

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 924 735**

51 Int. Cl.:

C08G 18/72 (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/09 (2006.01)
C08G 18/16 (2006.01)
C08G 18/18 (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.05.2019** **PCT/EP2019/062202**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.11.2019** **WO19219603**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.05.2019** **E 19722642 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2022** **EP 3794049**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de un polímero de poliisocianato y de un material plástico de poliisocianurato**

30 Prioridad:

17.05.2018 EP 18172967

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.10.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 924 735 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 para la preparación de un polímero de poliisocianato y de un material plástico de poliisocianurato

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un polímero de poliisocianato así como al polímero de poliisocianato obtenible a partir del procedimiento y su uso como parte de un procedimiento de dos etapas para la fabricación de un material plástico de poliisocianurato, en particular para la fabricación de revestimientos, películas, productos semiacabados o piezas moldeadas que contienen un material plástico de poliisocianurato de este tipo.
- 10 Las reacciones de reticulación en dos etapas para la preparación de materiales poliméricos son interesantes en diversos ámbitos, tales como la fabricación de revestimientos, películas o incluso piezas moldeadas. En el caso ideal la primera etapa de reacción permite una reticulación previa definida para dar un prepolímero, que se reticula completamente en una segunda etapa dando el material polimérico final.
- 15 Los polímeros con componentes estructurales de poliisocianurato son generalmente conocidos por su buena resistencia a la temperatura y a los productos químicos. En particular, los poliisocianuratos a base de isocianatos alifáticos presentan una alta resistencia a la intemperie. Sin embargo, la trimerización completa de los diisocianatos para dar los materiales plásticos de poliisocianurato es difícil de controlar. Esto se debe especialmente al hecho de que el tono térmico de la reacción de trimerización para dar los materiales plásticos de poliisocianurato a partir de diisocianatos monoméricos es muy elevado (-75 kJ/mol NCO), especialmente para los diisocianatos monoméricos con un alto contenido de isocianato (por ejemplo, BDI, PDI, HDI, TIN), de tal modo que la reacción no puede llevarse a cabo de forma práctica. Esto es especialmente cierto con respecto a la gran escala requerida para las aplicaciones industriales y las condiciones adiabáticas que suelen darse en el interior de los sólidos durante los procedimientos de polimerización altamente exotérmicos.
- 20
- 25 Un cambio de estado adiabático es un procedimiento termodinámico en el que un sistema se transfiere de un estado a otro sin intercambiar energía térmica con su entorno. Por "condiciones adiabáticas" se entiende en el presente documento que no es posible la disipación completa al entorno del calor de reacción liberado durante la reacción exotérmica. Por lo tanto, unas condiciones homogéneas no pueden realizarse normalmente en los cuerpos de volumen y las condiciones "adiabáticas" prevalecen especialmente en el interior de los cuerpos de volumen durante las reacciones rápidas, lo que puede conducir a un fuerte aumento local de la temperatura durante las reacciones exotérmicas. Estos puntos calientes locales son extremadamente críticos cuando se trata de fabricar productos funcionalmente homogéneos. Por lo tanto, en el estado de la técnica, la trimerización completa para dar materiales plásticos de poliisocianurato solo se ha llevado a cabo hasta ahora en pequeñas cantidades de sustancia y bajo un estricto control de la temperatura.
- 30
- 35 Por ejemplo, en el European Polymer Journal, Vol. 16, 147 - 148 (1980)) se describe la trimerización catalítica lenta del 1,6-diisocianato hexano (HDI) monomérico a 40 °C para obtener un material plástico de poliisocianurato claro y transparente, libre de grupos isocianatos. Sin embargo, para esto requiere un 15 % en peso de dimetóxido de dibutilestano como catalizador de trimerización.
- 40 En el European Polymer Journal, Vol. 16, 831 - 833 (1980) se describe la trimerización completa del HDI monomérico a un poliisocianurato a una temperatura de 140 °C con el uso de óxido de tributilestano al 6 % como catalizador.
- 45 En el Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 2013, 51, 2631 - 2637 se describe la preparación de películas de poliisocianurato ópticamente transparentes a base de mezclas monoméricas de HDI/MDI con p-toluenosulfonato de sodio como catalizador. Sin embargo, con el uso solo del HDI monomérico como diisocianato de partida, no se pueden obtener películas claras con este catalizador, ya que la mezcla de reacción produce mucha espuma debido a la extrema exotermia de la reacción de trimerización. Según esta publicación, la síntesis de un poliisocianurato de HDI puro solo fue posible en un tubo de ensayo a escala de mmol en solución orgánica y tras un complejo trabajo.
- 50 La tesis doctoral de Theo Flipsen: "Design, synthesis and properties of new materials based on densely crosslinked polymers for polymer optical fibre and amplifier applications" (Diseño, síntesis y propiedades de nuevos materiales a base de polímeros densamente reticulados para aplicaciones de fibra óptica y amplificadores), Rijksuniversiteit Groningen, 2000 describe la trimerización lenta y controlada térmicamente del HDI monomérico con un complejo de neodimio/éter de corona como catalizador. El poliisocianurato resultante, del que se dice que tiene buenas propiedades ópticas, térmicas y mecánicas, fue objetivo de estudio dentro del marco de la tesis por su idoneidad para aplicaciones ópticas, especialmente como conductor de luz polimérico.
- 55
- 60 Del estado de la técnica antes mencionado se desprende que el control de la temperatura es de enorme importancia en la producción de poliisocianuratos altamente reactivos, ya que debido a los altos contenidos de isocianato de los productos monoméricos de partida en condiciones adiabáticas, como las que normalmente imperan en las trimerizaciones en sólidos, debido a la reacción exotérmica, pueden producirse temperaturas superiores a 300 °C, es decir, por encima del punto de inflamación del HDI monomérico a 140 °C y del punto de ebullición del HDI monomérico a 255 °C, e incluso hasta la temperatura de autoignición del HDI a 454 °C. Las altas temperaturas pueden dar lugar a
- 65

la descomposición directa de los productos e incluso a la vaporización in situ y a la ignición espontánea de los diisocianatos monoméricos.

Además de los inconvenientes de higiene laboral debidos a los diisocianatos monoméricos o a los productos de descomposición liberados, la formación de burbujas y la aparición de decoloraciones a temperaturas más elevadas son muy molestas. La formación de burbujas se produce, por ejemplo, debido a las reacciones laterales mediante la formación de uretdiona y la posterior carbodiimidación con eliminación de dióxido de carbono. Por lo tanto, los sólidos producidos a partir de los diisocianatos monoméricos suelen tener burbujas y, por lo tanto, no pueden cumplir ciertas especificaciones en cuanto a densidad, comportamiento de aislamiento eléctrico y propiedades mecánicas. La decoloración también se debe a reacciones secundarias que dan lugar a subproductos de color amarillo a marrón. Por lo general, los materiales plásticos de poliisocianurato producidos a partir de diisocianatos monoméricos a temperaturas más altas muestran decoloración.

Por esta razón, los poliisocianuratos solo se han usado habitualmente hasta ahora como agentes reticulantes monoméricos u oligoméricos de baja viscosidad en la química de las pinturas, en cuya producción la reacción de trimerización se detiene ya a bajas conversiones por desactivación del catalizador y se elimina el exceso de diisocianato monomérico que no ha reaccionado. De este modo en los documentos ES 3100 263, GB 952 931, GB 966 338, US 3 211 703, US 3 330 828, EP 0 056 159 B1 y DE 32 19 608 A1 se prevé en la preparación de agentes reticulantes a base de poliisocianuratos monoméricos u oligoméricos, a partir de diisocianatos monoméricos alifáticos y mixtos y aromáticos, realizar la reacción en dilución o solo hasta valores de conversión bajos con un control muy preciso de la temperatura. En este procedimiento no se producen materiales plásticos de poliisocianurato completamente reticulados, sino solo prepolímeros oligoméricos, de baja viscosidad y solubles.

Se puede lograr un mejor control de la temperatura en la trimerización de isocianatos con el uso de poliisocianatos oligoméricos tal como se describe, por ejemplo, en los documentos WO 2016/170057, WO 2016/170059 o WO 2016/170061.

Sin embargo, en el caso de cuerpos moldeados con una relación superficie-volumen desfavorable, existe también el problema de la disipación del calor. Por lo tanto, son deseables los procedimientos de fabricación de materiales plásticos de poliisocianurato en los que se pueda controlar todavía mejor la generación de calor de reacción.

Además, los procedimientos de fabricación descritos en los documentos WO 2016/170057, WO 2016/170059 y WO 2016/170061 conducen en una única etapa de procedimiento a materiales plásticos de poliisocianurato completamente curados. Sin embargo, es deseable proporcionar procedimientos en los que se obtenga primero un precursor que se puede almacenar y transportar, pero que siga siendo moldeable. Este producto previo puede fabricarse de forma centralizada y, a continuación, transformarse en otro lugar para obtener el producto final deseado.

La invención tiene como objetivo, por lo tanto, proporcionar procedimientos de fabricación de materiales plásticos de poliisocianurato que satisfagan los requisitos expuestos anteriormente.

Este objetivo se consigue con las formas de realización de la invención descritas en las reivindicaciones y en la descripción.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un material plástico de poliisocianurato D que comprende las etapas de

a) Preparación de un polímero de poliisocianato C,

(i) que contiene grupos uretdiona;

(ii) que contiene un catalizador B2 que cataliza la reacción de los grupos uretdiona a grupos isocianurato; y

(iii) caracterizado por un módulo G' determinado por un reómetro de placa/placa según la norma ISO 6721-10:2015-09 a 1/s a 23 °C de al menos $1 \cdot 10^6$ Pa;

b) trimerización catalítica del polímero de poliisocianato C a un material plástico de poliisocianurato D a una temperatura de al menos 100 °C, siendo esta temperatura al menos 20 °C superior a la temperatura a la que se llevó a cabo la polimerización catalítica para producir el polímero de poliisocianato C.

"Proporcionar el poliisocianato C" significa en el presente documento que el polímero de poliisocianato C está en una forma en la que se puede usar para producir el material plástico de poliisocianurato D. Esto requiere, por supuesto, la producción del poliisocianato C, que puede ser realizada por un proveedor externo, de modo que el polímero de poliisocianato C se proporciona por medio de compra.

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un material plástico de poliisocianurato D, que comprende las etapas de

a) proporcionar una mezcla de reacción que tiene una relación molar de grupos isocianato a grupos reactivos de isocianato de al menos 3 : 1, que contiene

- (i) una composición de poliisocianato A,
- (ii) un catalizador B1 que cataliza la reacción de los grupos isocianato a los grupos uretdiona, y
- (iii) un catalizador B2 que cataliza la reacción de los grupos isocianato y uretdiona a grupos isocianurato, en donde el catalizador B1 es diferente del catalizador B2;

b) polimerización catalítica de la composición de poliisocianato A a un polímero de poliisocianato C que se caracteriza por

- (i) la presencia de grupos uretdiona; y
- (ii) un módulo G' determinado por un reómetro de placa/placa según la norma ISO 6721-10:2015-09 a 1/s a 23 °C de $\geq 1 \cdot 10^6$ Pa;

en donde la polimerización se realiza a una temperatura media de como máximo 100 °C durante un período de tiempo de 30 minutos a 14 días; y

c) trimerización catalítica del polímero de poliisocianato C a una temperatura de al menos 100 °C para obtener un material plástico de poliisocianurato D, siendo esta temperatura al menos 20 °C superior a la temperatura a la que se llevó a cabo la polimerización catalítica para producir el polímero de poliisocianato C en la etapa de procedimiento b).

El procedimiento según la invención es un procedimiento de dos pasos. En una primera etapa del procedimiento, se produce un polímero de poliisocianato C mediante la polimerización catalítica de una composición de poliisocianato, que se puede almacenar y transportar. Este producto semiacabado se convierte en una segunda etapa de trimerización catalítica en el material plástico de poliisocianurato D totalmente curado. Para realizar este procedimiento, la mezcla de reacción debe contener dos catalizadores: Un catalizador B1, que es activo a temperaturas relativamente bajas y cataliza la formación de grupos uretdiona, para llevar a cabo la polimerización catalítica y un catalizador B2 diferente de B1, que solo se vuelve activo a temperaturas más altas y cataliza predominantemente la formación de grupos isocianurato o la conversión de grupos uretdiona en grupos isocianurato.

La mezcla de reacción usada para preparar el polímero de poliisocianato C por polimerización catalítica presenta una relación molar de grupos isocianato a grupos reactivos de isocianato de al menos 3 : 1, preferentemente de al menos 5 : 1 y, en particular, preferentemente de al menos 10 : 1. En el sentido de esta solicitud, se entiende por "grupos reactivos con el isocianato" los grupos hidroxilo, amino y tiol.

La presente invención se basa en la sorprendente observación de que la conversión catalítica de una composición de poliisocianato A en presencia de dos catalizadores diferentes B1 y B2 puede controlarse de manera que la reticulación tenga lugar como un procedimiento de dos pasos, dando lugar a dos polímeros diferentes, el primero de los cuales puede convertirse irreversiblemente en el segundo.

El procedimiento según la invención es particularmente eficiente. Así, en el procedimiento según la invención, los catalizadores B1 y B2 están presentes desde el principio en la mezcla de reacción. De este modo, el polímero de poliisocianato C formado por la polimerización catalítica ya contiene todos los componentes necesarios para la posterior trimerización catalítica. Por lo tanto, no es necesario purificar el polímero de poliisocianato C resultante ni mezclarlo con otros componentes antes de la trimerización catalítica. Además, el polímero de poliisocianato C según la invención es fácil y seguro de manipular industrialmente y puede convertirse en el material plástico de poliisocianurato D por medio de un simple calentamiento. Esto permite una producción sencilla del material plástico de poliisocianurato D a partir de un precursor polimérico C ya reticulado.

El procedimiento de dos pasos según la invención tiene la ventaja particular de que se obtiene un polímero de poliisocianato C como producto intermedio, que se puede producir, almacenar y distribuir como tal. Dado que el producto de la polimerización catalítica tiene una temperatura de transición vítrea relativamente baja, normalmente inferior a 60 °C, puede transformarse antes de que se lleve a cabo la trimerización catalítica y fijarse en la nueva forma mediante la trimerización catalítica posterior. De este modo, se pueden proporcionar productos semiacabados que sin mucho esfuerzo pueden seguir transformándose en el producto final incluso después de un período de tiempo más largo y en otros lugares.

El procedimiento según la invención tiene además la ventaja de que, con el uso del polímero de poliisocianato C, la trimerización catalítica puede llevarse a cabo muy rápidamente y la resina de poliisocianurato D puede producirse con una contracción de material muy baja. Según la invención, la contracción del material a partir del polímero de poliisocianato C es $\leq 5\%$, preferentemente $\leq 3\%$ y muy preferentemente $\leq 2\%$. La contracción del material se calcula mediante el cambio de densidad. Esto permite una producción eficiente de componentes de precisión, por ejemplo, para las industrias de la automoción y de la electrónica.

La primera etapa del procedimiento según la invención también puede llevarse a cabo de forma continua, ya que en

muchos casos los procedimientos de fabricación continua ofrecen ventajas económicas. Completamente flexible e independiente de la producción del polímero de poliisocianato C, la trimerización catalítica, es decir, el curado del polímero de poliisocianato C al material plástico de poliisocianurato D deseado, puede tener lugar en otro momento y/o en otro lugar.

Otro contenido de la idea de la invención es obtener mediante la polimerización catalítica primero un producto intermedio que contenga grupos semiestables que sean estables en las condiciones de almacenamiento y que al mismo tiempo provoquen una polimerización de la mezcla de reacción o un fuerte aumento de la viscosidad, pero que se rompan a las correspondientes temperaturas de procedimiento y den lugar a enlaces químicos estables del componente acabado.

El producto del procedimiento de polimerización catalítica puede estar en forma de un recubrimiento, puede estar en forma de un artículo moldeado sin cargas, o puede estar mezclado con cargas adecuadas de cualquier geometría. El material plástico de poliisocianurato D se caracteriza por su buen comportamiento frente al fuego y su alta resistencia a la intemperie y a los productos químicos.

Los pasos individuales del procedimiento y los componentes usados para producir el polímero de poliisocianato C se describen con más detalle a continuación.

Cuando en lo que sigue se mencionan las temperaturas de reacción, esto se refiere a la temperatura a la que la mezcla de reacción se calienta en el curso de la reacción o a la que se calienta mediante fuentes de calor externas. Si no se define de otro modo, las temperaturas no son temperaturas máximas, sino temperaturas medias que se producen como valor medio durante un periodo definido de la reacción durante la polimerización catalítica y la trimerización catalítica. El intervalo de tiempo mínimo para determinar una temperatura media es de al menos 10 minutos, preferentemente de al menos 20 minutos y más preferentemente de al menos 30 minutos. Las temperaturas máximas alcanzadas durante la fase del procedimiento en cuestión no deben superar el valor medio en más del 100 %, preferentemente en no más del 50 % (referido a la escala de temperaturas en grados centígrados).

Composición de poliisocianato A

En el sentido de la invención, la "composición de poliisocianato A" se refiere al componente de isocianato en la mezcla de reacción inicial. En otras palabras, es la suma de todos los compuestos de la mezcla de reacción inicial que tienen grupos isocianato. La composición de poliisocianato A se usa así como reactivo en el procedimiento según la invención. Cuando se hace referencia a la "composición de poliisocianato A", en particular a "proporcionar la composición de poliisocianato A", significa que la composición de poliisocianato A existe y se usa como reactivo.

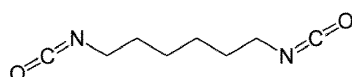
El término "poliisocianato", tal como se usa en el presente documento, es un término colectivo para los compuestos que contienen dos o más grupos isocianato (en este caso, el experto entiende grupos isocianato libres de la estructura general -N=C=O) en la molécula. Los representantes más sencillos e importantes de estos poliisocianatos son los diisocianatos. Tienen la estructura general O=C=N-R-N=C=O , en la que R suele representar radicales alifáticos, alicíclicos y/o aromáticos.

A partir de los poliisocianatos se pueden producir diversos polímeros (por ejemplo, poliureas y poliisocianuratos) y compuestos oligoméricos (por ejemplo, los que tienen estructura de uretano, urea, uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/o oxadiazintriona) debido a su funcionalidad múltiple (≥ 2 grupos isocianato).

Cuando se hace referencia en el presente documento a los "poliisocianatos", se trata igualmente de poliisocianatos monoméricos y/u oligoméricos. Sin embargo, para entender muchos aspectos de la invención, es importante distinguir entre diisocianatos monoméricos y poliisocianatos oligoméricos. Cuando se usa aquí el término "poliisocianatos oligoméricos", se refiere a los poliisocianatos que están compuestos por al menos dos moléculas de diisocianato monomérico, es decir, son compuestos que contienen o consisten en un producto de reacción de al menos dos moléculas de diisocianato monomérico.

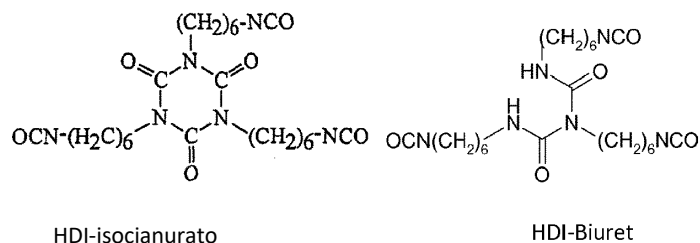
La preparación de poliisocianatos oligoméricos a partir de diisocianatos monoméricos también se denomina en el presente documento modificación de diisocianatos monoméricos. Esta "modificación", tal como se usa aquí, significa la reacción de diisocianatos monoméricos a poliisocianatos oligoméricos con estructura de uretano, urea, uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/o oxadiazina.

[0036] Por ejemplo, el diisocianato de hexametileno (HDI) es un "diisocianato monomérico" porque contiene dos grupos isocianato y no es un producto de reacción de al menos dos moléculas de poliisocianato



HDI

Por el contrario, los productos de reacción de al menos dos moléculas de HDI que siguen teniendo al menos dos grupos isocianato son "poliisocianatos oligoméricos" en el sentido de la invención. Los representantes de estos "poliisocianatos oligoméricos" son, por ejemplo, el isocianurato de HDI y el biuret de HDI, que están compuestos cada uno de ellos por tres bloques monoméricos de HDI



Fórmula estructural idealizada

Según una forma de realización de la invención, la composición de poliisocianato A comprende poliisocianatos monoméricos y/o oligoméricos. Según otra forma de realización de la invención, la composición de poliisocianato A comprende totalmente o al menos el 25, 40, 60, 80, 85, 90, 95, 98, 99 o 99,5 % en peso, en cada caso basado en el peso de la composición de poliisocianato A, de poliisocianatos monoméricos. Las mezclas de poliisocianatos monoméricos y oligoméricos se pueden usar de forma especialmente ventajosa para ajustar la viscosidad de la composición de poliisocianato A. Los poliisocianatos monoméricos se pueden usar aquí como diluyentes reactivos para reducir la viscosidad de los poliisocianatos oligoméricos.

Según una forma de realización alternativa de la invención, la composición de poliisocianato A usada como reactivo en la reticulación comprende predominantemente poliisocianatos oligoméricos y es pobre en poliisocianatos monoméricos. Según una forma de realización de la invención, la composición de poliisocianato A está formada en su totalidad o al menos en un 25, 40, 60, 80, 85, 90, 95, 98, 99 o 99,5 % en peso, en cada caso basado en el peso de la composición de poliisocianato A, de poliisocianatos oligoméricos. Este contenido de poliisocianatos oligoméricos se refiere a la composición de poliisocianato A, es decir, éstos no se forman como producto intermedio durante el procedimiento según la invención, sino que ya están presentes en la composición de poliisocianato A usada como material de partida al principio de la reacción.

"Monómero bajo" y "poliisocianatos de monómero bajo" se usan en el presente documento como sinónimos con respecto a la composición de poliisocianato A.

Dado que los poliisocianatos monoméricos son volátiles, puede ser ventajoso, por razones de seguridad laboral, que la composición de poliisocianato A tenga una proporción de poliisocianatos monoméricos en la composición de poliisocianato A de como máximo el 20 % en peso, en particular de como máximo el 15 % en peso o como máximo el 10 % en peso, en cada caso basado en el peso de la composición de poliisocianato A. Preferentemente, la composición de poliisocianato A tiene un contenido de poliisocianatos monoméricos de como máximo el 5 % en peso, preferentemente de como máximo el 2,0 % en peso, de manera particularmente preferente de como máximo el 1,0 % en peso, en cada caso basado en el peso de la composición de poliisocianato A. Se obtienen resultados particularmente buenos cuando la composición polimérica A está esencialmente libre de poliisocianatos monoméricos. "Sustancialmente libre" en este contexto significa que el contenido de poliisocianatos monoméricos es como máximo del 0,3 % en peso, preferentemente como máximo del 0,1 % en peso, basado en el peso de la composición de poliisocianato A.

Las composiciones de poliisocianato de bajo contenido monomérico A pueden obtenerse tras la modificación de un isocianato monomérico de partida mediante una etapa de procedimiento adicional para separar los poliisocianatos monoméricos en exceso que no han reaccionado. Esta separación de monómeros puede llevarse a cabo de forma especialmente práctica por medio de procedimientos conocidos *per se*, preferentemente por destilación en capa fina a alto vacío o por extracción con disolventes adecuados inertes a los grupos isocianato, por ejemplo hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos como pentano, hexano, heptano, ciclopentano o ciclohexano.

Según una realización de la invención, la composición de poliisocianato A según la invención se obtiene por modificación de poliisocianatos monoméricos con posterior separación de los monómeros no reaccionados.

Según otra forma de realización particular de la invención, la composición de poliisocianato A puede comprender una mezcla de diferentes isocianatos. Una mezcla de isocianatos puede ser ventajosa para conseguir efectos técnicos especiales, tales como una dureza o una temperatura de transición vítrea (T_g) determinadas. Se obtienen resultados particularmente prácticos cuando la composición de poliisocianato A tiene una proporción de diisocianatos monoméricos en la composición de poliisocianato A de a lo sumo el 45 % en peso, en particular de a lo sumo el 15 % en peso o de a lo sumo el 10 % en peso, en cada caso basado en el peso de la composición de poliisocianato A.

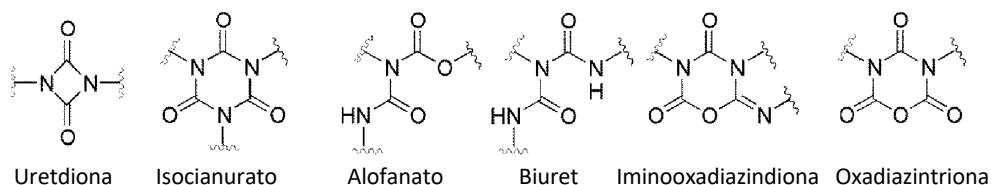
Preferentemente, la composición de poliisocianato A tiene un contenido de diisocianato monomérico de como máximo el 5 % en peso, preferentemente de como máximo el 2,0 % en peso, de manera particularmente preferente de como máximo el 1,0 % en peso, en cada caso basado en el peso de la composición de poliisocianato A.

En otra forma de realización del procedimiento según la invención, la composición de poliisocianato A tiene una proporción de grupos isocianatos reactivos del diisocianato monomérico en relación con el número total de todos los grupos isocianatos reactivos en la composición de poliisocianato A de como máximo el 45 %, en particular de como máximo el 25 % o de como máximo el 10 %. Preferentemente, la composición de poliisocianato A tiene un contenido de grupos de diisocianato monomérico de como máximo el 5 %, preferentemente de como máximo el 2,0 %, de manera particularmente preferente de como máximo el 1,0 %, en cada caso basado en el número total de todos los grupos de isocianato reactivos de la composición de poliisocianato A.

Según otra forma de realización particular del procedimiento de la invención, la composición de poliisocianato A puede comprender monoisocianatos monoméricos o poliisocianatos monoméricos que tengan una funcionalidad de isocianato mayor o menor de dos, es decir, que tengan más de dos o menos de dos grupos de isocianato por molécula. Se ha demostrado que la adición de monoisocianatos monoméricos es beneficiosa para influir en la densidad de la red de la resina de poliisocianurato D. Se obtienen resultados particularmente prácticos cuando la composición de poliisocianato A tiene una proporción de monoisocianatos monoméricos o de isocianatos monoméricos con una funcionalidad de isocianato inferior a dos en la composición de poliisocianato A inferior al 50 % en peso, en particular inferior al 15 % en peso o inferior al 10 % en peso, en cada caso basado en el peso de la composición de poliisocianato A. Preferentemente, la composición de poliisocianato A tiene un contenido de monoisocianatos monoméricos o isocianatos monoméricos con una funcionalidad de isocianato inferior a dos de como máximo el 5 % en peso, preferentemente de como máximo el 2,0 % en peso, de manera particularmente preferente de como máximo el 1,0 % en peso, en cada caso basado en el peso de la composición de poliisocianato A.

Los poliisocianatos oligoméricos descritos en el presente documento se obtienen normalmente modificando diisocianatos monoméricos simples alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos o mezclas de dichos diisocianatos monoméricos.

Según la invención, los poliisocianatos oligoméricos pueden tener en particular estructuras de uretano, urea, uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/o oxadiazintriona. Según una realización de la invención, los poliisocianatos oligoméricos tienen al menos uno de los siguientes tipos de estructura oligomérica o mezclas de ellos



Sorprendentemente, se ha descubierto que puede ser ventajoso usar poliisocianatos oligoméricos que son una mezcla de al menos dos poliisocianatos oligoméricos, en los que los al menos dos poliisocianatos oligoméricos difieren en su estructura. Se selecciona preferentemente del grupo formado por estructuras de uretano, urea, uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y oxadiazintriona y sus mezclas. Estas mezclas de partida pueden influir en el valor Tg, en los valores mecánicos tales como la dureza, la resistencia al rayado o el brillo y la háptica, lo que resulta ventajoso para muchas aplicaciones, especialmente en comparación con las reacciones de trimerización con poliisocianatos oligoméricos de una sola estructura definida.

Preferentemente, en el procedimiento según la invención se usa una composición de poliisocianato A que consiste en al menos un poliisocianato oligomérico que tiene estructura de uretano, urea, biuret, alofanato, isocianurato y/o iminooxadiazindiona y mezclas de los mismos.

Según otra forma de realización, la composición de poliisocianato A que contiene poliisocianatos oligoméricos es una que contiene una sola estructura oligomérica definida, por ejemplo exclusiva o mayoritariamente una estructura de isocianurato. En el contexto de la presente invención, se considera que una composición de poliisocianato A es una composición de poliisocianato de una sola estructura oligomérica definida si una estructura oligomérica seleccionada entre las estructuras de uretano, urea, uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/o oxadiazintriona representa al menos el 50 % en moles, preferentemente el 60 % en moles, preferentemente el 70 % en moles, particularmente preferente el 80 % en moles, especialmente el 90 % en moles, en cada caso basado en la suma de las estructuras oligoméricas presentes del grupo que consiste en estructuras de uretano, urea, uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y oxadiazintriona en la composición de poliisocianato A.

Según otra forma de realización, los poliisocianatos oligoméricos son los que tienen principalmente estructuras de isocianurato y pueden contener la estructura de uretano, urea, uretdiona, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/o oxadiazintriona mencionada anteriormente solo como subproductos. Así, una realización de la invención prevé el uso

de una composición polimérica A de una sola estructura oligomérica definida, en la que la estructura oligomérica es una estructura de isocianurato y comprende al menos el 50 % en moles, preferentemente el 60 % en moles, preferentemente el 70 % en moles, de manera particularmente preferente el 80 % en moles, en particular el 90 % en moles, en cada caso sobre la base de la suma de las estructuras oligoméricas presentes del grupo formado por estructuras de uretano, urea, uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y oxadiazintriona en la composición de poliisocianato A.

De acuerdo con la invención, también es posible usar poliisocianatos oligoméricos que no tengan prácticamente ninguna estructura de isocianurato y que contengan principalmente al menos uno de los tipos de estructura de uretano, urea, uretdiona, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/o oxadiazintriona mencionados anteriormente. Según una realización particular de la invención, la composición de poliisocianato A consiste en el 50 % en moles, preferentemente el 60 % en moles, más preferentemente el 70 % en moles, de manera particularmente preferente el 80 % en moles, especialmente el 90 % en moles, en cada caso basado en la suma de las estructuras oligoméricas presentes, del grupo que consiste en uretano, urea, uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y oxadiazintriona presentes en la composición de poliisocianato A, de poliisocianatos oligoméricos que tienen un tipo estructural seleccionado del grupo que consiste en estructuras de uretano, urea, uretdiona, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/o oxadiazintriona.

Otra forma de realización de la invención prevé el uso de una composición de poliisocianato de bajo contenido en isocianato A que, basándose en la suma de las estructuras oligoméricas presentes del grupo formado por uretano, urea, uretdiona, isocianurato, alofanato, Biuret, iminooxadiazindiona y estructuras de triona de oxadiazina en la composición de poliisocianato A, menos del 50 % en moles, preferentemente menos del 40 % en moles, preferentemente menos del 30 % en moles, de manera particularmente preferente menos del 20 % en moles, el 10 % en moles o el 5 % en moles de estructuras de isocianurato.

Otra forma de realización de la invención prevé el uso de una composición polimérica A de un solo tipo de estructura oligomérica definida, en la que el tipo de estructura oligomérica se selecciona del grupo que consiste en estructuras de uretano, urea, uretdiona, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/o oxadiazintriona y este tipo de estructura está presente en una cantidad de al menos el 50 % en moles, preferentemente el 60 % en moles, preferentemente el 70 % en moles, particularmente preferente el 80 % en moles, especialmente el 90 % en moles, basado en la suma de las estructuras oligoméricas presentes del grupo que consiste en estructuras de uretano, urea, uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y oxadiazintriona en la composición de poliisocianato A.

Las proporciones de estructura de uretano, urea, uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/o oxadiazintriona en la composición de poliisocianato A pueden determinarse, por ejemplo, mediante espectroscopia de RMN. En este caso se puede usar preferentemente la espectroscopia ^{13}C -NMR, preferentemente desacoplada de protones, ya que las estructuras oligoméricas mencionadas proporcionan señales características.

Independientemente del tipo de estructura oligomérica subyacente (uretano, urea, uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/o estructura de triona de oxadiazina), la composición de poliisocianato A que se va a usar en el procedimiento según la invención tiene preferentemente una funcionalidad NCO (media) de 1,3 a 10,0, preferentemente de 2,0 a 5,0, preferentemente de 2,3 a 4,5.

Se obtienen resultados particularmente prácticos cuando la composición de poliisocianato A a usar según la invención tiene un contenido de grupo isocianato del 1,0 % al 60,0 % en peso. Se ha demostrado que es particularmente práctico si la composición de poliisocianato A según la invención tiene un contenido de grupo isocianato del 8,0 % al 50,0 % en peso, preferentemente del 14,0 % al 30,0 % en peso, en cada caso basado en el peso de la composición de poliisocianato A.

Los procedimientos de preparación de poliisocianatos oligoméricos con estructuras de uretano, urea, uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/o oxadiazintriona se describen, por ejemplo, en J. PraktChem. 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.

Según una forma de realización adicional o alternativa de la invención, la composición de poliisocianato A se define por comprender poliisocianatos oligoméricos obtenidos a partir de poliisocianatos monoméricos, independientemente del tipo de reacción de modificación usada, manteniendo un grado de oligomerización del 5 % al 45 %, preferentemente del 10 % al 40 %, más preferentemente del 15 % al 30 %. Por "grado de oligomerización" se entiende el porcentaje de grupos isocianato originalmente presentes en la mezcla de partida que se consume durante el procedimiento de fabricación para formar estructuras de uretano, urea, uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/o oxadiazintriona.

Los poliisocianatos monoméricos adecuados para la composición de poliisocianato A o los compuestos de partida para los poliisocianatos oligoméricos son cualesquiera poliisocianatos monoméricos accesibles de diversas maneras, por ejemplo por fosgenación en la fase líquida o gaseosa o por una ruta libre de fosgeno, tal como la escisión térmica

del uretano. Se obtienen resultados especialmente buenos cuando los poliisocianatos monoméricos son diisocianatos monoméricos. Los diisocianatos monoméricos preferentes son los que tienen un peso molecular del orden de 140 a 400 g/mol, con grupos isocianato enlazados alifáticamente, cicloalifáticamente, aralifáticamente y/o aromáticamente, como por ejemplo. 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- y 2,4,4-trimetilpentano, respectivamente. 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 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-isocianometil-ciclohexano (diisocianato de isoforona; IPDI), 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianometilciclohexano, 2,4'- y 4,4'-diisocianodicyclohexilmetano (H12MDI), 1,3- y 1,4-bis(isocianometil)ciclohexano, Bis-(isocianometil)-norbornano (NBDI), 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetilciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-3,3',5,5'-tetrametildicyclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-1,1'-bi(ciclohexilo), 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetil-1,1'-bi(ciclohexilo), 4,4'-diisocianato-2,2',5,5'-tetra-metil-1,1'-bi(ciclohexilo), 1,8-diisocianato-p-mentano, 1,3-diisocianato-adamantano, 1,3-dimetil-5,7-diisocianato-adamantano, 1,3- y 1,4-bis(isocianometil)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), diisocianatofenilmetanos isoméricos polinucleares, 1,5-diisocianatonaftaleno y cualquier mezcla de dichos diisocianatos. Otros diisocianatos que también son adecuados pueden encontrarse, por ejemplo, en Annalen der Chemie de Justus Liebig Vol. 562 (1949) pp. 75-136.

Además, en el procedimiento según la invención, los prepolímeros clásicos que llevan un grupo final de isocianato alifático o aromático, tales como los prepolímeros de poliéter, poliéster o policarbonato que llevan un grupo final de isocianato alifático o aromático, también se pueden usar como poliisocianatos en la composición de poliisocianato A.

Los monoisocianatos monoméricos adecuados que se pueden usar opcionalmente en la composición de poliisocianato A incluyen el isocianato de n-butilo, el 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 isocianato de 4-metilciclohexilo, isocianato de fenilo, isocianato de alquilfenilo, isocianato de naftilo o cualquier mezcla de dichos monoisocianatos. Como isocianato monomérico con una funcionalidad de isocianato superior a dos, que puede añadirse opcionalmente a la composición de poliisocianato A, pueden mencionarse, por ejemplo, el diisocianato de 4-isocianometilo-1,8-octano (triisocianatononano; TIN) o los derivados polinucleares del diisocianato de difenilmetano (MDI), denominados MDI polimérico (pMDI) o MDI crudo.

Según una forma de realización de la invención, la composición de poliisocianato A comprende poliisocianatos aromáticos. Se prefiere un contenido de poliisocianatos aromáticos en la composición de poliisocianato A de a lo sumo el 70 % en peso, en particular a lo sumo el 30 % en peso, a lo sumo el 20 % en peso, a lo sumo el 10 % en peso, a lo sumo el 5 % en peso o a lo sumo el 1 % en peso, en cada caso basado en el peso de la composición de poliisocianato A, de poliisocianatos aromáticos. Tal y como se usa aquí, "poliisocianato aromático" significa un poliisocianato que tiene al menos un grupo isocianato enlazado aromáticamente.

Se entiende que los grupos isocianato enlazados aromáticamente son grupos isocianato que están enlazados a un radical hidrocarburo aromático.

Según una forma de realización preferente del procedimiento según la invención, se usa una composición de poliisocianato A que tiene al menos el 80 % en moles, más preferentemente al menos el 95 % en moles, de grupos de isocianato unidos alifáticamente y/o cicloalifáticamente, basándose en la cantidad total de grupos de isocianato presentes en la composición de poliisocianato A. Más preferentemente, la composición de poliisocianato A en esta realización tiene exclusivamente grupos de isocianato unidos alifáticamente y/o cicloalifáticamente.

Se entiende que los grupos isocianato enlazados alifática o cicloalifáticamente son grupos isocianato que están enlazados a un radical hidrocarburo alifático o cicloalifático.

Según otra forma de realización preferente del procedimiento según la invención, se usa una composición de poliisocianato A que comprende o contiene uno o más poliisocianatos oligoméricos, teniendo el o los poliisocianatos oligoméricos exclusivamente grupos isocianato enlazados alifáticamente y/o cicloalifáticamente.

Según otra forma de realización preferente del procedimiento según la invención, se usa una composición de poliisocianato A que comprende o contiene uno o más poliisocianatos monoméricos, en la que el o los poliisocianatos monoméricos tienen exclusivamente grupos isocianato enlazados alifáticamente y/o cicloalifáticamente.

Según otra forma de realización de la invención, la composición de poliisocianato A comprende al menos un 70, 80, 85, 90, 95, 98 o 99 % en peso, en cada caso basado en el peso de la composición de poliisocianato A, de poliisocianatos monoméricos y/u oligoméricos que tienen exclusivamente grupos isocianato enlazados alifáticamente y/o cicloalifáticamente. Los ensayos prácticos han demostrado que se pueden obtener resultados especialmente buenos con las composiciones de poliisocianatos A) en las que los poliisocianatos oligoméricos que contienen tienen exclusivamente grupos isocianatos enlazados alifáticamente y/o cicloalifáticamente.

Según una forma de realización particularmente preferente del procedimiento según la invención, se usa una composición de poliisocianato A que comprende o contiene uno o más poliisocianatos oligoméricos, en el que uno o más poliisocianatos oligoméricos están a base de 1,4-diisocianatobutano (BDI), 1,5-diisocianatopentano (PDI), 1,6-diisocianatohexano (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI) o 4,4'-diisocianatod ciclohexilmetano (H12MDI) o mezclas de ellos.

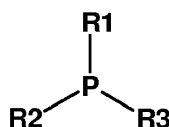
Según una forma de realización alternativa del procedimiento de la invención, se usa una composición de poliisocianato A que comprende uno o más poliisocianatos monoméricos seleccionados entre 1,4-diisocianatobutano (BDI), 1,5-diisocianatopentano, (PDI), 1,6-diisocianatohexano (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI) o 4,4'-diisocianatod ciclohexilmetano (H12MDI) o mezclas de ellos.

Catalizador B1

Entre los catalizadores B1 adecuados para el procedimiento según la invención están, en principio, todos los compuestos que catalizan la reticulación de grupos isocianato a bajas temperaturas para formar estructuras de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/o oxadiazintrona. Preferentemente a un máximo de 100 °C, preferentemente a un máximo de 60 °C, más preferentemente a un máximo de 50 °C y más preferentemente a un máximo de 25 °C. La temperatura se refiere a la temperatura real de la mezcla de resina y puede diferir de la temperatura ambiente en algunos casos. Preferentemente, el catalizador B1 es un compuesto que cataliza la formación de grupos uretdiona en las condiciones mencionadas. Por lo tanto, en una realización preferente, los grupos uretdiona se forman al menos proporcionalmente durante la polimerización catalítica. De manera particularmente preferente, el catalizador B1 cataliza predominantemente la formación de grupos uretdiona, es decir, los grupos uretdiona tienen al menos la mayoría relativa, particularmente preferente la mayoría absoluta, en relación con el número total de grupos formados entre el total de grupos formados en el curso de la polimerización catalítica.

Los catalizadores B1 preferentes son aquellos que permiten una reacción lenta de los grupos isocianato durante la polimerización catalítica ya a temperatura ambiente. "Lenta" en el sentido de la invención significa una reacción en la que la disipación del calor de reacción al medio ambiente se produce a un ritmo tal que el componente o la mezcla de resina no supera una temperatura de 100 °C, preferentemente de 60 °C y más preferentemente de 50 °C durante un período de 30 min, preferentemente de 60 min y más preferentemente de 120 min. El experto entiende que el control del procedimiento puede optimizarse en función de la reactividad de la mezcla de resina y de la relación volumen/superficie del componente ajustando la temperatura ambiente y las concentraciones de catalizador. El objetivo de la optimización es un control de la reacción en el que la polimerización catalítica proceda lo más rápidamente posible, pero la temperatura de la resina no supere los 60 °C, preferentemente los 50 °C.

Los catalizadores B1 particularmente adecuados para el procedimiento según la invención son fosfinas de la fórmula general (I) o mezclas de tales fosfinas



(I)

en las que
R1, R2 y R3

representan radicales idénticos o diferentes y en cada caso denotan un grupo alquilo o cicloalquilo que tiene hasta 10 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo que tiene de 2 a 8 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 10, preferentemente 7, átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 10, preferentemente 6, átomos de carbono que está opcionalmente sustituido por radicales alquilo que tienen hasta 10, preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono, con la condición de que como máximo uno de los radicales represente un grupo arilo y al menos uno de los radicales represente un grupo alquilo o cicloalquilo, o en el que

R1 y R2

son de naturaleza alifática y, cuando se unen, forman un anillo heterocíclico con 4 a 6 miembros de anillo junto con el átomo de fósforo, en el que R3 representa un grupo alquilo con hasta 4 átomos de carbono,

Las fosfinas orgánicas terciarias adecuadas incluyen, por ejemplo, fosfinas terciarias con sustituyentes alifáticos lineales, como la trimetilfosfina, la trietilfosfina, la tri-n-propilfosfina, la dibutilfosfina, la tri-n-butilfosfina, la triisobutilfosfina, la tri-tertbutilfosfina, pentildimetilfosfina, pentildietilfosfina, pentildipropilfosfina, pentildibutilfosfina, pentildihexilfosfina, dipentiletilfosfina, dipentiletilfosfina, dipentilpropilfosfina, dipentilbutilfosfina, dipentilhexilfosfina, dipentilcotilfosfina, tripentilfosfina, hexildimetilfosfina, hexildietilfosfina, hexildipropilfosfina, hexildibutilfosfina,

dihexilmetilfosfina, dihexiletilfosfina, dihexilpropilfosfina, dihexilbutilfosfina, trihexilfosfina, trioctilfosfina, tribencilfosfina, bencildimetilfosfina, dimetilfenilfosfina o butilfosfaciopentano.

Otras fosfinas orgánicas terciarias adecuadas para el procedimiento según la invención son, por ejemplo, también las tert-fosfinas conocidas del documento EP 1 422 223 A1, que presentan al menos un radical cicloalifático unido directamente al fósforo, como por ejemplo La ciclopentildimetilfosfina, la ciclopentildietilfosfina, la ciclopentidipropilfosfina, la ciclopentidisopropilfosfina, las ciclopentidibutilfosfinas con cualquier radical butílico isomérico, las ciclopentidihexilfosfinas con cualquier radical hexílico isomérico, la ciclopentidioctilfosfina con cualquier radical octílico isomérico, diciticlopentilfosfina, diciticlopentilfosfina, diciticlopentil-n-propilfosfina, diciticlopentilisopropilfosfina, diciticlopentilbutilfosfina con cualquier radical isomérico de butilo, diciticlopentilhexilfosfina con cualquier radical isomérico de hexilo, diciticlopentilfosfina con cualquier radical isomérico de octilo, triciticlopentilfosfina, ciclohexildimetilfosfina, ciclohexildietilfosfina, ciclohexil-di-n-propilfosfina, ciclohexil-diisopropilfosfina, ciclohexildibutilfosfinas con cualquier radical isomérico de butilo, ciclohexildihexilfosfina con cualquier radical isomérico de hexilo, ciclohexidioctilfosfina con cualquier radical isomérico de octilo, la diciticlohexilmetilfosfina, la diciticlohexiletilfosfina, la diciticlohexil-n-propilfosfina, la diciticlohexilisopropilfosfina, la diciticlohexilbutilfosfina con cualquier radical isomérico de butilo, la diciticlohexilfosfina con cualquier radical hexilo isomérico, la diciticlohexil-octilfosfina con cualquier radical octilo isomérico y la triciticlohexilfosfina.

Otras fosfinas orgánicas terciarias adecuadas para el procedimiento según la invención son, por ejemplo, también las tert-fosfinas conocidas del documento EP 1 982 979 A1 que presentan uno o dos restos alquilo terciarios, unidas directamente al fósforo, como por ej. , di-tert-butilmetilfosfina, di-tert-butilfosfina, di-tert-butil-n-propilfosfina, di-tert-butilisopropilfosfina, di-tert-Amildimetilfosfina, tert.-amildietilfosfina, tert.-amildi-n-propilfosfina, tert.-amildiisopropilfosfina, tert.-amildibutilfosfinas con cualquier radical butílico isomérico para los radicales butílicos no terciarios, tert-butildihexilfosfinas con cualquier radical hexílico isomérico, pero con a lo sumo uno de los radicales hexílicos con un átomo tert-C unido directamente al fósforo, tert-butidioctilfosfinas con cualquier radical octílico isomérico, pero con a lo sumo uno de los radicales octílicos con un átomo tert C-atom, di-tert-butil-metil-fosfina, di-tert-butil-til-fosfina, di-tert-butil-n-propil-fosfina, di-tert-butilisopropil-fosfina, di-tert- butilfosfinas en las que el radical butilo no terciario puede ser n-butilo, isobutilo, 2-butilo o ciclobutilo, di-tert-butilhexilfosfinas que tengan cualquier radical hexilo isomérico que no tenga un terc-butilo -. C, di-tert-butildifosfinas con cualquier radical octílico isomérico que no tenga un átomo de tert. C unido directamente al fósforo, tert.-amildimetilfosfina, tert. amildietilfosfina, tert.-amildi-n-propilfosfina, tert.-amildiisopropilfosfina, tert.-amildibutilfosfinas que tengan cualquier radical butilo isomérico, pero en las que como máximo uno de los radicales butilo sea tert. butilo, tert.-amilotiofosfinas con cualquier radical hexilo isomérico, pero en las que como máximo uno de los radicales hexilo tiene un átomo de tert.-C unido directamente al fósforo, tert.-amilotiofosfinas con cualquier radical octilo isomérico, pero en las que como máximo uno de los radicales octilo tiene un átomo de tert.-C unido directamente al fósforo, di-tert.-amilotiofina, di-tert.- amiletilfosfina, di-tert.-amil-n-propilfosfina, di-tert.-amilisopropilfosfina, di-tert.-amilbutilfosfinas en las que el radical butilo puede ser n-butil, isobutil, 2-butil o ciclobutil, di-tert. amilhexilfosfinas con cualquier radical hexilo isomérico que no tenga un átomo de tert.C unido directamente al fósforo, di-tert. las amilofosfinas que tengan cualquier radical octílico isomérico que no tenga un átomo tert. C unido directamente al fósforo, la adamantildimetilfosfina, la adamantildietilfosfina, la adamantildipropilfosfina, la adamantidisopropilfosfina, las adamantidibutilfosfinas que tengan cualquier radical butílico isomérico, pero en las que como máximo uno de los radicales butílicos tenga un átomo tert. C, adamantidihexilfosfinas con cualquier radical hexilo isomérico, pero donde a lo sumo uno de los radicales hexilo tiene un átomo tert.C unido directamente al fósforo, adamantidioctilfosfinas con cualquier radical octilo isomérico, pero donde a lo sumo uno de los radicales octilo tiene un átomo tert. C, diadamantilmetilfosfina, diadamantiletilfosfina, diadamantil-n-propilfosfina, diadamantilisopropilfosfina, diadamantilbutilfosfinas en el cual el radical butílico puede ser n-butilo, iso-butilo, 2-butilo o ciclobutilo, diadamantilhexilfosfinas que tiene cualquier radical hexílico isomérico que no tiene un tert. C directamente unido al fósforo, y las diadamantilfosfinas que tengan cualquier radical hexilo isomérico que no tenga un átomo tert.C directamente unido al fósforo.

Preferentemente, en el procedimiento según la invención, el catalizador B1 comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en dichas fosfinas terciarias que tienen sustituyentes alifáticos lineales.

Los catalizadores B1, de manera muy especialmente preferente, contienen tri-n-butilfosfina y/o trioctilfosfina o mezclas de los mismos.

En el procedimiento según la invención, el catalizador B1 se usa generalmente en una concentración, basada en el peso de la composición de poliisocianato A usada, del 0,005 % al 10,0 % en peso, preferentemente del 0,010 % al 5,0 % en peso y de manera particularmente preferente del 0,1 % al 3,0 % en peso.

Catalizador B2

Los catalizadores B2 adecuados para el procedimiento según la invención son, en principio, todos los compuestos que provocan una rápida trimerización de los grupos isocianato y de los grupos uretdiona para dar estructuras de

isocianurato a temperaturas elevadas de al menos 100 °C, preferentemente de al menos 120 °C, más preferentemente de al menos 140 °C y más preferentemente de al menos 160 °C.

En este contexto, rápido significa que la trimerización en la etapa de curado final se completa sustancialmente en un periodo de tiempo de como máximo 24 horas, preferentemente de como máximo 12 horas y más preferentemente de como máximo 60 minutos y más preferentemente de como máximo 30 minutos. La reacción de trimerización es sustancialmente completa cuando solo está presente como máximo el 40 % en moles, más preferentemente como máximo el 20 % en moles y más preferentemente como máximo el 5 % en moles de la suma de grupos reactivos originalmente presentes en el polímero de poliisocianato C, correspondiente a la suma de grupos isocianato y uretdiona. Preferentemente, se usan catalizadores B2 en los que, durante una "trimerización rápida" en el sentido de la presente solicitud, después de un máximo de 6 horas a una temperatura de al menos 120 °C, sigue habiendo como máximo un 20 % en moles de los grupos isocianato contenidos originalmente en la composición de poliisocianato A. La medición de la cantidad de grupos isocianatos residuales se realiza preferentemente mediante espectroscopia ATR procedimiento el máximo del pico de absorción de isocianatos frente a la composición inicial A normalizada frente a las vibraciones CH en 2700-3100 cm⁻¹.

La reacción de trimerización también puede medirse mediante el seguimiento del valor Tg, si procede. La reacción de trimerización es sustancialmente completa cuando la Tg del componente no aumenta más de 15 °C, más preferentemente no más de 10 °C y más preferentemente no más de 5 °C después de 60 minutos cuando la temperatura de reticulación se incrementa en 20 °C.

Los catalizadores B2 adecuados en este contexto son, en particular, aquellos que muestran una actividad esencialmente nula en comparación con el catalizador B1 en las condiciones de reacción usadas para la polimerización catalítica, es decir, la temperatura y el tiempo. "Esencialmente sin actividad" significa aquí que el catalizador B2 tiene un coeficiente de velocidad de reacción para la conversión de grupos de isocianato $k(T)_{\text{ISOB2}}$ que es menor que el coeficiente de velocidad de reacción $k(T)_{\text{ISOB1}}$ en al menos un factor de 2, preferentemente en un factor de 3, de manera particularmente preferente en un factor de 4, en las condiciones de reacción que prevalecen aquí en comparación con B1. La "reacción de los grupos isocianato" se refiere a la reacción de los grupos isocianato para formar al menos una estructura seleccionada del grupo que consiste en estructuras de uretano, urea, uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y oxadiazintrona.

Los coeficientes de velocidad de reacción pueden determinarse por procedimientos generalmente conocidos a partir de la velocidad de reacción del grupo isocianato a las temperaturas de reacción deseadas, si es necesario individualmente en solución. Para ello, se observa la reacción en un intervalo de hasta un máximo del 10 % de conversión mediante IR o NIR o RMN y se traza la degradación de la concentración de isocianato en función del tiempo a una temperatura determinada.

Los catalizadores B2 adecuados para el procedimiento según la invención son, por ejemplo, aminas terciarias simples, como trietilamina, tributilamina, N,N-dimetilanilina, N-etilpiperidina o N, N'-dimetilpiperazina. Los catalizadores adecuados son también las hidroxialquilaminas terciarias descritas en el documento GB 2 221 465, como por ejemplo la trietanolamina, la N-metil-dietanolamina, la dimetiletanolamina, la N-isopropildietanolamina y la 1-(2-hidroxietil)pirrolidina, o los sistemas de catalizadores descritos en el documento GB 2 222 161 y consistentes en mezclas de aminas bicíclicas terciarias, como por ejemplo el DBU, con alcoholes alifáticos simples de bajo peso molecular.

Un gran número de compuestos metálicos diferentes son también adecuados como catalizadores de trimerización B2 para el procedimiento según la invención. Son adecuados, por ejemplo, los octoatos y naftenatos de manganeso, hierro cobalto, níquel, cobre, cinc, circonio, cerio o plomo o sus mezclas descritos en el documento DE-A 3 240 613 como catalizadores o sus mezclas con acetatos de litio, sodio, potasio, calcio o bario, las sales sódicas y potásicas de ácidos alcano-carboxílicos lineales o ramificados con hasta 10 átomos de C, como por ejemplo el ácido propiónico, el ácido butírico, el ácido valérico, el ácido caproico, el ácido heptanoico, el ácido caprílico, el ácido pelargónico, el ácido cáprico y el ácido undecilo conocidos del documento DE-A 3 219 608, las sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de ácidos mono y policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos con 2 a 20 átomos de C, como por ejemplo el benzoato de sodio o de potasio conocidas del documento EP-A 0 100 129, los fenolatos alcalinos, como por ejemplo el fenolato de sodio o de potasio conocidos de los documentos GB-PS 1 391 066 y GB-PS 1 386 399, los óxidos, hidróxidos, carbonatos, alcoholatos y fenolatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, las sales de metales alcalinos de compuestos enolizables así como sales metálicas de ácidos carboxílicos alifáticos o cicloalifáticos débiles, como por ejemplo el metóxido de sodio, el acetato de sodio, el acetato de potasio, el éster acetacético de sodio, el 2-etilhexanoato de plomo y el naftenato de plomo conocidos del documento GB 809 809, los compuestos metálicos alcalinos básicos acomplexados con éteres de corona o alcoholes poliéter, como por ejemplo los carboxilatos de sodio o de potasio acomplexados conocidos de los documentos EP-A 0 056 158 y EP-A 0 056 159, la sal potásica de pirrolidinona conocida del documento de EP-A 0 033 581 el compuesto complejo mono o polinuclear de titanio, circonio y/o hafnio, como por ejemplo el tetra-n-butilato de circonio, el tetra-2-etilhexanoato de circonio y el tetra-2-etilhexilato de circonio, conocido del documento EP 13196508.9 así como los compuestos de estaño del tipo descrito en European Polymer Journal, Vol. 16, 147-148 (1979), como por ejemplo el dicloruro de dibutilestaño, el dicloruro de

difenilestaño, el trifenilestanol, el acetato de tributilestaño, el óxido de tributilestaño, el octoato de estaño, el dibutil(dimetoxi)estano y el imidazolato de tributilestaño.

Otros catalizadores de trimerización B2 adecuados para el procedimiento según la invención son, por ejemplo, los hidróxidos de amonio cuaternario, como por ejemplo hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de trimetilbencilamonio, hidróxido de N,N-dimetil-N-(2-hidroxietil) amonio, hidróxido de N-(2-hidroxietil)-N,N-dimetilN-(2,2'-dihidroximetilbutil) amonio y 1-(2-hidroxietil)-1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octano (monoducto de óxido de etileno y agua sobre 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octano) conocidos de los documentos DE-A 1 667 309, EP-A 0 013 880 y EP-A 0 047 452, los hidróxidos de hidroxialquilamonio cuaternario, como por ejemplo el hidróxido de N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxietil)-amonio, conocidos de los documentos EP-A 37 65 o EP-A 10 589, los carboxilatos de trialquilhidroxilamonio, como por ejemplo el N,N,N-trimetil-N-2-hidroxipropilamonio p-terc-butilbenzoato y el N,N,N-trimetil-N-2-hidroxipropilamonio 2-etilhexanoato, conocidos de los documentos DE-A 2631733, EP-A 0 671 426, EP-A 1 599 526 y US 4.789.705, los carboxilatos cuaternarios de bencilamonio, como por ejemplo pivalato de N-bencil-N,N-dimetil-N-etilamonio, 2-etilhexanoato de N-bencil-N,N-dimetil-N-etilamonio, 2-etilhexanoato de N-bencil-N,N-tributilamonio, 2-etilhexanoato de N,N-dimetil-N-etil-(4-metoxibencil)amonio o pivalato de N,N,N-tributil-N-(4-metoxibencil)amonio conocidos del documento EP-A 1 229 016, los hidroxicarboxilatos de amonio tetrasustituídos, como el lactato de tetrametilamonio, conocidos del documento WO 2005/087828, los fluoruros de amonio cuaternario o de fosfonio, como por ejemplo los fluoruros de N-metil-N,N,N-trialquilamonio que contienen radicales alquilo C₈-C₁₀, el fluoruro de N,N,N-tetra-n-butilamonio, el fluoruro de N,N,N-trimetil-N-bencilamonio conocidos del documento , el fluoruro de tetrametilfosfonio, el fluoruro de tetraetilfosfonio o el fluoruro de tetra-n-butilfosfonio, conocidos de los documentos EP-A 0 339 396, EP-A 0 379 914 y EP-A 0 443 167, los polifluoruros cuaternarios de amonio y de fosfonioamonio cuaternario y polifluoruro de fosfonio, como por ejemplo el hidrogenopolifluoruro de benciltrimetilamonio, conocidos de los documentos EP-A 0 798 299, EP-A 0 896 009 y EP-A 0 962 455, los alquilcarbonatos de tetraalquilamonio conocidos del documento EP-A 0 668 271 y que se obtienen por reacción de aminas terciarias con dialquilcarbonatos, o amonioalquilcarbonatos cuaternarios con estructura de betaína, los hidrógenocarbonatos de amonio cuaternario, como por ejemplo el bicarbonato de colina, conocidos del documento WO 1999/023128, las sales de amonio cuaternarias que se pueden obtener a partir de aminas terciarias y de ésteres alquilantes de ácidos fosfóricos, como por ejemplo los productos de reacción de la trietilamina, el DABCO o la N-metilmorfolina con el fosfato de dimetilo conocidos del documento EP 0 102 482, o las sales de amonio tetrasustituídas de lactamas, como por ejemplo el caprolactamato de trioctilamonio o el caprolactamato de dodeciltrimetilamonio, conocidas del documento WO 2013/167404.

Otros catalizadores de trimerización B2 adecuados para el procedimiento según la invención pueden encontrarse, por ejemplo, en J. H. Saunders y K. C. Frisch, Polyurethanes Chemistry and Technology, p. 94 y siguientes (1962) y la bibliografía allí citada.

Los catalizadores B2 se pueden usar en el procedimiento según la invención tanto individualmente como en forma de cualquier mezcla entre ellos.

Los catalizadores B2 preferentes son compuestos metálicos del tipo mencionado, en particular carboxilatos y alcoholatos de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, estaño o circonio, así como compuestos orgánicos de estaño del tipo mencionado.

Los catalizadores de trimerización B2 particularmente preferentes son las sales de estaño, sodio y potasio de ácidos carboxílicos alifáticos con 2 a 20 átomos de C.

Los catalizadores de trimerización B2 muy preferentes para el procedimiento según la invención son el acetato de potasio y el octoato de estaño.

En el sentido de la invención, se entiende por catalizador la combinación de sustancia activa y disolventes adecuados, coactivadores, diluyentes reactivos, tal como se usan en los ejemplos.

En el procedimiento según la invención, el catalizador de trimerización B2 se usa generalmente en una concentración, basada en la cantidad de composición de poliisocianato A usada, del 0,0005 % a 15,0 % en peso, preferentemente del 0,010 % al 10,0 % en peso y de manera particularmente preferente del 0,1 % a 5,0 % en peso.

Según una forma de realización preferente de la invención, se usa al menos un compuesto básico, en particular sales de ácidos carboxílicos, como catalizador B2. En particular, también se pueden usar mezclas de diferentes compuestos básicos como catalizador B2.

Según otra forma de realización preferente de la invención, se usa al menos un compuesto básico de los metales alcalinos o alcalinotérreos, en particular sus sales de ácidos carboxílicos tales como el acetato de potasio, y un poliéter como catalizador B2. El poliéter tiene al menos 2, preferentemente al menos 4, de manera particularmente preferente al menos 6 y especialmente al menos 8 unidades consecutivas de óxido de etileno en la molécula.

Según una forma de realización particularmente preferente de la presente invención, el catalizador B2 es un poliéter que tiene al menos 2, preferentemente 4 y más preferentemente al menos 6 unidades consecutivas de óxido de etileno

en la molécula. En este poliéter se encuentra disuelta una sal alcalina de potasio, litio o sodio con una concentración de iones metálicos de entre el 0,01 % en peso y el 50 % en peso, preferentemente de entre el 0,1 % en peso y el 25 % en peso, particularmente preferente de entre el 0,5 % en peso y el 15 % en peso y especialmente de entre el 1 % en peso y el 10 % en peso. Lo más preferente es un poliéter con al menos 7 unidades consecutivas de óxido de etileno en la molécula, en la que se disuelve al menos una parte de la sal alcalina de potasio.

En el procedimiento según la invención, cuando se usan sales básicas de ácidos carboxílicos, el catalizador de trimerización B2 se usa generalmente en una concentración, basada en la cantidad de composición de poliisocianato A) usada, del 0,04 % al 15,0 % en peso, preferentemente del 0,10 % al 8,0 % en peso y de manera particularmente preferente del 0,5 % al 5,0 % en peso. En este caso, para el cálculo de la concentración solo se considera la mezcla del al menos un compuesto básico como catalizador de trimerización B2.

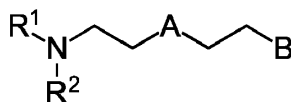
Los catalizadores B1 y B2 usados en el procedimiento según la invención son generalmente suficientemente solubles o dispersables en la composición de poliisocianato A en las cantidades necesarias para iniciar la reacción de reticulación. Por lo tanto, la adición de los catalizadores B1 y B2 a la composición de poliisocianato A se realiza preferentemente en sustancia.

Sin embargo, si es necesario, los catalizadores B1 y B2 también se pueden usar disueltos en un disolvente orgánico adecuado para mejorar su incorporación. Los disolventes adecuados son todos aquellos que no influyen negativamente en la actividad de los catalizadores B1 y B2 en las condiciones de reacción seleccionadas, en particular que no entran en reacciones químicas con los catalizadores B1 y B2, desactivándolos o "envenenándolos". El grado de dilución de las soluciones catalizadoras puede seleccionarse libremente dentro de un intervalo muy amplio.

Los disolventes catalizadores adecuados son, por ejemplo, disolventes inertes a los grupos isocianato como por ejemplo hexano, tolueno, xileno, clorobenceno, acetato de etilo, acetato de butilo, éter dimetílico de dietilenglicol, éter dimetílico de dipropilenglicol, monometilo de etilenglicol o acetato de éter etílico, acetato de éter etílico y butílico de dietilenglicol, acetato de éter monometílico de propilenglicol, acetato de 1-metoxipropil-2, acetato de 3-metoxibutil, diacetato de propilenglicol, acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, ciclohexanona, lactonas como la β -propiolactona, la γ -butirolactona, la ϵ -caprolactona y la ϵ -metilcaprolactona, pero también disolventes como la N-metilpirrolidona y la N-metilcaprolactama, el carbonato de 1,2-propileno, el cloruro de metileno, el dimetil sulfóxido, el fosfato de tritilo o cualquier mezcla de dichos disolventes.

En la medida en que se usen disolventes catalizadores en el procedimiento según la invención, se usan preferentemente disolventes catalizadores que lleven grupos reactivos hacia los isocianatos y que puedan incorporarse al material plástico de poliisocianurato. Ejemplos de estos disolventes son los alcoholes simples monohídricos o polihídricos, como el metanol, el etanol, el n-propanol, el isopropanol, el n-butanol, el n-hexanol, el 2-etil-1-hexanol, el etilenglicol, el propilenglicol, los butanodiolos isoméricos, el 2-etil-1,3-hexanodiol o el glicerol; los alcoholes éter, como. 1-metoxi-2-propanol, 3-etil-3-hidroximetiloxetano, alcohol tetrahidrofurfurílico, éter monometílico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol o también poliglicoles líquidos de alto peso molecular, polipropilenglicoles, polietilenglicoles mixtos y sus éteres monoalquílicos; alcoholes ésteres, 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-pentanediol; alcoholes insaturados como, por ejemplo alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetil-alílico o alcohol oleico; alcoholes aralíficos como el alcohol bencílico; amidas N-monosustituidas como la N-metilformamida, la N-metilacetamida, la cianoacetamida o la 2-pirrolidinona; o cualquier mezcla de dichos disolventes.

Además, se ha demostrado que los compuestos según la fórmula (II) a continuación son particularmente adecuados como catalizadores B2



(II)

en donde R^1 y R^2 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, alquilo ramificado C5, alquilo no ramificado C5, alquilo ramificado C6, alquilo no ramificado C6, alquilo ramificado C7 y alquilo no ramificado C7;

A se selecciona del grupo formado por O, S y NR^3 , en donde R^3 se selecciona del grupo formado por hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo e isobutilo; y

B, independientemente de A, se selecciona del grupo formado por OH, SH, NHR^4 y NH_2 , en donde R^4 se selecciona del grupo formado por metilo, etilo y propilo

En una forma de realización preferente, A es NR^3 , en donde R^3 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno,

variante, R^4 se selecciona del grupo formado por metilo, etilo y propilo. Preferentemente R^4 es metilo o etilo. Se prefiere especialmente el R^4 metilo.

En una cuarta variante de esta forma de realización, B es NH_2 y R^1 y R^2 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, alquilo ramificado C5, alquilo no ramificado C5, alquilo ramificado C6, alquilo no ramificado C6, alquilo ramificado C7 y alquilo no ramificado C7. Preferentemente, R^1 y R^2 son independientemente metilo o etilo. Se prefieren especialmente R^1 y R^2 metilo.

También son adecuados los aductos de un compuesto según la fórmula (II) y un compuesto que tenga al menos un grupo isocianato.

El término genérico "aducto" se entiende como aductos de uretano, tiouretano y urea de un compuesto según la fórmula (II) con un compuesto que tenga al menos un grupo isocianato. Se prefiere especialmente un aducto de uretano. Los aductos según la invención se forman haciendo reaccionar un isocianato con el grupo funcional B del compuesto definido en la fórmula (II). Si B es un grupo hidroxilo, se forma un aducto de uretano. Si B es un grupo tiol, se forma un aducto tiouretano. Y si B es NH_2 o NHR^4 , se forma un aducto de urea.

Aditivos E

Los materiales plásticos de poliisocianurato D que se pueden obtener mediante el procedimiento según la invención se caracterizan ya como tales, es decir, sin la adición de los correspondientes agentes auxiliares y aditivos E, por una muy buena resistencia a la luz, en particular cuando se usa una composición de poliisocianato alifático A. Sin embargo, en la producción de estos materiales plásticos, puede ser posible usar agentes auxiliares y aditivos convencionales E, como cargas convencionales, estabilizadores UV, antioxidantes, agentes de desmoldeo, secuestradores de agua, aditivos de deslizamiento, antiespumantes, agentes de flujo, aditivos reológicos, retardadores de llama y/o pigmentos. Estos agentes auxiliares y aditivos E, a excepción de las cargas y los retardantes de llama, suelen estar presentes en la resina de poliisocianurato D en una cantidad inferior al 10 % en peso, preferentemente inferior al 5 % en peso, particularmente preferente hasta el 3 % en peso, basado en la composición de poliisocianato A. Los retardantes de llama suelen estar presentes en la resina de poliisocianurato en cantidades no superiores al 70 % en peso, preferentemente no superiores al 50 % en peso, de manera particularmente preferente no superiores al 30 % en peso, calculado como la cantidad total de retardantes de llama usados, basado en la composición de poliisocianato A.

Las cargas adecuadas E_w son, por ejemplo, $Al(OH)_3$, $CaCO_3$, pigmentos metálicos como TiO_2 y otras cargas comunes conocidas. Estas cargas E_w se usan preferentemente en cantidades de como máximo el 95 % en peso, preferentemente como máximo el 80 % en peso, de manera particularmente preferente como máximo el 50 % en peso, calculado como la cantidad total de cargas usadas en relación con la composición de poliisocianato A.

Los estabilizadores UV adecuados E_x pueden seleccionarse preferentemente del grupo formado por los derivados de piperidina, como. 4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-benzoiloxi-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina, bis(2,2,6,6-tetra-metil-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)-dodecanedioato; derivados de la benzofenona, como por ejemplo, la 2,4-dihidroxi-, la 2-hidroxi-4-metoxi-, la 2-hidroxi-4-octoxi-, la 2-hidroxi-4-dodeciloxi- o la 2,2'-dihidroxi-4-dodeciloxi-benzofenona; derivados del benzotriazol, por ejemplo 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-di-tert-pentilfenol, 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-(1,1,2,3,3) fenol, 1,3,3-tetrametilbutil)fenol, isoocetil-3-(3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenilpropionato), 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, como por ejemplo, 2-etil-2'-etoxi- o 4-metil-4'-metoxialanilida; ésteres del ácido salicílico, como el éster fenílico del ácido salicílico, el éster 4-tert-butilfenílico del ácido salicílico, el éster 4-tert-octilfenílico del ácido salicílico; derivados del éster del ácido cinámico, como por ejemplo éster metílico del ácido α -ciano- β -metilo-4-metoxicinámico, éster butílico del ácido α -ciano- β -metilo-4-metoxicinámico, éster etílico del ácido α -ciano- β -fenilcinámico, éster isoocílico del ácido α -ciano- β -fenilcinámico; y derivados del éster malónico como por ejemplo, éster dimetálico del ácido 4-metoxibencilideno malónico, éster dietílico del ácido 4-metoxibencilideno malónico, éster dimetálico del ácido 4-butoxi-bencilideno malónico. Estos estabilizadores de luz preferentes se pueden usar individualmente o en cualquier combinación entre ellos.

Los estabilizadores UV E_x particularmente preferentes para los materiales plásticos de poliisocianurato D que pueden prepararse según la invención son aquellos que absorben completamente la radiación de una longitud de onda < 400 nm. Entre ellos se encuentran, por ejemplo, los mencionados derivados del benzotriazol. Los estabilizadores UV muy preferentes 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, uno o más de los estabilizadores UV a modo de ejemplo E_x se añaden a la composición de poliisocianato A preferentemente en cantidades del 0,001 % al 3,0 % en peso, más preferentemente del 0,01 % a 2 %

en peso, calculado como la cantidad total de estabilizadores UV usados basado en el peso total de la composición de poliisocianato A.

Los antioxidantes adecuados_{Ey} son preferentemente fenoles estéricamente obstaculizados, que pueden seleccionarse preferentemente del grupo que consiste en 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol (ionol), pentaeritritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-propionato), octadecil-3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-propionato, bis(3-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato de trietilenglicol, 2,2'-tiobis(4-metil-6-tert-butilfenol) y 2,2'-tiodietil bis[3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato]. En caso necesario, se pueden usar individualmente o en cualquier combinación entre ellos.

Estos antioxidantes E_y se usan preferentemente en cantidades del 0,01 % al 3,0 % en peso, de manera particularmente preferente del 0,02 % al 2,0 % en peso, calculado como la cantidad total de antioxidantes usados en relación con la composición de poliisocianato A.

El procedimiento según la invención puede llevarse a cabo sin disolventes, aparte de las pequeñas cantidades de disolventes catalizadores que pueden tener que usarse. En particular, sin embargo, cuando se usa según la invención para la producción de revestimientos o películas, la composición de poliisocianato A también se puede diluir con disolventes orgánicos, si es necesario, para reducir la viscosidad de procesamiento. Los disolventes adecuados para este fin son, por ejemplo, los disolventes catalizadores ya descritos anteriormente que son inertes a los grupos isocianato.

En el uso según la invención para la fabricación de películas, productos semiacabados o piezas moldeadas, los agentes de desmoldeo interno E_z pueden finalmente añadirse también como otros agentes auxiliares y aditivos E.

Se trata preferentemente de los tensioactivos no iónicos que contienen unidades de perfluoroalquilo o polisiloxano, conocidos como agentes de desmoldeo, sales de alquilamonio cuaternario, como, por ejemplo, cloruro de trimetil etil amonio, cloruro de trimetil estearil amonio, cloruro de dimetil cetílico amonio, cloruro de trietil dodecil amonio, cloruro de trioctil metil amonio y cloruro de dietil ciclohexil dodecil amonio, fosfatos mono y dialquil ácidos con 2 a 18 átomos de carbono en el radical alquilo, 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, fosfato de bis(tridecanol), fosfato de estearilo, fosfato de distearilo y cualquier mezcla de dichos agentes desmoldantes.

Los agentes de desmoldeo E_z particularmente preferentes son los fosfatos ácidos mono y dialquilo mencionados, muy preferentemente aquellos con 8 a 12 átomos de carbono en el radical alquilo.

Los desmoldeantes internos E_z se usan opcionalmente de forma preferente en el procedimiento según la invención en cantidades del 0,01 % al 3,0 % en peso, particularmente de forma preferente del 0,02 % al 2,0 % en peso, calculado como la cantidad total de desmoldeante interno usado en relación con la composición de poliisocianato A.

En la preparación de un polímero de poliisocianato C, se proporciona en el primer paso una mezcla de la composición de poliisocianato A descrita, un catalizador B1 y un catalizador B2. La composición de poliisocianato A puede así añadirse, opcionalmente al vacío o bajo gas inerte, como el nitrógeno, y opcionalmente procedimiento los disolventes antes mencionados, así como agentes auxiliares y aditivos, los catalizadores B1 y B2 o una mezcla de diferentes catalizadores B1 y una mezcla de diferentes catalizadores de trimerización B2 y mezclarse homogéneamente con la ayuda de una unidad de mezcla adecuada. La adición de los catalizadores B1 y B2 y del disolvente, que también se puede usar, así como de los agentes auxiliares y aditivos E puede tener lugar en cualquier orden, uno tras otro, o en una mezcla en las cantidades indicadas anteriormente, generalmente a una temperatura de -40 °C a 100 °C, preferentemente de 0 °C a 80 °C, de manera particularmente preferente de 10 °C a 60 °C.

La aplicación de las mezclas de reacción catalizadas obtenidas de este modo puede llevarse a cabo según diferentes procedimientos conocidos *per se*, en función del uso previsto. Para la producción de películas o revestimientos, como lacas, se puede aplicar una mezcla de catalizador B1, catalizador B2 y composición de poliisocianato A, por ejemplo, mediante pulverización, rociado, cepillado, inmersión, inundación, impresión, raspado, laminado en una o más capas a cualquier sustrato, como metal, madera, vidrio, piedra, materiales cerámicos, hormigón, materiales plásticos duros y flexibles, textiles, cuero y papel, que también pueden recibir imprimaciones convencionales antes del revestimiento.

Para la producción de cuerpos sólidos, tales como productos semiacabados o piezas moldeadas, la mezcla de catalizador B1, catalizador B2 y composición de poliisocianato A puede llenarse en moldes abiertos o cerrados, por ejemplo, mediante un simple vertido a mano, o con la ayuda de máquinas adecuadas, tales como las máquinas de baja o alta presión usadas habitualmente en la tecnología del poliuretano.

Reticulación catalítica

La presente solicitud distingue entre una "polimerización catalítica" y una "trimerización catalítica". La polimerización catalítica tiene lugar a una temperatura máxima de 100 °C y se cataliza preferentemente con la presencia del catalizador B1. El resultado de la "polimerización catalítica" es el polímero de poliisocianato C, que se caracteriza

porque preferentemente al menos el 5 % en peso, preferentemente al menos el 10 % en peso, de manera particularmente preferente al menos el 20 % en peso y más preferentemente al menos el 30 % en peso, de los isocianatos presentes en la composición de poliisocianato A se han convertido en grupos uretdiona.

- 5 Esto debe distinguirse de la trimerización catalítica, que se lleva a cabo en una etapa de procedimiento posterior a la polimerización catalítica y a una temperatura superior a la temperatura de polimerización catalítica.

La trimerización catalítica se lleva a cabo a una temperatura que es al menos 20 °C, preferentemente al menos 40 °C y más preferentemente al menos 60 °C superior a la temperatura a la que se lleva a cabo la polimerización catalítica.

- 10 La polimerización catalítica de la composición de poliisocianato A a un polímero de poliisocianato C suele comenzar con la adición del catalizador. La velocidad de reacción y la selectividad de la conversión en grupos uretdiona pueden controlarse opcionalmente calentando la composición de poliisocianato A o los sustratos recubiertos o los moldes rellenos, siendo la temperatura media óptima de reacción de -20 °C a 100 °C, preferentemente de 0 °C a 60 °C, más preferentemente de 5 °C a 30 °C.

- 15 En una forma de realización preferente del procedimiento según la invención, se prefiere una reticulación relativamente lenta durante la polimerización catalítica para permitir una buena disipación del calor al entorno y evitar el sobrecalentamiento del producto o la activación del catalizador B2. Por lo tanto, la polimerización catalítica se lleva a cabo durante un período de al menos 6 horas hasta 14 días hasta que es "en gran medida completa" tal como se define a continuación.

- 20 Dado que el objetivo de la polimerización catalítica es producir un polímero de isocianato C transportable, la polimerización catalítica se lleva a cabo preferentemente hasta un punto en el que el polímero de isocianato C resultante tiene un módulo G' determinado por un reómetro de placa/placa según la norma ISO 6721-10:2015-09 a una frecuencia de 1/s a 23 °C de al menos $1 \cdot 10^6$ Pa, preferentemente $5 \cdot 10^6$ Pa y, en particular, preferentemente $1 \cdot 10^7$ Pa. En este punto, el polímero de poliisocianato C está "seco" en el sentido de esta solicitud.

- 25 El curso de la reacción puede seguirse inicialmente mediante la determinación titrimétrica del contenido de NCO, pero a medida que la reacción progresa, la gelificación y la solidificación de la mezcla de reacción se producen rápidamente, haciendo imposibles los procedimientos de análisis químico por vía húmeda. La conversión posterior de los grupos isocianato solo puede seguirse por procedimientos espectroscópicos, por ejemplo, mediante espectroscopia ATR procedimiento la intensidad de la banda de isocianato a aproximadamente 2270 cm⁻¹.

- 30 En particular, se considera que la polimerización catalítica o la trimerización catalítica se ha completado cuando, en un período de al menos 3 horas, la altura del pico máximo de al menos un grupo funcional de la lista isocianato, isocianurato, uretdiona no cambia en más de un 5 %, según se determina por espectroscopia infrarroja de reflexión total atenuada (ATR) frente a la composición de partida A o C.

- 35 Según una forma de realización preferente del procedimiento según la invención, la polimerización catalítica es "sustancialmente completa" cuando la composición de poliisocianato A ha alcanzado un módulo G' de al menos 10^6 Pa y el G' no cambia en más de un 10 % en 6 horas.

Polímero de isocianato C

- 40 En una forma de realización preferente, la polimerización catalítica con un catalizador B1 adecuado según la invención conduce a un producto con una temperatura de transición vítrea Tg de entre 0 °C y 90 °C. Más preferentemente, la temperatura de transición vítrea está entre 10 °C y 70 °C, y más preferentemente, la temperatura de transición vítrea está entre 25 °C y 60 °C

- 45 Este producto tiene un módulo G' determinado por un reómetro de placa/placa según la norma ISO 6721-10:2015-09 a una frecuencia de 1/s a 23 °C de al menos $1 \cdot 10^6$ Pa, preferentemente al menos $5 \cdot 10^6$ Pa y más preferentemente al menos $1 \cdot 10^7$ Pa y, por tanto, está seco y, por lo tanto, puede apilarse sin bloqueos contra las superficies que no están cubiertas por la mezcla de reacción.

- 50 En otra forma de realización del procedimiento según la invención, el polímero de poliisocianato C tiene una temperatura de transición vítrea que está en el intervalo +/- 30 ° de la temperatura ambiente que prevalece durante la polimerización catalítica.

- 55 En una forma de realización particularmente preferente del procedimiento según la invención, el polímero de poliisocianato C tiene una temperatura de transición vítrea al menos igual a la temperatura ambiente que prevalece durante la polimerización catalítica. Se prefiere especialmente que la temperatura de transición vítrea del polímero de poliisocianato al final de la polimerización catalítica y al principio de la trimerización catalítica definida más adelante en esta solicitud sea de 60 °C o menos.

- 60 Se prefiere que el polímero de poliisocianato C contenga al menos 5 % en peso de grupos uretdiona con respecto a

la cantidad de grupos isocianato de la composición de poliisocianato A para su posterior reacción para formar la resina de poliisocianurato D.

- 5 Se ha demostrado que es especialmente práctico llevar a cabo la polimerización catalítica de la composición de poliisocianato A hasta un grado de conversión en el que más del 10 %, en particular más del 20 %, más preferentemente más del 30 %, de los grupos isocianato contenidos originalmente en la composición de poliisocianato A están todavía presentes como grupos isocianato libres o bloqueados reversiblemente en forma de grupos uretdiona, donde G' del polímero de poliisocianato C obtenido debería ser mayor de $1 \cdot 10^6$ Pa G'. En otras palabras, más del 10 %
10 en particular más del 20 %, más preferentemente más del 30 %, de los grupos isocianato contenidos originalmente en la composición de poliisocianato A están todavía presentes en el polímero de poliisocianato C en una forma que puede ser activada y convertida en un isocianurato por el catalizador B2 durante la trimerización catalítica en las condiciones de reacción dadas bajo la acción de una temperatura de al menos 100 °C, preferentemente al menos 120 °C, más preferentemente al menos 140 °C y muy de manera particularmente preferente al menos 180 °C.
- 15 Según una forma de realización preferente, el polímero de poliisocianato C está ya tan altamente reticulado al final de la polimerización catalítica que no puede disolverse completamente en los disolventes.

Formación del polímero de poliisocianato C

- 20 Según una forma de realización preferente de la invención, entre la polimerización catalítica y la trimerización catalítica o durante la trimerización catalítica, tiene lugar una remodelación del polímero de poliisocianato C. En este caso, la remodelación puede tener lugar, por ejemplo, calentando el polímero de poliisocianato C por encima de su temperatura de transición vítrea, en particular de 1 °C a 100 °C por encima de su temperatura de transición vítrea, de manera particularmente preferente de 10 °C a 50 °C por encima de su temperatura de transición vítrea.
- 25 En una forma de realización particular de la presente invención, la temperatura para la transformación se elige para estar por debajo de la temperatura de reacción para la trimerización catalítica. Así, el prepolímero C transformarse puede almacenarse y, si es necesario, transformarse de nuevo antes de la trimerización catalítica final.
- 30 En otra forma de realización preferente, la etapa de formación y la trimerización catalítica se combinan. En este caso, el conformado tiene lugar a una temperatura mayor que en la realización anterior. En esta forma de realización alternativa, la temperatura durante el conformado está preferentemente en el intervalo de temperaturas requerido para la trimerización catalítica. Esto es particularmente ventajoso para los procedimientos de formación cuya duración es mucho más corta que la duración de la trimerización catalítica a la temperatura dada. De este modo, la conformación
35 puede completarse antes de que se hayan trimerizado catalíticamente tantos grupos isocianatos libres o reversiblemente bloqueados del prepolímero C que ya no sea posible la conformación debido a la dureza de la pieza. Este paso de conformación rápida puede llevarse a cabo de forma especialmente ventajosa con una prensa calentada.
- 40 En una forma de realización preferente de la presente invención, la polimerización catalítica y la trimerización catalítica se llevan a cabo en un procedimiento de fabricación en continuo. Los procedimientos particularmente adecuados para la invención son el recubrimiento y la aplicación de adhesivo mediante rodillos, rasquetas, cabezales de pulverización, inundación, impresión en sistemas de recubrimiento de funcionamiento en continuo, procedimientos de bobinado de filamentos, procedimientos de pultrusión, procedimientos de preimpregnado, procedimientos de infusión, teniendo
45 todos estos procedimientos en común que implican al menos dos temperaturas de reacción diferentes y/o temperaturas ambiente.
- En otra forma de realización de la presente invención, la polimerización catalítica y la trimerización catalítica se llevan a cabo como parte de un procedimiento de fabricación discontinuo. Los procedimientos que son particularmente adecuados según la invención son los procedimientos de fundición, los procedimientos de infusión e inyección, los
50 procedimientos de inmersión e impregnación, así como el recubrimiento, la impresión o la pulverización.

Trimerización catalítica

- 55 El procedimiento para preparar un material plástico de poliisocianurato D según la invención comprende una etapa en la que el polímero de poliisocianato C se hace reaccionar por trimerización catalítica durante un período de tiempo de 48 horas como máximo, preferentemente de 24 horas como máximo, más preferentemente de 300 minutos como máximo y muy preferentemente de 60 minutos como máximo, a una temperatura de 100 °C como mínimo, preferentemente de 120 °C como mínimo, más preferentemente de 140 °C como mínimo y muy de manera particularmente preferente de 160 °C como mínimo, para obtener el material plástico de poliisocianurato D.
- 60 En una forma de realización preferente, el polímero de poliisocianato C se aísla como producto intermedio tras la finalización de la polimerización catalítica. Por lo tanto, aislado en el sentido de la invención significa que el producto intermedio no se convierte en material plástico de poliisocianurato D en el lugar donde se produjo. La distancia entre el lugar donde se lleva a cabo la polimerización catalítica y el lugar donde se lleva a cabo la trimerización catalítica es
65 preferentemente de al menos 10 m, más preferentemente de al menos 50 m, aún más preferentemente de al menos 500 m y más preferentemente de al menos 1.000 m.

En otra forma de realización preferente, la preparación del material plástico de poliisocianurato D por trimerización catalítica también puede realizarse in situ a partir del polímero de poliisocianato C obtenido por polimerización catalítica, es decir, directamente después de la polimerización catalítica. La transición de la polimerización catalítica a la trimerización catalítica se desencadena con un aumento de la temperatura de al menos 20 °C.

Una ventaja particular del procedimiento de dos pasos según la invención es que el polímero de poliisocianato C es estable para el almacenamiento durante días o semanas cuando la temperatura ambiente es como máximo de 60 °C, preferentemente como máximo de 40 °C, más preferentemente como máximo de 30 °C y más preferentemente como máximo de 25 °C.

En una forma de realización particularmente preferente de la presente invención, hay un intervalo de 12 horas a 1 año, preferentemente de 2 días a 6 meses, más preferentemente de 3 días a 3 meses, y más preferentemente de al menos 7 días a 2 meses entre la polimerización catalítica y la trimerización catalítica, durante el cual el prepolímero C se almacena a temperaturas de como máximo 30 °C, preferentemente como máximo 20 °C. La superación de las temperaturas de almacenamiento antes mencionadas durante un corto período de tiempo es inofensiva siempre que la combinación del alcance y la duración del aumento de temperatura no provoque una trimerización catalítica de más del 10 % de los grupos isocianato libres o reversiblemente bloqueados presentes en el polímero de poliisocianato C o que la Tg del polímero de poliisocianato C no aumente más de 20 °C. Un "almacenamiento" en el sentido de esta solicitud de patente incluye un cambio de ubicación, es decir, un transporte.

Se ha comprobado que es especialmente práctico iniciar la trimerización catalítica calentando el polímero de poliisocianato C a temperaturas de al menos 100 °C, preferentemente por encima de 120 °C, más preferentemente por encima de 140 °C y especialmente preferentemente por encima de 160 °C. Sin embargo, esta temperatura no debe superar la temperatura de descomposición del polímero de poliisocianato C o del material plástico de poliisocianurato D. Por lo tanto, la temperatura del material durante la trimerización catalítica no supera una temperatura de 400 °C, preferentemente 300 °C, particularmente preferente 280 °C.

Ha resultado especialmente práctico realizar la trimerización catalítica calentando el polímero de poliisocianato C a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea del poliisocianurato D que se va a formar. En otras palabras, la trimerización se lleva a cabo a temperaturas que corresponden al menos a la temperatura de transición vítrea de la resina de poliisocianurato D totalmente curada, preferentemente a una temperatura de al menos 10 °C, más preferentemente de al menos 30 °C y en particular de al menos 60 °C por encima de la temperatura de transición vítrea de la resina de poliisocianurato D. En este caso, se observan los límites superiores de temperatura mencionados. La Tg de la resina de poliisocianato totalmente curada puede leerse convenientemente en el segundo ciclo de calentamiento de la medición DSC, preferentemente en un programa de temperatura de 20 °C a 250 °C a una velocidad de calentamiento de 20 °C/minuto y una velocidad de enfriamiento de 50 °C/minuto, ya que la Tg de la resina de poliisocianurato D totalmente curada suele ser visible aquí.

Según una forma de realización preferente de la invención, la trimerización catalítica se realiza sin desactivación previa del catalizador B1. En particular, según la invención, la trimerización catalítica tiene lugar en presencia del catalizador B1 y del catalizador B2.

Según otra realización preferente de la invención, la trimerización catalítica tiene lugar después de la desactivación, preferentemente por oxidación del catalizador B1.

La reacción de trimerización del polímero de poliisocianato C para formar el material plástico de poliisocianurato D se continúa preferentemente hasta que hayan reaccionado al menos el 80 %, preferentemente al menos el 90 %, de manera particularmente preferente al menos el 95 % de los grupos de isocianato libres presentes originalmente en la composición de poliisocianato A. En otras palabras, solo a lo sumo el 20 %, a lo sumo el 10 %, de manera particularmente preferente a lo sumo el 5 % de los grupos de isocianato originalmente contenidos en la composición de poliisocianato A están preferentemente todavía presentes en el material plástico de poliisocianurato D según la invención. El porcentaje de grupos de isocianato aún presentes puede determinarse comparando el contenido de grupos de isocianato en la composición original de poliisocianato A con el contenido de isocianato. En el producto de reacción, por ejemplo, comparando los picos máximos de la banda del isocianato a aproximadamente 2270 cm⁻¹ mediante espectroscopia ATR, como se ha mencionado anteriormente.

La reacción de trimerización del polímero de poliisocianato C para formar el material plástico de poliisocianurato D en la etapa c) también se continúa preferentemente hasta que se hayan convertido en grupos poliisocianurato al menos el 20 % en peso, preferentemente al menos el 40 % en peso y de manera particularmente preferente al menos el 50 % en peso de los grupos uretdiona formados durante la polimerización catalítica. El porcentaje de grupos de uretdiona aún presentes puede determinarse comparando el contenido de grupos de uretdiona en el polímero de poliisocianato original C con el contenido de grupos de uretdiona en el producto de reacción D, por ejemplo, mediante la mencionada comparación de los picos máximos normalizados de la banda de uretdiona a aproximadamente 1765 cm⁻¹ procedimiento espectroscopia ATR.

Se sabe que las alturas de los picos en el espectro ATR no proporcionan valores absolutos de las concentraciones, pero proporcionan valores bien reproducibles que pueden correlacionarse con las concentraciones absolutas si es necesario.

El cambio en la "concentración de isocianurato", la "concentración de isocianato" y la "concentración de uretdiona" se determina en el espectro ATR normalizado con respecto a las oscilaciones de CH a 2700-3100, por lo que la altura del pico máximo de la banda de absorción del grupo funcional respectivo (isocianurato, isocianato, uretdiona) en el compuesto C se establece en = 1 en cada caso.

En una forma de realización preferente, la resina de poliisocianurato D tiene una altura de pico normalizada del máximo de la banda de isocianurato de $D > C$ preferentemente $> 1,05 \cdot C$, especialmente preferente $> 1,1 \cdot C$ y preferentemente $> 1,2 \cdot C$ una altura de pico del máximo de la banda de la uretdiona de $D < C$, preferentemente $< 0,8 \cdot C$, particularmente preferente $< 0,6 \cdot C$ y muy especialmente preferido $< 0,5 \cdot C$ y una altura de pico del máximo de la banda de isocianato de $D < C$, preferentemente $< 0,9 \cdot C$, particularmente preferente $< 0,5 \cdot C$ y muy especialmente preferido $< 0,3 \cdot C$.

El resultado de la reacción de trimerización de C es preferentemente un producto que tiene un contenido de isocianurato, en relación con la proporción de constituyentes polimerizables en la composición de partida A, de al menos el 10 % en peso, preferentemente de al menos el 15 % en peso, de manera particularmente preferente de al menos el 20 % en peso.

En una forma de realización preferente, la reacción de trimerización del polímero de poliisocianato C para formar la resina de poliisocianurato D se continúa hasta que la Tg de la resina de poliisocianurato no cambie más de 15 °C, preferentemente no más de 10 °C, y de manera particularmente preferente no más de 5 °C, incluso durante el recocido posterior durante una hora a una temperatura que es 20 °C superior a la temperatura de trimerización.

Por razones de eficiencia, se ha demostrado que es particularmente deseable llevar a cabo la trimerización catalítica en el menor tiempo posible. Por lo tanto, es preferente completar la trimerización ajustando la temperatura de reacción dentro del intervalo formulado anteriormente en un máximo de 60 min, preferentemente en un máximo de 30 min, más preferentemente en un máximo de 10 min y en particular en un máximo de 5 min. La trimerización catalítica del polímero de poliisocianato C se completa mejor en un máximo de 2 minutos.

Dado que, dependiendo del catalizador usado, la formación de isocianurato suele ir acompañada de reacciones secundarias, por ejemplo dimerización y reacción posterior para formar estructuras de carbodiimida o trimerización con la formación de diones de iminoxadiazina (los llamados trimerisatos asimétricos) y, en presencia de grupos uretano en el poliisocianato de partida, reacciones de alofanación, el término "trimerización catalítica" también pretende ser sinónimo de estas reacciones que se producen adicionalmente en el contexto de la presente invención.

Sin embargo, según una forma de realización particular, "trimerización catalítica" significa que las ciclotrimerizaciones predominantes de al menos el 50 %, preferentemente de al menos el 60 %, más preferentemente de al menos el 70 %, en particular de al menos el 80 %, de los grupos isocianato presentes en la composición de poliisocianato A al principio de esta etapa del procedimiento se catalizan en unidades estructurales de isocianurato al final de la trimerización catalítica. Sin embargo, las reacciones laterales, en particular las de las estructuras de carbodiimida, uretdiona, alofanato y/o iminoxadiazindiona, suelen producirse e incluso se pueden usar específicamente, por ejemplo, para influir ventajosamente en el valor Tg de la resina de poliisocianurato obtenida.

Material plástico de poliisocianurato D

El producto de la trimerización catalítica es el material plástico de poliisocianurato D que tiene una temperatura de transición vítrea que es al menos 10 °C, preferentemente al menos 25 °C, más preferentemente al menos 40 °C y más preferentemente al menos 50 °C superior a la del polímero de poliisocianato C. La temperatura absoluta de transición vítrea del material plástico de isocianurato D está preferentemente entre 60 y 400 °C, preferentemente entre 90 °C y 300 °C y de manera particularmente preferente entre 100 °C y 280 °C. La temperatura de transición vítrea se determina mediante DSC en el primer ciclo de calentamiento.

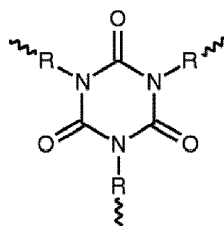
Un material plástico de poliisocianurato D según la invención es un material plástico que contiene al menos un 10 % en peso, preferentemente al menos un 15 % en peso y muy de manera particularmente preferente al menos un 20 % en peso de grupos de poliisocianurato, sobre la base de la proporción de constituyentes polimerizables en la composición de partida A. Las mezclas de poliisocianuratos y otros materiales plásticos también se incluyen en el término "material plástico de poliisocianurato" si contienen las cantidades indicadas de porcentaje en peso de poliisocianurato y se han producido mediante el procedimiento según la invención.

Cuando se menciona aquí "plástico", se refiere a un producto que es en gran medida estable dimensionalmente a temperatura ambiente, en contraste con los geles o líquidos, por ejemplo. El término "plástico", tal como se usa en el

presente documento, incluye todas las clases comunes de materiales plásticos, es decir, en particular también los termoestables, los termomateriales plásticos y los elastómeros.

Un "material plástico de poliisocianurato", tal 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 10 unidades estructurales de isocianurato. Una molécula con una sola unidad estructural de isocianurato puede denominarse "isocianurato".

La unidad estructural característica del isocianurato cíclico viene dada por la siguiente fórmula estructural



El procedimiento según la invención se puede usar para obtener de forma muy eficaz cuerpos sólidos homogéneos y sin burbujas de material plástico de poliisocianurato. La ausencia de burbujas de un sólido puede especificarse a través de la densidad. Los sólidos materiales plásticos de poliisocianurato según la invención se caracterizan en particular por una densidad superior a 1,00 g/cm³ determinada según la norma DIN EN ISO 1183-1. En particular, el procedimiento según la invención produce sólidos con una densidad superior a 1,10 g/cm³, preferentemente superior a 1,15 g/cm³.

Materiales compuestos

En una forma de realización preferente de la presente invención, la mezcla de reacción proporcionada para preparar el polímero de poliisocianato C comprende adicionalmente al menos una carga de fibra F.

Estas cargas F se usan preferentemente en cantidades de al menos el 1 % en volumen, preferentemente de al menos el 5 % en volumen, más preferentemente de al menos el 15 % en volumen, más preferentemente de al menos el 25 % en volumen, en particular de al menos el 35 % en volumen, calculado como el volumen total de las cargas F usadas en relación con el volumen total del polímero de poliisocianato C (o de la resina de poliisocianurato D). Sin embargo, si se añade una carga F, su cantidad es como máximo del 90 % en volumen sobre el volumen total del polímero de poliisocianato C (o del material plástico de poliisocianurato D).

Las cargas fibrosas F pueden consistir en fibras orgánicas o inorgánicas. Las fibras inorgánicas adecuadas según la invención son las fibras de vidrio, las fibras de basalto, las fibras de boro, las fibras cerámicas, los cristales filiformes, las fibras de sílice y las fibras metálicas de refuerzo. Las fibras orgánicas adecuadas según la invención son las fibras de aramida, las fibras de carbono, las fibras de poliéster, las fibras de nylon y las fibras de plexiglás. Las fibras naturales adecuadas según la invención son las fibras de lino, las fibras de cáñamo, las fibras de madera, las fibras de algodón, las fibras de celulosa y las fibras de sisal.

Según una forma de realización preferente de la invención, se usa una carga de fibra F seleccionado del grupo que consiste en fibras de vidrio, fibras de aramida, fibras de basalto, fibras de carbono y mezclas de las mismas. Según una realización particularmente preferente de la invención, se usan fibras de vidrio y/o fibras de carbono, en particular fibras de vidrio, como cargas de fibra.

Producto semiacabado

En otra forma de realización, la presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un producto semiacabado, que comprende las etapas de

- a) proporcionar una mezcla de reacción que tenga una relación molar de grupos isocianato a grupos reactivos de isocianato de al menos 3 : 1, que contiene
 - (i) una composición de poliisocianato A,
 - (ii) un catalizador B1 que cataliza la reacción de los grupos isocianato a los grupos uretdiona, y
 - (iii) un catalizador B2 que cataliza la reacción de los grupos isocianato y uretdiona a grupos isocianurato, en donde el catalizador B1 es diferente del catalizador B2;

- b) humedecer una fibra, un tejido, una tela o un tejido de punto con la mezcla de reacción proporcionada en la etapa del procedimiento a); y

d) polimerización catalítica de la composición de poliisocianato A para dar un polímero de poliisocianato C, que forma una capa sobre la fibra, el tejido, la tela o el tejido de punto y se caracteriza por

(i) la presencia de grupos uretdiona; y

(ii) un módulo G' del polímero de poliisocianato C determinado por un reómetro de placa/placa de acuerdo con la norma ISO 6721-10:2015-09 a 1/s a 23 °C de $\geq 1 \cdot 10^6$ Pa; en donde la polimerización catalítica se lleva a cabo a una temperatura media de 100 °C como máximo durante un período de 30 min a 14 días.

Todas las definiciones dadas anteriormente en esta solicitud para la composición de la mezcla de reacción, sus componentes individuales y la polimerización catalítica también se aplican a estas formas de realización.

Las fibras adecuadas para fabricar el tejido, la malla o el tejido de punto son las ya descritas anteriormente en relación con la carga de fibra F.

La humectación de una fibra, un tejido, una malla o un tejido de punto con la mezcla de reacción puede llevarse a cabo por cualquier procedimiento conocido por el experto.

En una etapa adicional del procedimiento de trimerización catalítica, el producto semielaborado obtenido en la etapa c) puede seguir procesándose de la misma manera que el polímero de isocianato C definido anteriormente. Antes de la trimerización catalítica, el producto semielaborado según la invención puede almacenarse o transformarse de la misma manera que el polímero de isocianato C.

Además, se refiere a un producto semielaborado que se puede obtener por medio del procedimiento definido anteriormente.

En comparación con los sistemas conocidos a base de epóxidos o ésteres de vinilo, los productos semiacabados según la invención tienen la ventaja de que no tienen que almacenarse a temperaturas inferiores al punto de congelación, sino que son estables durante varios días o incluso meses a las temperaturas de almacenamiento definidas anteriormente en esta solicitud.

Ejemplos

Información general:

Todos los porcentajes son en peso, a menos que se indique lo contrario.

La temperatura ambiente de 23 °C que prevalece en el momento del experimento se denomina TA (temperatura ambiente).

La funcionalidad NCO de las diferentes materias primas se tituló o se tomó de la correspondiente ficha técnica de la materia prima.

Procedimientos de medición:

Los procedimientos enumerados a continuación para determinar los parámetros pertinentes se usaron para llevar a cabo o evaluar los ejemplos y son también los procedimientos para determinar los parámetros relevantes para la invención en general.

Determinación de la viscosidad, módulo de almacenamiento:

La viscosidad compleja y G' de una pequeña cantidad del material de resina reactiva, incluido el catalizador añadido, se midió a 23 °C con un reómetro de placa/placa según la norma ISO 6721-10:2015-09 a una frecuencia de 1/s.

El tiempo de vida útil es el tiempo en el que la viscosidad inicial de la muestra, definida como la viscosidad tras la finalización del proceso de mezcla, se ha triplicado.

El proceso de mezcla suele durar entre 30 segundos y 10 minutos.

Determinación de la concentración de NCO:

El contenido de NCO se determinó por titulación según la norma DIN EN ISO 11909.

Mediciones ATR-IR:

Se usó un espectrómetro FT-IR(*Tensor II*) de la empresa *Bruker* para medir los grupos NCO libres, los grupos uretdiona y los grupos isocianurato. La película de la muestra se puso en contacto con la unidad ATR de platino. El

área de contacto de la muestra es de 2 x 2 mm. Durante la medición, la radiación IR penetra de 3 a 4 µm en la muestra, dependiendo del número de onda. A continuación, se creó un espectro de absorción de la muestra. Para compensar el contacto desigual de las diferentes muestras duras, se realizó una corrección de la línea de base y una normalización en el intervalo de números de onda 2700-3100 cm⁻¹ (CH₂, CH₃) en todos los espectros.

La intensidad del pico de la señal del grupo NCO se determinó en aproximadamente 2264 cm⁻¹.

La intensidad del pico de la señal del grupo uretdiona se determinó en aproximadamente 1765 cm⁻¹.

La intensidad del pico de la señal del grupo isocianurato se determinó en aproximadamente 1674 cm⁻¹.

Determinación de la concentración de monómero:

La determinación del contenido de monómero y de los componentes extraíbles se realizó mediante cromatógrafos de gases a partir de las muestras extraídas con acetona durante 7 días a 23 °C frente al diisocianato de hexametileno como estándar.

Análisis DSC:

Las mediciones DSC y la temperatura de transición vítrea T_g se determinaron por medio de DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido) con un Mettler DSC 12E (Mettler Toledo GmbH, Giessen, DE) a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. El intervalo de temperatura se eligió entre -20 °C y 250 °C.

La T_g de los polímeros de poliisocianurato según la invención después del curado completo se determinó a una tasa de calentamiento de 20 °C/minuto desde 20 °C hasta 250 °C y una tasa de enfriamiento de 50 °C/minuto desde 250 °C hasta 20 °C en el segundo ciclo de calentamiento. Se supone que el curado es completo cuando la T_g no varía más de 5 °C entre ciclos de calentamiento sucesivos.

Temperatura de reacción:

La temperatura de reacción se determinó mediante dos procedimientos.

Para las mediciones de temperatura aleatorias discontinuas en el intervalo de 20-250 °C, se usó el termómetro IR "Testo 845".

Para las mediciones continuas de temperatura en el intervalo 20-250 °C, se usó el registrador de temperatura Testo 735-2 con termopar K.

El tipo de procedimiento de medición se especifica en cada ensayo.

Conexiones de salida:

Isocianato 1: El isocianato 1 es un isocianurato a base de diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI) y análogo al ejemplo 11 de la solicitud EP-A 330 966 con la diferencia de que en lugar de 2-etilhexanol se usó 2-etil-1,3-hexanediol como disolvente catalizador.

Contenido de NCO:	22,9 % en peso
Funcionalidad de NCO:	3,2
Contenido de monómero HDI:	0,1 % en peso
Viscosidad (23 °C):	1200 mPas (DIN EN ISO 3219/A.3)

Isocianato 2:

El isocianato 2 es una mezcla de 2 isocianuratos y se preparó en 2 pasos.

Paso 1: En primer lugar se trimerizó diisocianato de isoforona (IPDI) de forma análoga al ejemplo 2 de la solicitud EP-A-0 003 765 hasta alcanzar un contenido de NCO del 31,1 % en peso. El exceso de IPDI se eliminó por destilación en capa fina a 170 °C/ 0,1 mbar y tras el enfriamiento se obtuvo un poliisocianurato casi incoloro con las siguientes propiedades:

Contenido de NCO:	16,4 % en peso
Funcionalidad de NCO:	3,3
Punto de fusión:	100 -110 °C
Contenido de monómero IPDI:	0,2 % en peso

Paso 2: A continuación, se trituró toscamente el trómero sólido obtenido y se dispuso junto con el isocianato 1 en un recipiente de reacción a temperatura ambiente bajo una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó a entre 100 °C y 140 °C con agitación para que el sólido se disolviera y se obtuviera una solución casi clara, que se filtró a través de un filtro de 200 micras tras enfriarse a 50 °C. Las cantidades usadas se seleccionaron de manera que se alcanzara un contenido total de NCO de aproximadamente 21 % en peso.

Contenido de NCO:	21,0 % en peso
Funcionalidad de NCO:	3,2
Contenido de monómero HDI:	0,07 % en peso
Contenido de monómero IPDI:	0,06 % en peso
Viscosidad (23 °C):	22500 mPas (DIN EN ISO 3219/A.3)

El papel separador de tipo "release liner" whG02J1(88wGLrh)G00J1 se adquirió a la empresa Mondi.

El tejido de fibra de vidrio tipo 92105 ITG_027, EC9-68 tex con 163 g /m² se adquirió a la empresa P-D INTERGLAS TECHNOLOGIES GmbH.

El polietilenglicol 400 se adquirió con una pureza de > 99 % en peso a la empresa ACROS.

El acetato de potasio con una pureza de > 99 % en peso se adquirió a la empresa ACROS.

El éter de corona 18-corona-6 para la síntesis se adquirió en Merck y se usó tal como se recibió.

La N,N,N'-trimetilaminoetil-etanolamina con un índice OH de 384 mg KOH/g fue adquirida en la empresa Huntsman Corporation.

Catalizador B1:

La trioctilfosfina se adquirió con una pureza de > 90 % en peso a la empresa Sigma-Aldrich.

Catalizador B2a:

El acetato de potasio (50,0 g) se agitó en el PEG 400 (950,0 g) a 23 °C bajo atmósfera de gas inerte hasta su completa disolución. Se obtuvo así una solución de acetato de potasio al 5 % en PEG 400, que se usó como catalizador sin más tratamiento.

Catalizador B2b: El acetato de potasio 0,177g y el éter de corona 18-crown-6 0,475g se agitaron en dietilenglicol 3,115 g a 23 °C bajo atmósfera de gas inerte hasta que el acetato de potasio se disolvió completamente.

Catalizador B2c: A 14,6 g de N,N,N'-trimetilaminoetil-etanolamina se añadieron en gotas 18,3 g de isocianato 1 bajo refrigeración y se agitó hasta que la mezcla fue homogénea y no se detectó ningún isocianato residual por medio de análisis IR.

Los catalizadores se almacenaron bajo nitrógeno a menos que se describa lo contrario

Se desgasificaron las materias primas usadas durante al menos 12 h a < 100 mbar de vacío con agitación antes de su uso, a menos que se indique lo contrario.

Los ensayos según la invención se señalan además con *.

Ejemplo de realización 1*

Se mezclaron íntimamente el isocianato 1 (96,0 g), B1 (2,0 g) y B2a (2,0 g) a temperatura ambiente con un mezclador de velocidad DAC 400.1 FVZ (Hauschild Company, DE) en un vaso de precipitados de 200 ml durante un minuto a 2000 rpm.

Se dejó reposar la mezcla de reacción durante 12 h a 23 °C en el vaso mezclador y reaccionó para formar un sólido duro y seco. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo por debajo de 60 °C durante las mediciones realizadas a intervalos de una hora dentro de las primeras 6 horas por medio de un termómetro IR. El sólido se analizó después de 3 días mediante la medición DSC. El primer calentamiento mostró una primera y amplia temperatura de transición vítrea (Tg) a unos 52 °C. Con el segundo y el tercer calentamiento, se encontró una Tg de 106 °C y 110 °C, respectivamente. De este modo, se completó el curado completo en el DSC.

Ejemplo de realización 2*

Se mezclaron íntimamente el isocianato 1 (96,0 g), el B1 (2,0 g) y el B2a (2,0 g) en un vaso de precipitados de 200 ml a temperatura ambiente por medio de un mezclador de velocidad DAC 400.1 FVZ (Hauschild Company, DE) durante un minuto a 2000 rpm.

Se dejó reposar la mezcla de reacción durante 6 h a 23 °C en el vaso mezclador y reaccionó para formar un sólido gomoso seco. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo por debajo de los 60 °C durante las mediciones realizadas a intervalos de una hora con un termómetro IR. Una parte del sólido obtenido (aprox. 10,0 g) se retiró del vaso de mezcla mediante una sierra de cinta y se calentó en la estufa a 190 °C durante 30 min. Después del horno, se obtuvo una resina de poliisocianurato curada con una Tg de 107 °C.

Ejemplo de realización 3*

Se mezclaron íntimamente el isocianato 1 (97,5 g), el B1 (2,0 g) y el B2a (0,5 g) en un vaso de precipitados de 200 ml a temperatura ambiente por medio de un mezclador de velocidad DAC 400.1 FVZ (Hauschild Company, DE) durante un minuto a 2000 rpm.

Se dejó reposar la mezcla de reacción durante 24 h a 23 °C en el vaso mezclador y reaccionó para formar un sólido duro y seco. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo por debajo de 60 °C durante las mediciones realizadas a intervalos de una hora dentro de las primeras 6 horas por medio de un termómetro IR.

Se retiró del vaso de mezcla mediante una sierra de cinta una parte del sólido obtenido (unos 10,0 g) y se calentó en el horno a 190 °C durante 30 min. Después del horno, se obtuvo una resina de poliisocianurato curada con una Tg de 102 °C.

Ejemplo de realización 4*

Se mezclaron íntimamente el isocianato 1 (97,5 g), el B1 (0,5 g) y el B2a (2,0 g) a temperatura ambiente en un vaso de precipitados de 200 ml por medio de un mezclador de velocidad DAC 400.1 FVZ (Hauschild Company, DE) durante un minuto a 2000 rpm.

Se dejó reposar la mezcla de reacción durante 24 h a 23 °C en el vaso mezclador y reaccionó para formar un sólido gomoso seco. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo por debajo de 50 °C durante las mediciones realizadas a intervalos de una hora dentro de las primeras 6 horas por medio de un termómetro IR.

Se retiró del vaso de mezcla mediante una sierra de cinta una parte del sólido obtenido (aprox. 10,0 g) y se calentó en el horno a 190 °C durante 30 min. Después del horno, se obtuvo una resina de poliisocianurato curada con una Tg de 108 °C.

Ejemplo de realización 5*

Se produjo un preimpregnado por medio de una unidad de laboratorio de preimpregnado de EHA (EHA Composite Machinery GmbH). Para ello, se mezcló el isocianato 2 (725,0 g) con B1 (10,2 g) y B2a (14,5 g) a 23 °C por medio de un agitador, evitando en lo posible las burbujas. A continuación, se aplicó la mezcla de resina reactiva a un papel antiadherente (release liner whG02J1(88wGLrh)G00J1 de Mondi) en forma de una película fina con un grosor de aproximadamente 0,06 mm y se presionó el textil de fibra de vidrio (tipo 92105 ITG_027, EC9-68 tex de P-D INTERGLAS TECHNOLOGIES GmbH; 163 g/ m²) sobre el papel antiadherente recubierto con la mezcla de reacción mediante varios rodillos y de este modo quedó impregnado. La velocidad de despegue fue de 2 m/min. El preimpregnado producido de este modo se enrolló y selló en un paquete de aluminio, y se almacenó durante 6 horas a temperatura ambiente y posteriormente a -20 °C.

Después de 32 días, se examinó una parte del preimpregnado. Para ello, la parte del preimpregnado se aclimató a la temperatura ambiente y se desembaló. El preimpregnado tenía una consistencia seca, elástica y gomosa.

La medición ATR mostró una disminución de los grupos isocianato libres y un aumento de los grupos uretdiona. Se colocaron cuatro capas superpuestas, cada una de ellas con un desfase de 90°, y se prensaron en una prensa térmica a 200 °C durante 10 minutos. El resultado fue un tablero compacto y duro cuyas capas no podían separarse a mano. El DSC mostró una Tg de 103 °C. Se volvieron a realizar mediciones en el material de isocianurato acabado ATR, que ya no mostraba ninguna señal de la presencia de grupos de isocianato libres o de grupos de uretdiona. Asimismo, se llevó a cabo un segundo examen del preimpregnado al cabo de 192 días, que arrojó los mismos resultados.

Ejemplos 6 a 10, los ensayos según la invención están señalados con*.

Según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se mezclaron 100 g de cada uno de los poliisocianatos de partida 1 con diferentes cantidades de B1 y B2b y se vertieron entre dos placas de vidrio selladas a una distancia de 2 mm con un cordón de silicona y se trimerizaron para dar materiales plásticos de poliisocianurato a las temperaturas y los

tiempos indicados. La siguiente Tabla 1 muestra las composiciones de las mezclas de reacción, las condiciones de reacción y las propiedades características de los productos curados:

Tabla 1

Ejemplo	6	7*	8	9*	10
Poliisocianato de partida	1	1	1	1	1
B1 (% en peso)	1	1	0,5	0,5	-
B2b (% en peso)	0,5	0,5	-	3	3
Temperatura/ °C; Tiempo/d	23/28	23/26	23/26	23/26	-
Temperatura/ °C;Tiempo/min	-	120/920	150/30	180/30	180/30
Isocianurato/Uretdiona/ISO*	14,7	15,2	14,8	16,4	16,8
	2,3	0,1	1,3	0,1	0
	2,1	0,9	2,5	0,1	0
Tg	55	104	44	106	110
*ATR-IR: Altura máxima tras la normalización de las oscilaciones de la CH y la corrección de la línea de base					

5

Ejemplo comparativo 11

Se mezclaron íntimamente el isocianato 1 (98,0 g) y el B2a (2,0 g) a temperatura ambiente por medio de un mezclador de velocidad DAC 400.1 FVZ (Hauschild Company, DE) durante un minuto a 2000 rpm. Después de 3 días de almacenamiento a 23 °C en el vaso de mezcla, se seguía obteniendo una masa pegajosa.

10

Se extrajo una parte de la mezcla de reacción del recipiente (10,0 g) y se calentó en el horno a 190 °C durante 30 min. El tratamiento dio lugar a una resina de poliisocianurato curada con una Tg de 108 °C.

15 Ejemplo de comparación 12

Se mezclaron íntimamente el isocianato 1 (98,0 g) y el B1 (2,0 g) a temperatura ambiente por medio de un mezclador de velocidad DAC 400.1 FVZ (Hauschild Company, DE) durante un minuto a 2000 rpm. Se dejó reposar la mezcla de reacción durante 24 h a 23 °C en el vaso mezclador y reaccionó para formar un sólido seco.

20

Se retiró del vaso de mezcla mediante una sierra de cinta una parte del sólido obtenido (10,0 g) y se calentó en el horno a 190 °C durante 30 min. Después del horno, se volvió a obtener una masa pegajosa en la superficie.

Ejemplo comparativo 13

25

Se mezclaron íntimamente el isocianato 1 (99,5 g) y el B1 (0,5 g) a temperatura ambiente por medio de un mezclador de velocidad DAC 400.1 FVZ (Hauschild Company, DE) durante un minuto a 2000 rpm. Se dejó reposar la mezcla de reacción durante 24 h a 23 °C en el vaso mezclador y reaccionó para formar un sólido seco.

Se retiró del vaso de mezcla mediante una sierra de cinta una parte del sólido obtenido (10,0 g) y se calentó en el horno a 190 °C durante 60 min. Después del horno, se volvió a obtener una masa pegajosa en la superficie.

30

Ejemplo comparativo 14

Se mezclaron íntimamente el isocianato 1 (20 g), el B1 (0,5 % en peso) y el B2b (2 % en peso) a temperatura ambiente con un mezclador de velocidad DAC 400.1 FVZ (empresa Hauschild, DE) durante un minuto a 2000 rpm. Tras un día de almacenamiento a 23 °C en el vaso de mezcla, se obtuvo una masa con una Tg de 52 °C.

35

Ejemplo de realización 15*

40

Se mezclaron íntimamente el isocianato 1 (20 g) B1 (1,5 % en peso) y B2c (1,13 % en peso) a temperatura ambiente por medio de un mezclador de velocidad DAC 400.1 FVZ (Hauschild Company, DE) durante un minuto a 2000 rpm.

Se dejó reposar la mezcla de reacción durante 24 h 23 °C en el vaso de mezcla y reaccionó para formar un sólido seco.

45

Se retiró del vaso de mezcla mediante una sierra de cinta una parte del sólido obtenido (10,0 g) y se calentó en el horno a 220 °C durante 5 min. Después del horno, se obtuvo un sólido con una Tg de 93 °C.

- 5 El ejemplo comparativo 11 muestra claramente que el catalizador de trimerización B2 por sí solo es prácticamente no reactivo o muy poco reactivo a temperatura ambiente. Por otro lado, el mismo catalizador B2 muestra una reactividad muy elevada a 190 °C y reticula completamente la resina reactiva en pocos minutos para formar el material plástico de poliisocianurato. Por el contrario, el catalizador B1 muestra una actividad significativa a temperatura ambiente y polimeriza los grupos isocianatos libres en un plazo que va de unas horas a días, dependiendo de la concentración (ejemplos comparativos 12, 13 y 14). Por otro lado, la actividad catalítica del catalizador B1 no parece aumentar significativamente ni siquiera a altas temperaturas y no es capaz de reticular completamente la resina reactiva con una resina de poliisocianurato, incluso se observa la regresión de los isocianatos, que puede detectarse por ATR, pero también se expresa por la formación de una capa pegajosa en la superficie de la muestra. (Ejemplos comparativos 12 y 13).
- 10 El ejemplo de realización 1 muestra claramente, mediante el uso del catalizador B1 y el catalizador B2a, que inicialmente se forma un polímero de poliisocianato a temperatura ambiente en las cantidades de reacción usadas en el recipiente de reacción usado, que tiene una Tg de aproximadamente 40 °C a 60 °C. La temperatura de la reacción no superó los 60 °C durante la misma. También se muestra que cuando la temperatura se aumenta aún más hasta 190 °C, la uretdiona y los grupos de isocianato libres presentes se convierten en gran medida en grupos de isocianurato. Los grupos de poliisocianurato son estables y no se observó ningún cambio significativo de la Tg después del segundo o del tercer calentamiento en el DSC.
- 15 Los ejemplos de realización 2, 3 y 4 muestran que, en particular, los tiempos para la preparación del prepolímero pueden ajustarse y optimizarse variando la concentración del catalizador. Debido al largo periodo de reticulación inicial, la energía de reacción liberada en este procedimiento puede disiparse eficazmente al entorno a través de la superficie, de tal modo que se evita un calentamiento significativo de la muestra.
- 20 El ejemplo de realización 15 muestra que es posible el uso de diferentes catalizadores para este procedimiento de dos pasos. Con ello se obtiene un material con alta Tg.
- 25 El ejemplo de realización 5 muestra una aplicación práctica del procedimiento de curado en dos pasos que forma un polímero intermedio de poliisocianato para la producción y el uso de preimpregnados. En particular, el tiempo de almacenamiento prolongado conservando las propiedades del preimpregnado hace que el uso industrial del procedimiento sea muy interesante.
- 30

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un producto semielaborado, que comprende las etapas de
 - a) proporcionar una mezcla de reacción que tenga una relación molar de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato de al menos 3 : 1, que contiene
 - (i) una composición de poliisocianato A,
 - (ii) un catalizador B1 que cataliza la reacción de los grupos isocianato a los grupos uretdiona, y
 - (iii) un catalizador B2 que cataliza la reacción de los grupos isocianato y los grupos uretdiona a grupos isocianurato, en donde el catalizador B1 es diferente del catalizador B2;
 - b) humedecer una fibra, un tejido, una tela o un tejido de punto con la mezcla de reacción proporcionada en la etapa de procedimiento a); y
 - c) polimerización catalítica de la composición de poliisocianato A a un polímero de poliisocianato C que forma una capa sobre la fibra, el tejido, la tela o el tejido de punto y que se **caracteriza por**
 - (i) la presencia de grupos uretdiona; y
 - (ii) un módulo G' del polímero de poliisocianato C determinado por medio de un reómetro de placa/placa de acuerdo con la norma ISO 6721-10:2015-09 a 1/s a 23 °C de $\geq 1 \cdot 10^6$ Pa;
 en donde la polimerización catalítica se lleva a cabo a una temperatura media de 100 °C como máximo durante un período de 30 min a 14 días.
2. Procedimiento para la preparación de un material compuesto que tiene una matriz que comprende un material material de poliisocianurato, que comprende las etapas de procedimiento a) hasta c) de la reivindicación 1 y, además, una etapa de procedimiento d) que comprende la trimerización catalítica del polímero de poliisocianato C a material plástico de poliisocianurato D a una temperatura de al menos 100 °C, en donde esta temperatura es al menos 20 °C superior a la temperatura a la que se llevó a cabo la polimerización catalítica en la etapa de procedimiento c).
3. Procedimiento para la preparación de un material plástico de poliisocianurato D que comprende las etapas de
 - a) proporcionar un polímero de poliisocianato C,
 - (i) que contiene grupos uretdiona;
 - (ii) que contiene un catalizador B2 que cataliza la reacción de los grupos uretdiona a grupos isocianurato; y
 - (iii) **caracterizado por** un módulo G' determinado por medio de un reómetro de placa/placa según la norma ISO 6721-10:2015-09 a 1/s a 23 °C de al menos $1 \cdot 10^6$ Pa;
 obtenido u obtenible mediante las subetapas de
 - a1) proporcionar una mezcla de reacción con una relación molar de grupos isocianato a grupos reactivos al isocianato de al menos 3 : 1, que contiene
 - (i) una composición de poliisocianato A,
 - (ii) un catalizador B1 que cataliza la reacción de los grupos isocianato a grupos uretdiona, y
 - (iii) un catalizador B2 que cataliza la reacción de los grupos isocianato y de los grupos uretdiona a grupos isocianurato, en donde el catalizador B1 es diferente del catalizador B2; y
 - a2) polimerización catalítica de la composición de poliisocianato A en el polímero de poliisocianato C;
 en donde la polimerización en el polímero de poliisocianato C se lleva a cabo a una temperatura media de 100 °C como máximo durante un período de tiempo de 30 minutos a 14 días
 - b) trimerización catalítica del polímero de poliisocianato C a un material plástico de poliisocianurato D a una temperatura comprendida entre 100 °C y 400 °C, siendo esta temperatura al menos 20 °C superior a la temperatura a la que se llevó a cabo la polimerización catalítica para producir el polímero de poliisocianato C.
4. El procedimiento según la reivindicación 3, en el que el suministro del polímero de poliisocianato C en la etapa de procedimiento a) tiene lugar en un lugar situado a una distancia mínima de 10 m del lugar donde tiene lugar la trimerización catalítica en la etapa de procedimiento b).
5. El procedimiento según las reivindicaciones 3 o 4, en el que el polímero de poliisocianato proporcionado en la etapa de procedimiento a) se transforma antes de llevarse a cabo la trimerización catalítica en la etapa de procedimiento b).
6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la proporción de los grupos isocianato unidos alifática y cicloalifáticamente en la composición de poliisocianato A con respecto a la cantidad total de todos los grupos isocianato contenidos en ella es de al menos el 80 % en moles.
7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el catalizador B2 tiene un coeficiente de velocidad de reacción de conversión de grupos de isocianato $k(T)_{\text{ISOB2}}$ a temperaturas de como máximo 60 °C en comparación con el catalizador B1, que es menor, en al menos un factor de 2, que el coeficiente de velocidad de reacción $k(T)_{\text{ISOB1}}$.
8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el polímero de poliisocianato C presenta una temperatura de transición vítrea de 60 °C como máximo.

9. Material plástico de isocianurato que se puede obtener por medio del procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5.

5

10. Producto semielaborado que se puede obtener según la reivindicación 1.

11. Uso del procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5 para la fabricación de revestimientos, películas o piezas moldeadas que comprenden el material plástico de poliisocianurato D.

10

12. Recubrimientos, películas, productos semiacabados o piezas moldeadas que contienen el material plástico de poliisocianurato D preparado por medio del procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5.