependiendo del catalizador utilizado, con frecuencia va acompañada de reacciones secundarias, por ejemplo, dimerización para dar estructuras de uretdiona o trimerización para formar iminooxadiazindionas (llamadas trimeros asimétricos) y, en presencia de grupos uretano en el poliisocianato de partida, por reacciones de alofanatización, el término "trimerización" en el contexto de la presente invención también se usará como sinónimo de estas reacciones de oligomerización que transcurren adicionalmente.

En una realización particular, sin embargo, trimerización significa que, predominantemente, se catalizan ciclotrimerizaciones de al menos un 50 %, preferentemente al menos un 60 %, más preferentemente al menos un 70 % y especialmente al menos un 80 % de los grupos isocianato presentes en la composición de poliisocianato A) para dar unidades estructurales isocianurato.

Sin embargo, por lo general ocurren reacciones secundarias, especialmente aquellas que dan lugar a estructuras de uretdiona, alofanato y/o iminooxadiazindiona, e incluso pueden usarse de manera controlada para afectar ventajosamente, por ejemplo, al valor t_g del plástico de poliisocianurato obtenido.

Los catalizadores B) adecuados para el procedimiento de la invención son, por ejemplo, aminas terciarias simples, por ejemplo trietilamina, tributilamina, N,N-dimetilanilina, N-etilpiperidina o N,N'-dimetilpiperazina. Son catalizadores adecuados también las hidroxialquilaminas terciarias descritas en el documento GB 2 221 465, por ejemplo trietanolamina, N-metildietanolamina, dimetiletanolamina, N-isopropildietanolamina y 1-(2-hidroxietil)pirrolidina, o los sistemas catalíticos que se conocen por el documento GB 2 222 161 y consisten en mezclas de aminas bicíclicas terciarias, por ejemplo DBU, con alcoholes alifáticos simples de bajo peso molecular.

Igualmente adecuados como catalizadores B) de trimerización para el procedimiento de la invención son una multitud de compuestos metálicos diferentes. Son ejemplos adecuados los octoatos y naftenatos de manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc, circonio, cerio o plomo que se describen como catalizadores en el documento DE-A 3 240 613, o mezclas de los mismos con acetatos de litio, sodio, potasio, calcio o bario, las sales de sodio y potasio de ácidos alcanocarboxílicos lineales o ramificados que tienen hasta 10 átomos de carbono que se conocen por el documento DE-A 3 219 608, por ejemplo de ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido heptanoico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico y ácido undecílico, las sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de ácidos mono y policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, que tienen de 2 a 20 átomos de carbono que se conocen por el documento EP-A 0 100 129, por ejemplo benzoato de sodio o potasio, los fenóxidos de metales alcalinos conocidos por los documentos GB-A 1 391 066 y GB-A 1 386 399, por ejemplo fenóxido de sodio o potasio, los óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, hidróxidos, carbonatos, alcóxidos y fenóxidos conocidos por el documento GB 809 809, sales de metales alcalinos de compuestos enolizables y sales de metales de ácidos carboxílicos alifáticos o cicloalifáticos débiles, por ejemplo metóxido de sodio, acetato de sodio, acetato de potasio, acetoacetato de sodio, 2-etilhexanoato de plomo y naftenato de plomo, los compuestos básicos de metales alcalinos complejados con éteres corona o alcoholes poliéter conocidos por los documentos EP-A 0 056 158 y EP-A 0 056 159, por ejemplo carboxilatos de sodio o potasio complejados, la sal de pirrolidinona-potasio conocida por el documento EP-A 0 033 581, el complejo mono o polinuclear de titanio, circonio y/o hafnio conocido por la solicitud EP 13196508.9,

por ejemplo tetra-n butóxido de circonio, tetra-2-etilhexanoato de circonio y tetra-2-etilhexóxido de circonio, y compuestos de estaño del tipo descrito en European Polymer Journal, vol. 16, 147-148 (1979), por ejemplo dicloruro de dibutilestaño, dicloruro de difenilestaño, trifenilestananol, acetato de tributilestaño, óxido de tributilestaño, octoato de estaño, dibutil(dimetoxi)estannano e imidazolato de tributilestaño.

- 5 Se pueden encontrar catalizadores de trimerización adicionales adecuados para el procedimiento de la invención, por ejemplo, en J. H. Saunders y K. C. Frisch, Polyurethanes Chemistry and Technology, págs. 94 ss. (1962) y la bibliografía allí citada.

Los catalizadores B) se pueden usar en el procedimiento de la invención individualmente o en forma de cualquier mezcla deseada entre sí.

- 10 Los catalizadores B) preferidos son compuestos metálicos del tipo mencionado anteriormente, especialmente carboxilatos y alcóxidos de metales alcalinos, metales alcalinotérreos o circonio, en combinación con agentes complejantes tales como éteres corona o polietilenglicoles o polipropilenglicoles, y compuestos orgánicos de estaño del tipo mencionado.

- 15 Los catalizadores de trimerización B) particularmente preferidos son sales de sodio y potasio de ácidos carboxílicos alifáticos que tienen de 2 a 20 átomos de carbono en combinación con agentes complejantes tales como éteres corona o polietilenglicoles o polipropilenglicoles, y compuestos de estaño sustituidos alifáticamente.

Los catalizadores de trimerización B) muy particularmente preferidos para el procedimiento de la invención son acetato de potasio en combinación con agentes complejantes tales como éteres corona o polietilenglicoles o polipropilenglicoles, octoato de estaño y/u óxido de tributilestaño.

- 20 En el procedimiento de la invención, el catalizador de trimerización B) se usa generalmente en una concentración basada en la cantidad de la composición de poliisocianato A) usada de 0,0005 % a 5,0 % en peso, preferentemente de 0,0010 % a 2,0 % en peso y, más preferentemente, de 0,0015 % a 1,0 % en peso.

- 25 Los catalizadores de trimerización B) usados en el procedimiento de la invención son generalmente suficientemente solubles en la composición de poliisocianato A) en las cantidades que se requieren para iniciar la reacción de trimerización. Por lo tanto, el catalizador B) se añade preferentemente a la composición de poliisocianato A) en forma pura.

- 30 Opcionalmente, sin embargo, los catalizadores B) también se pueden usar disueltos en un disolvente orgánico adecuado para mejorar su capacidad de incorporación. El nivel de dilución de las soluciones de catalizador se puede seleccionar libremente dentro de un intervalo muy amplio. Las soluciones de catalizador catalíticamente activas son, por lo general, las de una concentración superior a aproximadamente 0,01 % en peso.

- 35 Los disolventes catalíticos adecuados son, por ejemplo, disolventes que son inertes hacia los grupos isocianato, por ejemplo hexano, tolueno, xileno, clorobenceno, acetato de etilo, acetato de butilo, dimetil éter de dietilenglicol, dimetil éter de dipropilenglicol, acetato de etilenglicol monometil o monoetil éter, acetato de etil y butiléter de dietilenglicol, acetato de monometil éter de propilenglicol, acetato de 1-metoxiprop-2-ilo, acetato de 3-metoxi-n-butilo, diacetato de propilenglicol, acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, ciclohexanona, lactonas tales como β -propiolactona, γ -butirolactona, ϵ -caprolactona y ϵ -metilcaprolactona, pero también disolventes tales como N-metilpirrolidona y N-metilcaprolactama, carbonato de 1,2-propileno, cloruro de metileno, dimetil sulfóxido, fosfato de trietilo o cualquier mezcla deseada de tales disolventes.

- 40 Si se utilizan disolventes catalíticos en el procedimiento de la invención, se da preferencia al uso de disolventes catalíticos que tengan grupos reactivos hacia isocianatos y puedan incorporarse en el plástico de poliisocianurato. Son ejemplos de tales disolventes los alcoholes simples mono o polihídricos, tales como, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, n-hexanol, 2-etil-1-hexanol, etilenglicol, propilenglicol, los butanodiolos isoméricos, 2-etil-1,3-hexanodiol o glicerol; alcoholes de éter, tales como, por ejemplo, 1-metoxi-2-propanol, 3-etil-3-hidroximetiloxetano, alcohol tetrahidrofurfurílico, monometil éter de etilenglicol, monoetil éter de etilenglicol, monobutil éter de etilenglicol, monometil éter de dietilenglicol, monoetil éter de dietilenglicol, monobutil éter de dietilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol u otros polietilenglicoles líquidos de mayor peso molecular, polipropilenglicoles, polietilen/polipropilenglicoles mixtos, y monoalquil éteres de los mismos; alcoholes de éster, tales como, por ejemplo, monoacetato de etilenglicol, monolaurato de propilenglicol, mono y diacetato de glicerol, monobutirato de glicerol o monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol; alcoholes insaturados tales como, por ejemplo, alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetil alílico o alcohol oleico; alcoholes aralifáticos tales como, por ejemplo, alcohol bencílico; amidas N-monosustituidas, tales como, por ejemplo, N-metilformamida, N-metilacetamida, cianoacetamida o 2-pirrolidinona o cualquier mezcla deseada de tales disolventes.

- 55 Los plásticos de poliisocianurato obtenibles por el procedimiento de la invención, incluso tal cuales, es decir, sin la adición de auxiliares y aditivos C) apropiados, cuentan con muy buena estabilidad a la luz. No obstante, opcionalmente es posible utilizar auxiliares y aditivos C) convencionales también en la producción de los mismos, por ejemplo cargas convencionales, estabilizadores de UV, antioxidantes, agentes de desmoldeo, eliminadores de agua, aditivos antideslizantes, desespumantes, agentes de nivelación, aditivos de reología, retardantes de llama y/o pigmentos.

Estos auxiliares y aditivos C), excluyendo cargas y retardantes de llama, están por lo general presentes en el plástico de poliisocianurato en una cantidad inferior al 10 % en peso, preferentemente inferior al 5 % en peso, más preferentemente hasta el 3 % en peso, basado en la composición de poliisocianato A). Los retardantes de llama están por lo general presentes en el plástico de poliisocianurato en cantidades de no más del 70 % en peso, preferentemente no más del 50 % en peso y, más preferentemente, no más del 30 % en peso, calculado como la cantidad total de retardantes de llama utilizados, basado en la composición de poliisocianato A).

Son cargas adecuados C_w), por ejemplo, AlOH₃, CaCO₃, pigmentos metálicos tales como TiO₂ y otras cargas convencionales conocidas. Estas cargas C_w) se utilizan preferentemente en cantidades de no más del 70 % en peso, preferentemente no más del 50 % en peso y, más preferentemente, no más del 30 % en peso, calculado como la cantidad total de cargas utilizadas, basado en la composición de poliisocianato A). Se prefieren las cargas que no disminuyen los valores de transmisión por debajo del 70 %.

Los estabilizadores de UV C_x) adecuados pueden seleccionarse preferentemente del grupo que consiste en derivados de piperidina, por ejemplo, 4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-benzoiloxi-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-1-4-piperidinil)sebacato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)suberato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)dodecanodioato; derivados de benzofenona, por ejemplo, 2,4-dihidroxi-, 2-hidroxi-4-metoxi-, 2-hidroxi-4-octoxi-, 2-hidroxi-4-dodeciloxi o 2,2'-dihidroxi-4-dodeciloxibenzofenona; derivados de benzotriazol, por ejemplo, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-metil-1-feniletil)fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-6-dodecil-4-metilfenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-metil-1-feniletil)fenol, 2-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-6-(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-6-(1-metil-1-feniletil)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol, 3-(3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxiifenilpropionato) de isoocilo, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1,1-dimetiletil)fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-metil-1-feniletil)fenol, 2-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1,1-dimetiletil)fenol; oxalanilidas, por ejemplo, 2-etil-2'-etoxi- o 4-metil-4'-metoxioxalanilida; ésteres salicílicos, por ejemplo, salicilato de fenilo, salicilato de 4-*terc*-butilfenilo, salicilato de 4-*terc*-oxilfenilo; derivados de éster cinámico, por ejemplo, metil α-ciano-β-metil-4-metoxicinamato, butil α-ciano-β-metil-4-metoxicinamato, etil α-ciano-β-fenilcinamato, isoocil α-ciano-β-fenilcinamato; y derivados del éster malónico, tales como 4-metoxibencilidenmalonato de dimetilo, 4-metoxibencilidenmalonato de dietilo, 4-butoxibencilidenmalonato de dimetilo. Estos estabilizadores de luz preferidos pueden usarse individualmente o en cualquier combinación deseada entre sí.

Son estabilizadores de UV C_x) particularmente preferidos para los plásticos de poliisocianurato producibles de conformidad con la invención aquellos que absorben completamente la luz de longitud de onda < 400 nm. Estos incluyen, por ejemplo, los derivados de benzotriazol mencionados. Los estabilizadores de UV especialmente preferidos son 2-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-6-(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol y/o 2-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1,1-dimetiletil)fenol.

Opcionalmente, es posible añadir uno o más de los estabilizadores de UV C_x) mencionados a modo de ejemplo para la composición de poliisocianato A), preferentemente en cantidades de 0,001 % a 3,0 % en peso, más preferentemente, de 0,01 a 2 % en peso, calculado como la cantidad total de estabilizadores de UV utilizados, basado en el peso total de la composición de poliisocianato A).

Son antioxidantes C_y) adecuados, preferentemente, fenoles estéricamente impedidos, que puede seleccionarse preferentemente del grupo que consiste en 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol (ionol), tetraquis(3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritrol, 3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo, bis(3-*terc*-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato de trietilenglicol, 2,2'-tiobis(4-metil-6-*terc*-butilfenol) y bis[3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionato] de 2,2'-tiodietilo. Si se requiere, estos se pueden usar individualmente o en cualquier combinación deseada entre sí.

Estos antioxidantes C_y) se usan preferentemente en cantidades de 0,01 % a 3,0 % en peso, más preferentemente, de 0,02 a 2,0 % en peso, calculado como la cantidad total de antioxidantes utilizados, basado en la composición de poliisocianato A).

El procedimiento de la invención puede, aparte de las pequeñas cantidades de cualquier disolvente catalítico que se vaya a usar además, llevarse a cabo de manera libre de disolventes. Especialmente en el caso del uso inventivo para la producción de revestimientos o películas, el componente de poliisocianato también se puede diluir opcionalmente con disolventes orgánicos para reducir la viscosidad de procesamiento. Los disolventes adecuados para este fin son, por ejemplo, los disolventes catalíticos que son inertes hacia los grupos isocianato y que ya se han descrito anteriormente.

En el caso del uso inventivo para la producción de películas, productos semiacabados o piezas moldeadas, otros auxiliares y aditivos C) añadidos, finalmente, también pueden ser agentes de desmoldeo C_z) internos.

Estos son, preferentemente, los tensioactivos no iónicos que contienen unidades perfluoroalquilo o polisiloxano conocidos como agentes de desmoldeo, sales de alquilamonio cuaternario, tales como, por ejemplo, cloruro de trimetiletilamonio, cloruro de trimetilestearilamonio, cloruro de dimetiletilcetilamonio, cloruro de trietildodecilamonio, cloruro de trioctilmetilamonio y cloruro de dietilciclohexildodecilamonio, mono y dialquilo fosfatos ácidos que tienen de

2 a 18 átomos de carbono en el radical alquilo, tales como, por ejemplo, fosfato de etilo, fosfato de dietilo, fosfato de isopropilo, fosfato de diisopropilo, fosfato de butilo, fosfato de dibutilo, fosfato de octilo, fosfato de dioctilo, fosfato de isodecilo, fosfato de diisodecilo, fosfato de dodecilo, fosfato de didodecilo, fosfato de tridecanol, bis(tridecanol) fosfato, fosfato de estearilo, fosfato de diestearilo y cualquier mezcla deseada de tales agentes de desmoldeo.

- 5 Son agentes de desmoldeo C₂) particularmente preferidos los mono y dialquil fosfatos ácidos mencionados, lo más preferentemente aquellos que tienen de 8 a 12 átomos de carbono en el radical alquilo.

Los agentes de desmoldeo C₂) internos se utilizan en el procedimiento de la invención, si es adecuado, preferentemente en cantidades de 0,01 % a 3,0 % en peso, más preferentemente, de 0,02 a 2,0 % en peso, calculado como la cantidad total de agente de desmoldeo interno utilizado, basado en la composición de poliisocianato A).

- 10 En una realización del procedimiento de la presente invención, se añade un catalizador de trimerización B) o una mezcla de diferentes catalizadores de trimerización B) a la composición de poliisocianato A) descrita, opcionalmente en atmósfera de gas inerte, por ejemplo, nitrógeno, y opcionalmente con el uso adicional de los disolventes y auxiliares y aditivos C) mencionados anteriormente, y se mezclan homogéneamente con la ayuda de una unidad de mezclado adecuada. La adición del catalizador B) y el disolvente que se utilizará opcionalmente, así como los auxiliares y aditivos C) puede tener lugar en el presente documento en cualquier orden deseado, uno tras otro o en una mezcla, en las cantidades mencionadas anterior y generalmente a una temperatura de 0 a 100 °C, preferentemente de 15 a 80 °C, particularmente preferentemente de 20 a 60 °C. En una realización particular de la invención, la mezcla de reacción así obtenida tiene una vida útil, definida como el lapso de tiempo desde el mezclado de la composición de poliisocianato A) con el catalizador de trimerización B) hasta el punto de tiempo en el que la viscosidad de la mezcla de reacción es el doble del valor inicial, de más de 10 min a 23 °C. Esto asegura tanto cierta miscibilidad como también un procesamiento simple y seguro sin el riesgo de que una reacción se desarrolle de manera incontrolada con el desprendimiento de un calor considerable.

- La aplicación de las mezclas de reacción catalizadas así obtenidas puede realizarse por diferentes procedimientos conocidos por sí mismos de acuerdo con el uso final. Para producir películas o revestimientos, tales como, por ejemplo, pinturas, las mezclas de reacción que comprenden el catalizador B) y la composición de poliisocianato A) pueden aplicarse, por ejemplo, por pulverización, propagación, inmersión, inundación o con la ayuda de pinceles, rodillos o raquetas en una o más capas sobre cualquier sustrato deseado, tal como, por ejemplo, metal, madera, vidrio, piedra, materiales cerámicos, hormigón, plásticos rígidos y flexibles, tejidos, cuero y papel, que opcionalmente también pueden estar provistos de imprimaciones habituales antes del revestimiento.

- 30 Para la producción de cuerpos sólidos, por ejemplo, productos semiacabados o piezas moldeadas, las mezclas de reacción que comprenden el catalizador B) y la composición de poliisocianato A) pueden introducirse en moldes abiertos o cerrados, por ejemplo, por simple vertido manual, o con la ayuda de maquinaria adecuada, por ejemplo, la maquinaria de baja o alta presión que es convencional en la tecnología de poliuretano.

- Posteriormente, la reacción de trimerización puede iniciarse calentando los sustratos recubiertos o moldes llenos, siendo la temperatura de reacción óptima de 20 a 250 °C, preferentemente de 40 a 200 °C, particularmente preferentemente de 100 a 190 °C, dependiendo del catalizador seleccionado en cada caso. De forma particularmente ventajosa, la polimerización puede llevarse a cabo a temperaturas superiores al punto de transición vítrea de los productos deseados. En una realización particular de la invención, la temperatura de la mezcla de reacción alcanza más de 80 °C en el transcurso de la reacción, pero permanece por debajo de 300 °C.

- 40 Particularmente en el caso de piezas moldeadas de capas gruesas, la temperatura de reacción tiene un componente adiabático que puede conducir a picos de temperatura en la mezcla de reacción de +5 a +100 °C en comparación con la temperatura de reacción preestablecida (es decir, temperatura ambiente). Se entiende que el componente adiabático significa la entalpía de reacción que no se libera al medio ambiente por transferencia de calor, sino que conduce a un aumento de temperatura y aceleración de la reacción en la mezcla de trimerización.

- 45 Dependiendo del catalizador B) elegido y la temperatura de reacción elegida, la reacción de trimerización es muy sustancialmente completa, como se define más abajo, después de un periodo de menos de un minuto hasta varias horas. En la práctica, se ha encontrado que la reacción de trimerización a temperaturas de reacción de más de 80 °C generalmente concluye en menos de 12 h. Cuando se habla de las "temperaturas de reacción" en el presente documento, esto significa la temperatura ambiente. De acuerdo con una realización preferente de la invención, la reacción de trimerización a una temperatura de reacción superior a 80 °C concluye en menos de 5 h, particularmente preferentemente menos de 1 h, muy particularmente preferentemente menos de 30 min. El progreso de la reacción aún puede determinarse inicialmente por determinación titulométrica del contenido de NCO, pero la gelificación y solidificación de la mezcla de reacción se establece rápidamente con el avance de la conversión, lo que hace imposible los procedimientos de análisis químico en húmedo. La conversión adicional de los grupos isocianato solo se puede controlar mediante procedimientos espectroscópicos, por ejemplo por espectroscopía IR con referencia a la intensidad de la banda de isocianato a aproximadamente 2270 cm⁻¹.

Los plásticos de poliisocianurato de la invención son preferentemente poliisocianuratos con alta conversión, es decir, aquellos en los que la reacción de trimerización para dar estructuras de poliisocianurato es muy sustancialmente

completa. Una reacción de trimerización para dar estructuras de poliisocianurato puede considerarse como "muy sustancialmente completa" en el contexto de la presente invención cuando al menos 80 %, preferentemente al menos 90 % y, más preferentemente, al menos 95 % de los grupos isocianato libres originalmente presentes en la composición de poliisocianato A) han reaccionado. En otras palabras, preferentemente solo no más del 20 %, no más del 10 % y, más preferentemente, no más del 5 % de los grupos isocianato originalmente presentes en la composición de poliisocianato A) están presentes en el plástico de poliisocianurato de la invención. Esto se puede lograr llevando a cabo la trimerización catalítica en el procedimiento de la invención al menos hasta un nivel de conversión en el que solo, por ejemplo, no más del 20 % de los grupos isocianato originalmente presentes en la composición de poliisocianato A) están presentes, de tal modo que se obtiene un poliisocianurato con alta conversión. El porcentaje de grupos isocianato todavía presentes puede determinarse mediante una comparación del contenido de grupos isocianato en % en peso en la composición de poliisocianato original A) con el contenido de grupos isocianato en % en peso en el producto de reacción, por ejemplo mediante la comparación antes mencionada de la intensidad de la banda de isocianato a aproximadamente 2270 cm^{-1} mediante espectroscopía de IR.

En una realización preferida, el contenido total de compuestos que contienen isocianato extraíble en el plástico de poliisocianurato de la invención, basado en la composición de poliisocianato A) utilizada, es menos del 1 % en peso. El contenido total de compuestos que contienen isocianato extraíble puede tener lugar, de una manera particularmente relevante en la práctica, por procedimientos conocidos por sí mismos, preferentemente por extracción con disolventes adecuados que son inertes hacia los grupos isocianato, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos tales como pentano, hexano, heptano, ciclopentano, ciclohexano, tolueno o xileno, y la posterior determinación del contenido del grupo isocianato en el extracto, por ejemplo, por espectroscopía de IR.

En una realización preferida adicional, los plásticos de poliisocianurato de la invención tienen una transmitancia a una longitud de trayectoria de 4 mm mayor que 70 %, preferentemente mayor que 80 % y, más preferentemente, mayor que 90 %, determinada de conformidad con ASTM D1003. El procedimiento de la invención difiere en este sentido de los procedimientos muy exotérmicos de la técnica anterior, en los que el desprendimiento significativo del calor da como resultado la formación de espuma y decoloración, lo que reduce en gran medida la transmitancia. Además de para aplicaciones puramente estéticas, una alta transmitancia también es particularmente deseable para poder identificar mejor los defectos en piezas moldeadas y películas.

En otra realización preferida, los plásticos de poliisocianurato de la invención tienen un valor a^* determinado de conformidad con DIN 5033 en el espacio de color $L^*a^*b^*$ de menos de 15, preferentemente, menos de 10. Cada color en el espacio de color $L^*a^*b^*$ está definido por una localización de color que tiene las coordenadas cartesianas $\{L^*, a^*, b^*\}$. El eje L^* describe el brillo (luminancia) del color con valores de 0 a 100. El eje a^* describe el componente verde o rojo de un color, representando los valores negativos el verde y representando los valores positivos el rojo. El eje b^* describe el componente azul o amarillo de un color, representando los valores negativos el azul y representando los valores positivos el amarillo. Por lo tanto, los valores b^* positivos relativamente altos indican un amarilleo significativo que no se desea para muchas aplicaciones.

Con el procedimiento de la invención, es posible obtener de manera muy eficiente plásticos de poliisocianurato homogéneos, sin ampollas. Estos presentan, especialmente, una densidad superior a 1 g/cm^3 , determinada de conformidad con DIN EN ISO 1183-1.

Experimentos prácticos han demostrado que los plásticos de poliisocianurato de acuerdo con la invención tienen preferentemente una dureza, determinada de acuerdo con DIN 53505, de más de 30 Shore D, preferentemente 50 Shore D, particularmente preferentemente 60 Shore D.

Por otra parte, se ha establecido mediante experimentos prácticos que los plásticos de poliisocianurato de acuerdo con la invención tienen preferentemente una temperatura de transición vítrea, determinada mediante DSC correspondiente a DIN 61006, a una velocidad de calentamiento de 20 K/min, de más de 40 °C, preferentemente más de 50 °C, particularmente preferentemente más de 60 °C.

Las temperaturas de transición vítrea (T_g) indicadas en el presente documento puede determinarse mediante calorimetría diferencial dinámica correspondiente a DIN EN 61006, procedimiento A, utilizando un instrumento DSC calibrado con indio y plomo, y donde se llevan a cabo tres pasadas directamente consecutivas a través de un ciclo de calentamiento de -50 °C a +200 °C, a una velocidad de calentamiento de 20 K/min, con enfriamiento posterior, a una velocidad de enfriamiento de 320 K/min, y la primera curva de calentamiento se usa para determinar los valores y donde la temperatura a la altura media de una etapa de transición vítrea se determina como T_g .

Los plásticos de poliisocianurato que se pueden obtener mediante el procedimiento de la presente invención se caracterizan preferentemente por una combinación de alta transmitancia y bajos valores de b^* . Preferentemente, tienen una transmitancia de más del 70 % y un valor a^* de menos de 15. Es particularmente ventajoso que el poliisocianurato con las propiedades mencionadas anteriormente se pueda obtener en tiempos de reacción cortos. Preferentemente, el curado de dichos productos lleva menos de 30 minutos.

Los plásticos de poliisocianurato que se pueden obtener mediante el procedimiento de la invención pueden funcionalizarse ventajosamente en la superficie mediante procedimientos conocidos por los expertos en la materia.

Esto se puede realizar, por ejemplo, mediante procedimientos de revestimiento o funcionalización reactiva, en cada caso con o sin imprimación.

5 El procedimiento de la invención produce plásticos de poliisocianurato transparentes, estables al amarilleo, con decoloración de bajo nivel que, dependiendo del tipo de composición de poliisocianato A) utilizada, opcionalmente contienen estructuras oligoméricas adicionales además de las estructuras de isocianurato y se caracterizan por estabildades térmicas excepcionales.

El procedimiento de la invención lo hace posible, de manera simple, para sintetizar plásticos de poliisocianurato altamente convertidos a través de una selección adecuada de poliisocianatos de partida a altas temperaturas y con tiempos de reacción cortos.

10 A diferencia de los plásticos de poliisocianurato que se han producido a partir de diisocianatos alifáticos monoméricos, como por ejemplo HDI, los productos de proceso de acuerdo con la invención se caracterizan, por ejemplo, por una temperatura de transición vítrea (T_g) desviada. El calor de reacción comparativamente reducido liberado también permite la producción sin problemas de piezas moldeadas sólidas de gran volumen sin ampollas.

La invención se explica en detalle a continuación en el presente documento con referencia a ejemplos.

15 Ejemplos

Ejemplo 1: Comparación de polímeros de isocianurato hechos de diferentes poliisocianatos

Todos los porcentajes son basados en peso, a menos que se indique de otro modo.

La vida útil se midió después de retirar una muestra de 1 ml de la mezcla de reacción recién mezclada en un reómetro Physica MCR 51 a temperatura ambiente. La vida útil se alcanza cuando se duplica la viscosidad inicial.

20 Los contenidos de NCO se determinaron por medios titulométricos según DIN EN ISO 11909.

Todas las mediciones de viscosidad se realizaron con un reómetro Physica MCR 51 de Anton Paar Germany GmbH (DE) según DIN EN ISO 3219.

Las densidades de los poliisocianatos de partida se determinaron según DIN EN ISO 2811, y las de los plásticos de poliisocianurato curados según DIN EN ISO 1183-1.

25 La temperatura de transición vítrea T_g se determinó mediante DSC (calorimetría diferencial de barrido) con un Mettler DSC 12E (Mettler Toledo GmbH, Giessen, Alemania) de conformidad DIN EN 61006. La calibración se realizó a través de la temperatura de inicio de fusión del indio y el plomo. Se pesaron 10 mg de sustancia en cápsulas convencionales. La medición se realizó mediante tres ciclos de calentamiento de -50 °C a +200 °C a una velocidad de calentamiento de 20 K/min con enfriamiento posterior a una velocidad de enfriamiento de 320 K/min. El enfriamiento se realizó por medio de nitrógeno líquido. El gas de purga utilizado fue nitrógeno. Los valores indicados en la tabla a continuación se basan, en cada caso, en la evaluación de la 1ª curva de calentamiento, ya que en los sistemas reactivos investigados, los cambios en la muestra son posibles durante el procedimiento de medición a altas temperaturas como resultado del estrés térmico en la DSC. La temperatura de transición vítrea T_g determinada era la temperatura a la mitad de la altura de una etapa de transición vítrea.

35 Las durezas Shore se midieron según DIN 53505 con la ayuda de un equipo de ensayo de dureza Shore, Zwick 3100 (de Zwick, Alemania) a 23 °C y 50 % de humedad del aire.

40 Los contenidos (% en moles) de las estructuras de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminoxadiazindiona y/u oxadiazintriona presentes en los poliisocianatos de partida se calcularon a partir de las integrales de los espectros de RMN de ^{13}C desacoplados por protones (registrados en un instrumento Bruker DPX-400) se basan en la suma total de las estructuras de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminoxadiazindiona y/u oxadiazintriona presentes. En el caso de los poliisocianatos de HDI, los elementos estructurales individuales tienen los siguientes cambios químicos (en ppm): Uretidiona: 157,1; Isocianurato: 148,4; Alofanato: 155,7 y 153,8, Biuret: 155,5; Iminoxadiazindiona: 147,8, 144,3 y 135,3; Oxadiazintriona: 147,8 y 143,9.

45 Los espectros IR se registraron en un espectrómetro Spectrum Two FT-IR equipado con una unidad ATR de Perkin Elmer, Inc.

La transmitancia se midió con un instrumento Byk-Gardner haze-gard plus de acuerdo con ASTM D1003 en muestras de ensayo de 4 mm de espesor.

Las decoloraciones se midieron de conformidad con DIN 5033, Parte 7, en un espectrofotómetro CM-5 utilizando muestras de ensayo de 4 mm de espesor sin brillo a un ángulo de visión de 8° y con iluminación difusa.

50 Los isocianatos extraíbles se determinaron después de la trituración en trozos grande de la muestra de ensayo en partes con un volumen inferior a 0,5 cm³. Se tomaron 10 g de esta, en forma de fragmentos triturados y se extrajeron

5 con 50 ml de tolueno de calidad PA, con agitación a 23 °C en el transcurso de 24 h. El extracto se filtró y se examinó en busca de componentes extraíbles contra el tolueno utilizado para la extracción por medio de ensayos CG/EM/IE. Las cifras de concentración resultan de una detección de GC con ionización de llama (FID); Los compuestos encontrados en la CG se identificaron mediante espectroscopía de EM. El volumen de inyección fue de 0,2 microlitros, el procedimiento se realizó de conformidad con el Procedimiento 2301-0291701-04D del proveedor Currenta GmbH & Co. OHG.

Procedimiento inventivo

10 Se pesan 100 g del poliisocianato de partida en una copa de polipropileno junto con una mezcla de catalizador que consiste en 0,177 g de acetato de potasio, 0,475 g de [18]corona-6 y 3,115 g de dietilenglicol (obtenido de Sigma-Aldrich en calidades PA y utilizado tal cual se suministra), y se homogeneiza a 2750 rpm con la ayuda de un Speed-Mixer DAC 150 FVZ (de Hauschild, Alemania) durante 1 min. Se pesan 16 g del contenido de cada copa de polipropileno en un plato de aluminio de 6,3 cm de diámetro y 1 cm de profundidad que, para un mejor desmoldeo, previamente se había frotado con lecitina de soja W250 al 1 % en solución de acetato de etilo y se había secado. El plato de aluminio así lleno se calienta en una cabina de secado a 180 °C durante 15 min. Después de enfriar a 15 temperatura ambiente, la muestra de ensayo se desmoldea. Se obtienen muestras de ensayo de un espesor de aproximadamente 0,4 cm, que aumentan ligeramente de espesor hacia el borde del vaso de precipitados.

El procedimiento de la invención se emplea para la producción de plásticos de poliisocianurato de la invención y fuera de la invención.

20 Todos los poliisocianatos utilizados fueron adquiridos de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, y están disponibles en el mercado o pueden producirse mediante procedimientos descritos en la bibliografía de patentes sobre la base de monómeros y catalizadores fácilmente disponibles.

Compuestos de partida:

Poliisocianato de partida A inventivo

25 Poliisocianato de HDI que contiene grupos isocianurato, preparado de conformidad con el Ejemplo 11 del documento EP-A 330 966, con la modificación que el disolvente del catalizador utilizado fue 2-etilhexanol en lugar de 2-etilhexano-1,3-diol. La reacción se detuvo con un contenido de NCO de la mezcla en bruto del 42 % mediante la adición de fosfato de dibutilo. Posteriormente, el HDI no convertido se eliminó por destilación de película fina a una temperatura de 130 °C y una presión de 0,2 mbar.

Contenido de NCO:	23,0 %
Funcionalidad NCO:	3,2
HDI monomérico:	0,1 %
Viscosidad (23 °C):	1200 mPas
Densidad (20 °C):	1,17 g/cm ³

Distribución de los tipos de estructura oligomérica:

Isocianurato:	89,7 % en moles
Iminooxadiazindiona	2,5 % en moles
Uretdiona	2,7 % en moles
Alofanato:	5,1 % en moles

30 Poliisocianato de partida B inventivo

Poliisocianato de HDI que contiene grupos isocianurato, preparado de conformidad con el Ejemplo 11 del documento EP-A 330 966. La reacción se detuvo con un contenido de NCO de la mezcla en bruto del 40 % mediante la adición de dibutil fosfato. Posteriormente, el HDI no convertido se eliminó por destilación de película fina a una temperatura de 130 °C y una presión de 0,2 mbar.

Contenido de NCO:	21,8 %
Funcionalidad NCO:	3,4
HDI monomérico:	0,1 %
Viscosidad (23 °C):	3000 mPas
Densidad (20 °C):	1,17 g/cm ³

35 Distribución de los tipos de estructura oligomérica:

Isocianurato:	84,5 % en moles
Iminooxadiazindiona	5,4 % en moles
Uretdiona	2,9 % en moles

Alofanato: 7,2 % en moles

Poliisocianato de partida C inventivo

5 Se trimerizó diisocianato de isoforona (IPDI), de conformidad con el Ejemplo 2 del documento EP-A 0 003 765, hasta un contenido de NCO del 31,1 %, y el exceso de IPDI se eliminó por destilación de película fina a 170 °C/0,1 mbar. Esto dio un poliisocianato de isocianurato como una resina sólida prácticamente incolora que tiene un intervalo de fusión de 100 a 110 °C.

Contenido de NCO: 16,4 %
 Funcionalidad NCO: 3,3
 IPDI monomérico: 0,2 %

Se trituraron en trozos grandes 70 partes en peso del poliisocianurato de IPDI sólido y se introdujeron en un recipiente de reacción a temperatura ambiente junto con 30 partes en peso del poliisocianato de partida A1) en atmósfera de N₂. Para disolver la resina sólida y homogeneizar la mezcla, esta se calentó a 100-140 °C y se agitó hasta que se obtuvo una solución prácticamente transparente. Después, la mezcla se enfrió a 50 °C y se filtró sobre un filtro de 200 µm.

Contenido de NCO: 21,2 %
 Funcionalidad NCO: 3,2
 IPDI monomérico: 0,1 %
 HDI monomérico: 0,1

10 Distribución de los tipos de estructura oligomérica:

Isocianurato: 92,1 % en moles
 Iminooxadiazindiona 1,8 % en moles
 Uretidiona 1,9 % en moles
 Alofanato: 4,2 % en moles

Poliisocianato de partida D inventivo

El poliisocianato de partida D usado era una mezcla de 95 % en peso del isocianato de partida B y 5 % en peso de hexametildiisocianato (HDI).

Poliisocianato de partida E inventivo

15 El isocianato de partida E usado era una mezcla de 90 % en peso del isocianato de partida B y 10 % en peso de butanodiol.

Poliisocianato de partida F no inventivo

20 Poliisocianato de HDI que contiene grupos biuret, producido de conformidad con el procedimiento del documento EP-A 0 150 769 por reacción de 8,2 moles de HDI con 1,0 mol de agua en presencia de 0,05 moles de anhídrido pivalico a una temperatura de 125 °C. Después de alcanzar un contenido de NCO del 36,6 %, el HDI sin reaccionar se retiró junto con el anhídrido pivalico por destilación de película fina a una temperatura de 130 °C y una presión de 0,2 mbar.

Contenido de NCO: 23,0 %
 Funcionalidad NCO: 3,2
 HDI monomérico: 0,4 %
 Viscosidad (23 °C): 2500 mPas
 Densidad (20 °C): 1,13 g/cm³

Distribución de los tipos de estructura oligomérica:

Biuret: 87,7 % en moles
 Uretidiona 12,3 % en moles

Poliisocianato de partida G no inventivo

25 Poliisocianato de HDI que contiene grupos isocianurato y uretidiona, preparado por oligomerización catalizada por tributilfosfina de conformidad con el Ejemplo 1a) del documento EP-A 0 377 177, con la modificación de que no se usó 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol. La reacción se detuvo con un contenido de NCO del 42 %, y el HDI no convertido se eliminó por destilación de película fina a una temperatura de 130 °C y una presión de 0,2 mbar.

Contenido de NCO: 22,7 %
 Funcionalidad NCO: 2,2

ES 2 792 903 T3

HDI monomérico:	0,3 %
Viscosidad (23 °C):	90 mPas
Densidad (20 °C):	1,13 g/cm ³

Distribución de los tipos de estructura oligomérica:

Isocianurato:	15,6 % en moles
Iminoxadiazindiona	6,3 % en moles
Uretdiona	78,1 % en moles

Poliisocianato de partida H no inventivo

- 5 Poliisocianato de HDI que contiene grupos isocianurato e iminoxadiazindiona, preparado de conformidad con el Ejemplo 4 del documento EP-A 0 962 455, por trimerización de HDI usando una solución al 50 % de hidrogenodifluoruro de tetrabutilfosfonio en isopropanol/metanol (2:1) como catalizador. La reacción se detuvo con un contenido de NCO de la mezcla en bruto del 43 % mediante la adición de fosfato de dibutilo. Posteriormente, el HDI no convertido se eliminó por destilación de película fina a una temperatura de 130 °C y una presión de 0,2 mbar.

Contenido de NCO:	23,4 %
Funcionalidad NCO:	3,2
HDI monomérico:	0,2 %
Viscosidad (23 °C):	700 mPas
Densidad (20 °C):	1,15 g/cm ³

Distribución de los tipos de estructura oligomérica:

Isocianurato:	49,9 % en moles
Iminoxadiazindiona	45,3 % en moles
Uretdiona	4,8 % en moles

Poliisocianato de partida I no inventivo

- 10 El poliisocianato de partida I utilizado fue diisocianato de hexametileno (disponible de Bayer Material Science AG, Leverkusen, Alemania) como Desmodur H.

Poliisocianato de partida J no inventivo

El poliisocianato de partida J utilizado fue un poliisocianato que contiene exclusivamente estructura de uretano (disponible como Desmodur XP 2617 de Bayer Material Science AG, Leverkusen, Alemania).

Contenido de NCO:	12,5 %
Funcionalidad NCO:	2,1
HDI monomérico:	<0.5 %
Viscosidad (23 °C):	4250 mPas
Densidad (20 °C):	1,09 g/cm ³

- 15 Distribución de los tipos de estructura oligomérica:

Isocianurato:	0 % en moles
uretano:	100 % en moles

Poliisocianato de partida K inventivo

El isocianato de partida A usado se destiló para producir una fracción con >99 % de trímero de poliisocianurato de HDI de acuerdo con la espectroscopía de RMN de ¹³C. Contenido de NCO: 24,8 %

Funcionalidad NCO:	3,0
HDI monomérico:	<0.1 %
Viscosidad (23 °C):	700 mPas
Densidad (20 °C):	1,17 g/cm ³

Distribución de los tipos de estructura oligomérica:

Isocianurato:	99,2 % en moles
---------------	-----------------

- 20 Iminoxadiazindiona + Uretdiona + Alophanate <1 % en moles

La siguiente tabla muestra las propiedades características de los plásticos de poliisocianurato obtenidos o productos del procedimiento de la invención basados en poliisocianatos de partida inventivos (A-E y K) y no inventivos (F-J)*.

Polisocianato de partida	Vida útil/min	Densidad [g/cm ³]	T _g [°C]	Transmitancia [%]	L	a	b	Dureza Shore D	Isocianato residual por IR [%]	Isocianatos extraíbles (CG/EM) [%]	Observación/explicación
A	>10	1,23	109	83	94	0,2	6,5	72	<5 %	0 %	Las fracciones extraíbles <0,3 % encontradas e identificadas en el espectro de CG/EM provienen del catalizador de trimerización utilizado.
B	>10	1,23	106	83	96	0,1	5,9	73	<5 %	0 %	
C	>10	1,18	171	85	94	-0,4	5,8	87	<10 %	0 %	
D	>10	1,17	108	81	93	0,1	7,1	84	<5 %	0 %	
E	>10	1,28	53	85	98	-0,1	4,0	82	>20 %	100 %	Permanece líquido, amarilleo significativo
F*	>10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
G*	>10	-	-	-	-	-	-	-	>20 %	100 %	Permanece líquido, amarilleo significativo
H*	>10	-	-	-	-	-	-	-	>20 %	>50 %	
I*	<10	<0,5	-	-	-	-	-	-	-	>5 %	La reacción comienza inmediatamente después de mezclar a TA, produciendo una espuma marrón/negra
J*	>10	1,08	19	88	95	-7,2	25,3	38	<5 %	0 %	Material muy suave con amarilleo significativo
K	>10	1,23	114	86	95	-0,1	2,9	80	<5 %	0 %	Claro e incoloro

*experimentos comparativos

5 Los resultados en la tabla muestran que los plásticos de poliisocianurato de la invención basados en los poliisocianatos de partida A-E y K inventivos, que han sido producidos por el procedimiento de la invención, a diferencia de los productos no inventivos producidos basándose en los poliisocianatos de partida F*-I* no inventivos, presentan un bajo nivel de componentes extraíbles que contienen isocianato. Para el procesamiento de los poliisocianatos de partida 10 inventivos, se obtuvieron importantes tiempos de vida útil de más de 10 minutos, y los plásticos de poliisocianurato resultantes exhiben buenas propiedades mecánicas y estabilidad térmica, que están indicadas por una dureza superior a 50 Shore D y una T_g muy por encima de 40 °C, es decir, muy por encima de la temperatura ambiente. Los plásticos de poliisocianurato inventivos del procedimiento de la invención, en comparación con los productos no inventivos hechos a partir de los poliisocianatos de partida F*-J*, presentan adicionalmente valores b^* de menos de 15 en el espacio de color L^*a^*b y, por lo tanto, una decoloración insignificamente baja deseable.

Los productos no inventivos, permanezcan líquidos o no, se descomponen durante la reacción y tienen un amarilleo o curado claramente visible de manera incontrolada e incompleta para dar espumas con una densidad de menos de 1 g/cm³, y son completamente inadecuados para el uso deseado de producción de revestimientos, películas, productos semiacabados o molduras.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de plásticos de poliisocianurato, que comprende las siguientes etapas:
- 5 a) proporcionar una composición de poliisocianato A) que contiene poliisocianatos oligoméricos y tiene un contenido de diisocianatos monoméricos de no más del 20 % en peso, en el que el contenido de estructura de isocianurato en la composición de poliisocianato A) es al menos 50 % en moles, basado en la suma total de las estructuras oligoméricas del grupo que consiste en estructuras de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y oxadiazintriona que están presentes en la composición de poliisocianato A);
- b) trimerizar catalíticamente la composición de poliisocianato A), en el que
- 10 (i) la trimerización catalítica se lleva a cabo a temperaturas ambiente de al menos 80 °C;
- (ii) la trimerización catalítica se lleva a cabo en menos de 12 horas al menos hasta un grado de conversión en el que no más del 20 % de los grupos de isocianatos originalmente presentes en la composición de poliisocianato A) estén todavía presentes.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la trimerización catalítica se lleva a cabo en menos de 5 horas, menos de 2 horas, menos de 1 hora o menos de 30 minutos, al menos hasta el grado de conversión especificado en la etapa b) (ii).
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el grado de conversión especificado en la etapa b) (ii) es un grado de conversión en el que no más del 10 % de los grupos de isocianatos originalmente presentes en la composición de poliisocianato A) están todavía presentes.
4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la composición de poliisocianato A) consiste en al menos 80 % en peso, en cada caso basado en el peso de la composición de poliisocianato A), de poliisocianatos que tienen grupos isocianato unidos alifática y/o cicloalifáticamente exclusivamente.
- 20 5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los poliisocianatos oligoméricos consisten en uno o más poliisocianatos oligoméricos que están compuestos de 1,4-diiisocianatobutano, 1,5-diiisocianatopentano, 1,6-diiisocianatohexano, diisocianato de isoforona o 4,4'-diiisocianatodiclohexilmetano o mezclas de los mismos.
- 25 6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la composición de poliisocianato A) tiene una funcionalidad NCO media de 2,0 a 5,0.
7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la composición de poliisocianato A) tiene un contenido de grupos isocianato de 8,0 a 28,0 % en peso, basado en el peso de la composición de poliisocianato A).
- 30 8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la proporción de estructuras de isocianurato en el plástico de poliisocianurato obtenido es al menos del 20 % en peso, basado en el peso del plástico de poliisocianurato.
- 35 9. Plástico de poliisocianurato obtenible por un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
10. Plástico de poliisocianurato de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la proporción de constituyentes que contienen isocianato extraíbles es inferior al 1 % en peso, basado en el peso de la composición de poliisocianato A) utilizada originalmente.
- 40 11. Plástico de poliisocianurato de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, caracterizado porque el plástico de poliisocianurato tiene una transmitancia a una longitud de trayectoria de 4 mm de más del 70 %, determinada de conformidad con ASTM D1003.
12. Plástico de poliisocianurato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque el plástico de poliisocianurato tiene un valor a^* determinado de acuerdo con DIN 5033 en el espacio de color $L^*a^*b^*$ menor de 15.
- 45 13. Plástico de poliisocianurato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado porque el plástico de poliisocianurato tiene una densidad superior a 1 g/cm³ determinada de acuerdo con DIN EN ISO 1183-1.
14. Uso de un plástico de poliisocianurato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13 para producir revestimientos, películas, productos semiacabados y piezas moldeadas.
- 50 15. Revestimientos, películas, productos semiacabados y piezas moldeadas que comprenden un plástico de poliisocianurato de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 13.