

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 018 608**

51 Int. Cl.:

C08G 18/02	(2006.01)	C08G 18/79	(2006.01)
C08G 18/20	(2006.01)	C07C 273/18	(2006.01)
C07C 269/02	(2006.01)		
C08G 18/72	(2006.01)		
C08G 18/28	(2006.01)		
C08G 18/18	(2006.01)		
C08G 18/76	(2006.01)		
C08G 18/73	(2006.01)		
C08G 18/71	(2006.01)		
C08J 5/04	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.04.2019** **PCT/EP2019/059481**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.10.2019** **WO19197638**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2019** **E 19717880 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2025** **EP 3774961**

54 Título: **Aductos de catalizadores de amina para la producción de polímeros de isocianurato**

30 Prioridad:

13.04.2018 EP 18167245

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

16.05.2025

73 Titular/es:

COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.00%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:

MEISENHEIMER, RICHARD, DANIEL, MATTHIAS;
HEINZ, PAUL;
ACHTEN, DIRK;
STERN, FRANK-STEFAN;
HECKING, ANDREAS y
STROBEL, FEE

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

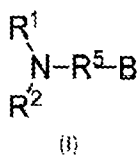
ES 3 018 608 T3

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

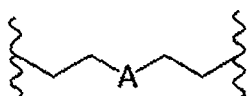
Aductos de catalizadores de amina para la producción de polímeros de isocianurato

- 5 La presente invención se refiere a aductos de uretano, tiouretano y urea de aminas terciarias y a su uso como catalizadores para la reticulación de grupos isocianato enlazados alifática, cicloalifática, aralifática o aromáticamente entre sí. Los catalizadores de acuerdo con la invención tienen la ventaja particular de que son termolábiles. La invención se expone en el conjunto de reivindicaciones adjunto.
- 10 La producción de plásticos de isocianurato mediante la reticulación de grupos de isocianato enlazados alifática o cicloalifáticamente entre sí, es decir, sin la participación de grupos tiol, hidroxilo o amino, es conocida per se. También se ha descrito anteriormente que dichos materiales pueden emplearse como matriz polimérica para materiales composite.
- 15 La mayoría de los catalizadores para la reacción de trimerización de isocianatos aromáticos para obtener PIR (espumas rígidas de poliisocianurato), bien conocidos en la técnica anterior, no son adecuados para catalizar la reacción de trimerización de los isocianatos alifáticos, mucho menos reactivos. Los catalizadores descritos en la bibliografía son o bien insuficientemente reactivos y requieren largos tiempos de curado a altas temperaturas, o bien excesivamente reactivos y no permiten un progreso controlado de la reacción.
- 20 Mientras que los isocianatos aromáticos se convierten en gran medida en espumas rígidas y espumas flexibles en las que se desea un rápido inicio de reacción, los isocianatos alifáticos se emplean principalmente en pinturas y adhesivos y también en compuestos para macetas como componentes de reticulación para producir poliuretanos. En estas aplicaciones son preferentes los catalizadores que permiten una larga vida útil de la mezcla de reacción y un corto tiempo de reacción a temperatura elevada. En el caso de los isocianatos aromáticos, debido a su alta reactividad, sólo se puede conseguir una larga vida útil mediante el uso de inhibidores adicionales.
- 25 La necesidad de un catalizador que tiene una larga vida útil a temperatura ambiente y un alto índice después del calentamiento existe en particular en la producción de materiales composite que comprenden una matriz polimérica de isocianatos alifáticos trimerizados mediante pultrusión. Este procedimiento se utiliza a menudo para la producción continua y, por tanto, especialmente económica, de materiales composite.
- 30 Todavía no se ha descrito públicamente la producción de materiales composite de fibras basados en poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos con una elevada proporción de grupos isocianato respecto a grupos hidroxilo, tiol y amino en la mezcla de reacción mediante pultrusión. Un procedimiento de este tipo requiere un catalizador que a temperatura ambiente sólo muestre una baja actividad catalítica -idealmente ninguna- y que, tras elevar la temperatura, produzca una reticulación muy rápida de los grupos isocianato en la mezcla de reacción. La baja actividad a temperatura ambiente permite el almacenamiento a largo plazo de la mezcla de reacción de poliisocianato y catalizador sin que la reticulación incipiente de los poliisocianatos provoque un aumento de la viscosidad que impida o haga imposible el procesamiento posterior. También es deseable una elevada actividad catalítica tras la activación del catalizador para alcanzar altas velocidades de producción. Dado que la activación de los catalizadores utilizados en los sistemas convencionales se efectúa por calentamiento, un catalizador que reticule grupos isocianato debería ser igualmente activable por calentamiento. Esto proporcionaría un sistema compuesto de catalizador y poliisocianato (ciclo)alifático procesable en las máquinas empleadas convencionalmente para la pultrusión sin necesidad de adaptar en gran medida las máquinas empleadas.
- 35 40 45 La producción de materiales composite con matrices poliméricas construidas a partir de resina de poliéster insaturada (resina UP) o resinas epoxi ya es conocida. El procedimiento de pultrusión también es conocido para producir estos materiales. El inconveniente de la resina UP es el fuerte desarrollo de olores resultante del estireno presente. Además, las propiedades mecánicas, como por ejemplo el módulo elástico de tracción o la resistencia a la flexión, no suelen estar suficientemente desarrolladas. La resina UP también tiene propiedades adhesivas muy bajas. La desventaja de las resinas epoxídicas es que la proporción entre resina epoxídica y endurecedor debe observarse con mucha precisión, ya que las desviaciones repercuten gravemente en las propiedades del material. Ninguno de los dos materiales es resistente a la intemperie de forma permanente.
- 50 55 Un procedimiento de pultrusión basado en la reticulación de poliisocianatos alifáticos se describió por primera vez en la solicitud de patente WO 2018/054776 A. Este documento también desvela un sistema catalizador adecuado. Sin embargo, el uso del polietilenglicol descrito en la misma da lugar a unas propiedades mecánicas más pobres de la matriz polimérica. Los sistemas que tienen una vida útil aún mayor pero que, sin embargo, pueden curarse a temperaturas más bajas que el sistema conocido también son deseables para aplicaciones distintas de la pultrusión. La viscosidad inicial de la resina también debe ser lo más baja posible para facilitar el procesamiento.
- 60 Este problema se resuelve mediante las realizaciones de la presente invención que se desvelan en las reivindicaciones y en esta descripción.
- 65 En una primera realización, la presente invención se refiere a un aducto de un compuesto de fórmula (I) y un compuesto que tiene al menos un grupo isocianato



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

R^5 se selecciona del grupo que consiste en propileno, butileno, pentileno y un radical de fórmula (II), preferentemente de butileno y el radical de fórmula (II);



(II)

en el que A en la fórmula (II) se selecciona del grupo que consiste en O, S y NR^3 ,

en el que R^3 se selecciona del grupo que consiste en H, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo e isobutilo, preferentemente H y metilo; y

B se selecciona de manera independiente de A entre el grupo que consiste en OH, SH NHR^4 y NH_2 , en el que

R^4 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, metilo y etilo; y

Variantes preferentes del compuesto de fórmula (I)

En una realización preferente de la presente invención R^5 es un radical de fórmula (II), en el que A es NR^3 y R^3 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo e isobutilo. Es preferente cuando R^3 es H, metilo o etilo. Es particularmente preferente cuando R^3 es metilo.

En una primera variante de esta realización B es OH y R^1 y R^2 se seleccionan independientemente entre sí del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, C5-alquilo ramificado, C5-alquilo no ramificado, C6-alquilo ramificado, C6-alquilo no ramificado, C7-alquilo ramificado y C7-alquilo no ramificado. Es preferente cuando R^1 y R^2 son independientemente entre sí H, metilo o etilo. Es particularmente preferente cuando R^1 y R^2 son metilo.

En una segunda variante de esta realización B es SH y R^1 y R^2 se seleccionan independientemente entre sí del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, C5-alquilo ramificado, C5-alquilo no ramificado, C6-alquilo ramificado, C6-alquilo no ramificado, C7-alquilo ramificado y C7-alquilo no ramificado. Es preferente cuando R^1 y R^2 son independientemente entre sí H, metilo o etilo. Es particularmente preferente cuando R^1 y R^2 son metilo.

En una tercera variante de esta realización B es NHR^4 y R^1 y R^2 se seleccionan independientemente entre sí del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, C5-alquilo ramificado, C5-alquilo no ramificado, C6-alquilo ramificado, C6-alquilo no ramificado, C7-alquilo ramificado y C7-alquilo no ramificado. Es preferente cuando R^1 y R^2 son independientemente entre sí H, metilo o etilo. Es particularmente preferente cuando R^1 y R^2 son metilo. En esta variante R^4 se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo y propilo. Es preferente cuando R^4 es H, metilo o etilo. Es particularmente preferente cuando R^4 es metilo.

En una cuarta variante de esta realización B es NH_2 y R^1 y R^2 se seleccionan independientemente entre sí del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, C5-alquilo ramificado, C5-alquilo no ramificado, C6-alquilo ramificado, C6-alquilo no ramificado, C7-alquilo ramificado y C7-alquilo no ramificado. Es preferente cuando R^1 y R^2 son independientemente entre sí H, metilo o etilo. Es particularmente preferente cuando R^1 y R^2 son metilo.

En otra realización preferente de esta invención, R^5 es un radical de acuerdo con la fórmula (II), en la que A es oxígeno.

En una primera variante de esta realización B es OH y R^1 y R^2 se seleccionan independientemente entre sí del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, C5-alquilo ramificado, C5-alquilo no ramificado, C6-alquilo ramificado, C6-alquilo no ramificado, C7-alquilo ramificado y C7-alquilo no

ramificado. Es preferente cuando R^1 y R^2 son independientemente entre sí metilo o etilo. Es particularmente preferente cuando R^1 y R^2 son metilo. En esta variante R^4 se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo y propilo. Es preferente cuando R^4 es H, metilo o etilo. Es particularmente preferente cuando R^4 es metilo.

En una cuarta variante de esta realización B es NH_2 y R^1 y R^2 se seleccionan independientemente entre sí del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, C5-alquilo ramificado, C5-alquilo no ramificado, C6-alquilo ramificado, C6-alquilo no ramificado, C7-alquilo ramificado y C7-alquilo no ramificado. Es preferente cuando R^1 y R^2 son independientemente entre sí H, metilo o etilo. Es particularmente preferente cuando R^1 y R^2 son metilo.

En el contexto del estudio subyacente a la presente invención se ha descubierto inesperadamente que es ventajoso cuando los compuestos mencionados no se añaden a un poliisocianato reticulable como tal. El uso de uno de los aductos definidos a continuación de uno de los compuestos de fórmula (I) definidos anteriormente tiene como resultado que una mezcla de reacción de poliisocianato y catalizador (i) presenta una viscosidad más baja desde el principio, (ii) que la viscosidad de esta mezcla de reacción a temperaturas inferiores a 50°C aumenta más lentamente que en el caso del sistema conocido por PCT/EP2017/073276 y que (iii) la reactividad a temperaturas elevadas es mejor. En comparación con las resinas UP y epoxi, también es ventajosa la reducción de las molestias por olores. Esto facilita el procesamiento y tiene como resultado que la composición polimerizable es utilizable durante más tiempo.

El término superior "aducto" debe entenderse como aductos de uretano, tiouretano y urea de un compuesto de fórmula (I) con un compuesto que tiene al menos un grupo isocianato. Es especialmente preferente un aducto de uretano. Los aductos de acuerdo con la invención se forman cuando un isocianato se hace reaccionar con el grupo funcional B del compuesto definido en la fórmula (I). Cuando B es un grupo hidroxilo se forma un aducto de uretano. Cuando B es un grupo tiol se forma un aducto tiouretano. Y cuando B es NH_2 o NHR^4 se forma un aducto de urea. Si R^1 y/o R^2 son hidrógeno, también se forman aductos de urea.

Los isocianatos contemplados para producir los aductos de acuerdo con la invención incluyen en principio todos los isocianatos. La elección de isocianatos adecuados no se limita a isocianatos con grupos isocianato enlazados alifática, aralifática y cicloalifáticamente. Asimismo, son empleables para esto isocianatos que tienen grupos isocianato enlazados aromáticamente. También son adecuados los poliisocianatos monoméricos y oligoméricos. Dado que un isocianato adecuado debe comprender al menos un grupo isocianato, los monoisocianatos también son adecuados para producir los aductos de acuerdo con la invención. Además, es posible emplear cualquier prepolímero que contiene isocianato.

En una realización preferente de la presente invención, el isocianato utilizado para producir el aducto se selecciona del grupo que consiste en MDI, TDI, XDI, TXDI, BDI, HDI, PDI, IPDI, HDI oligomerizado, PDI oligomerizado y IPDI oligomerizado, mezclas de los isocianatos mencionados y productos de reacción de los isocianatos mencionados en la medida en que estos productos de reacción todavía contienen al menos un grupo isocianato libre.

Si la intención es reducir los catalizadores termolatentes, es preferente emplear un isocianato que tiene grupos isocianato enlazados alifática o cicloalifáticamente, más preferentemente un poliisocianato que tiene grupos isocianato enlazados alifáticamente y aún más preferentemente HDI. Dichos isocianatos pueden estar en forma monomérica u oligomérica. Es muy especialmente preferente el uso de poliisocianatos alifáticos oligoméricos, en particular de HDI oligomérico. El estudio en el que se basa la presente invención ha demostrado que los aductos de isocianatos alifáticos con compuestos de fórmula (I) presentan un comportamiento termolatente en la reticulación de poliisocianatos tanto alifáticos como aromáticos.

En una realización preferente de la presente invención, la composición de isocianato utilizada para producir el aducto de acuerdo con la invención contiene al menos 20% en moles, preferentemente al menos 50% en moles, más preferentemente al menos 70% en moles, aún más preferentemente al menos 80% en moles y más preferentemente al menos 90% en moles de grupos isocianato que están enlazados alifática o cicloalifáticamente. Es particularmente preferente cuando las proporciones mencionadas de grupos isocianato están enlazados alifáticamente. Es muy particularmente preferente cuando la composición de isocianato utilizada para producir el aducto de acuerdo con la invención contiene al menos 95% en moles de grupos de isocianato enlazados alifáticamente, en particular como constituyente de HDI.

Por el contrario, si se desea un catalizador que alcance velocidades de reacción muy elevadas, es preferente emplear aductos con grupos isocianato enlazados aromáticamente. Estos isocianatos también pueden estar en forma monomérica u oligomérica.

El estudio en el que se basa la presente invención ha demostrado inesperadamente que los aductos basados en una mezcla de isocianatos con grupos isocianato enlazados alifáticamente e isocianatos con grupos isocianato enlazados aromáticamente tienen propiedades ventajosas. Los aductos basados en una mezcla de las especies de poliisocianatos antes mencionadas que comprende al menos un 50% en peso de isocianatos con grupos isocianatos ligados alifáticamente y entre un 5% y un 50% en peso de isocianatos con grupos isocianatos ligados aromáticamente tienen a temperaturas máximas una viscosidad inferior a la viscosidad de un aducto basado puramente en poliisocianatos con grupos isocianatos ligados alifáticamente. Al mismo tiempo, estos aductos muestran una mayor velocidad de reacción,

manteniendo una vida útil suficiente a temperaturas más bajas. Por lo tanto, estos aductos pueden procesarse fácilmente debido a su baja viscosidad y no necesitan añadirse a una mezcla de reacción en grandes cantidades para permitir una reacción rápida.

5 Por lo tanto, en una realización particularmente preferente, la presente invención se refiere a un aducto de un compuesto de fórmula (I) y al menos un compuesto que tiene al menos un grupo isocianato unido alifáticamente y al menos otro compuesto que tiene al menos un grupo isocianato unido aromáticamente, en el que el primer compuesto constituye al menos el 50% en peso de todos los isocianatos utilizados para preparar el aducto y el segundo compuesto constituye del 5% en peso al 50% en peso de todos los isocianatos utilizados para preparar el aducto. Más preferente es un intervalo entre una relación en peso de 5 : 95 y 35 : 65 (isocianato aromático : isocianato alifático). Lo más preferente es un intervalo entre una relación en peso de 5 : 95 y 20 : 80 (isocianato aromático : isocianato alifático).

15 Es preferente que los porcentajes indicados anteriormente representen al menos el 90% en peso de todos los isocianatos utilizados para preparar el aducto, más preferentemente que representen al menos el 98% en peso. Los isocianatos adecuados con grupos isocianato unidos alifáticamente se describen a continuación en esta solicitud. Son preferentes el HDI monomérico, el PDI monomérico, el HDI oligomérico y el PDI oligomérico. Los isocianatos adecuados con grupos isocianato unidos aromáticamente también se describen más adelante en esta solicitud. Es preferente MDI.

20 Los "productos de reacción de los isocianatos mencionados" son compuestos formados por la reacción de uno de los isocianatos mencionados con otro isocianato, con una amina, un tiol o un alcohol o con una combinación de una amina, un tiol o un alcohol y otro isocianato. Se trata de aminas, tioles y alcoholes que no se ajustan a la fórmula (I). Es esencial para la invención que el producto de reacción todavía comprenda al menos un grupo isocianato libre mediante el cual pueda reaccionar con un compuesto de fórmula (I) y formar así un aducto de acuerdo con la invención. Como productos de reacción son preferentes especialmente los prepolímeros con isocianato definidos a continuación.

25 **Producción del aducto**

En la producción del aducto de acuerdo con la invención, la estequiometría de grupos isocianato libres del isocianato empleado o de los isocianatos empleados y el compuesto de fórmula (I) se elige preferentemente de forma que la relación molar del grupo funcional B con respecto a los grupos isocianato libres presentes esté comprendida entre 0,3 : 1,0 y 1,6 : 1,0, preferentemente entre 0,9 : 1,0 y 1,4 : 1,0.

35 En una realización particularmente preferente de la presente invención, la relación molar de todos los grupos isocianato reactivos en el compuesto de fórmula (I) con respecto a los grupos isocianato del compuesto que tiene al menos un grupo isocianato es de al menos 1,0 : 1,0 y más preferentemente entre 1,0 : 1,0 y 1,4 : 1,0. Esta realización se caracteriza porque el aducto acabado/la composición catalizadora acabada ya no comprende ningún grupo isocianato libre. Si hay grupos isocianato sin reaccionar en la composición catalizadora acabada, el catalizador provoca durante el almacenamiento una reticulación lenta de estos grupos isocianato entre sí y, por tanto, un aumento de la viscosidad de la composición catalizadora. Si la cantidad de grupos isocianato sin reaccionar en la composición catalizadora acabada es demasiado elevada, el aumento de la viscosidad puede afectar a la capacidad de utilización de la composición catalizadora e incluso puede provocar su curado completo, de modo que resulte imposible mezclar la composición catalizadora con los isocianatos que vayan a reticularse.

45 La producción de los aductos de acuerdo con la invención puede efectuarse mediante cualquier procedimiento de producción de uretanos, tiouretanos o ureas conocido por los expertos en la materia. Es particularmente ventajoso cuando esto se efectúa por mezcla lenta del compuesto de fórmula (I) y del isocianato empleado. Generalmente, la reacción se produce por medios autocatalíticos. Si la velocidad de reacción es insuficiente sin adición de catalizador, pueden utilizarse los catalizadores uretano, tiouretano y formadores de urea conocidos.

50 En una realización preferente, el isocianato se añade lentamente al catalizador, opcionalmente con enfriamiento.

En otra realización preferente, el isocianato y el catalizador se mezclan cuantitativamente en un mezclador estático opcionalmente refrigerado o en un mezclador reactivo y se hacen reaccionar en un tubo de reacción opcionalmente refrigerado.

55 En otra realización preferente, el isocianato y el catalizador se mezclan cuantitativamente y reaccionan en un mezclador estático refrigerado.

60 Es preferente cuando la reacción del catalizador con el isocianato se lleva a cabo a temperaturas no superiores a 100°C, preferentemente no superiores a 80°C, particularmente preferentemente no superiores a 60°C y muy particularmente preferentemente no superiores a 40°C y preferentemente bajo gas protector ya que ello permite obtener productos de número de color óptimo. La temperatura debe estar por encima del punto de congelación del isocianato concreto y la reacción se realiza preferentemente a una temperatura mínima de 0°C.

65 **Poliisocianato**

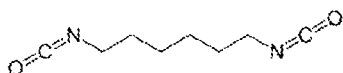
En la presente solicitud, el término "poliisocianato" debe entenderse como cualquier compuesto que comprenda por término medio al menos 1,8, preferentemente al menos 2,0 y particularmente preferentemente 2,1 grupos isocianato. Por el contrario, por "monoisocianato" debe entenderse un compuesto que tiene de media no más de 1,6 grupos isocianato por molécula, en particular que sólo tiene un grupo isocianato por molécula.

En la presente solicitud, el término "poliisocianatos" se refiere tanto a poliisocianatos monoméricos como oligoméricos. Sin embargo, para la comprensión de muchos aspectos de la invención, es importante distinguir entre diisocianatos monoméricos y poliisocianatos oligoméricos. Cuando en la presente solicitud se hace referencia a "poliisocianatos oligoméricos", se trata de poliisocianatos formados a partir de al menos dos moléculas de diisocianato monomérico, es decir, compuestos que constituyen o contienen un producto de reacción formado a partir de al menos dos moléculas de diisocianato monomérico.

Isocianatos oligoméricos

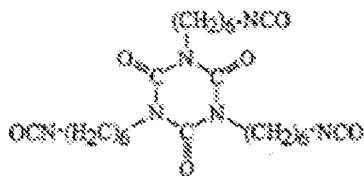
Los isocianatos oligoméricos se obtienen por "modificación" de un isocianato monomérico. Por "modificación" se entiende la reacción de diisocianatos monoméricos para producir poliisocianatos oligoméricos con estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazinediona y/o oxadiazinetrión. Los diisocianatos se emplean preferentemente como reactivos para la producción de isocianatos oligoméricos.

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

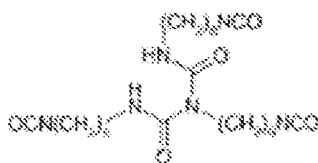


HDI

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 contexto de la invención. Procediendo del HDI monomérico, los representantes de tales "poliisocianatos oligoméricos" incluyen, por ejemplo, el isocianurato de HDI y el biuret de HDI, cada uno construido a partir de tres unidades monoméricas de HDI:



HDI isocianurato



HDI biuret

(fórmulas estructurales idealizadas)

Los procedimientos de producción de poliisocianatos oligoméricos con estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazinediona y/o oxadiazinetrión se describen, por ejemplo, en J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185 - 200, en 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 EP-A 0 336 205, EP-A 0 339 396 y EP-A 0 798 299.

Es particularmente preferente cuando los isocianatos monoméricos definidos a continuación se utilizan como materiales de partida para la modificación.

La composición polimerizable de acuerdo con la invención puede contener poliisocianatos oligoméricos y poliméricos en cualquier proporción de mezcla deseada. Por razones de seguridad industrial, se da preferencia en principio a las composiciones polimerizables cuyo componente poliisocianato, es decir, la totalidad de todos los poliisocianatos presentes en dicha composición, esté constituido por poliisocianatos oligoméricos en una proporción de al menos el 90% en peso, preferentemente de al menos el 95% en peso y más preferentemente de al menos el 98% en peso. Sin embargo, si se desea, por ejemplo para reducir la viscosidad de una composición polimerizable, el componente poliisocianato también puede contener hasta un 20% en peso o, preferentemente, hasta un 50% en peso de poliisocianatos monoméricos.

Isocianatos con grupos isocianato enlazados alifáticamente

En un isocianato con grupos isocianato unidos alifáticamente, todos los grupos isocianato están unidos a un átomo de carbono que forma parte de una cadena de carbono abierta. Puede estar insaturado en uno o varios sitios. El grupo

isocianato unido alifáticamente o, en el caso de los poliisocianatos, los grupos isocianato unidos alifáticamente se unen preferentemente en los átomos de carbono terminales de la cadena de carbono.

Los poliisocianatos que tienen grupos isocianato enlazados alifáticamente que son particularmente adecuados de acuerdo con la invención son 1,4-diisocianatobutano (BDI), 1,5-diisocianatopentano (PDI), 1,6-diisocianatohexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano y 1,10-diisocianatodecano.

Isocianatos con grupos isocianato enlazados cicloalifáticamente

En un isocianato con grupos isocianato enlazados cicloalifáticamente, todos los grupos isocianato están enlazados a átomos de carbono que forman parte de un anillo cerrado de átomos de carbono. Este anillo puede ser insaturado en uno o varios sitios siempre que no adquiera carácter aromático como consecuencia de la presencia de dobles enlaces.

Los poliisocianatos que tienen grupos isocianato enlazados cicloalifáticamente que son particularmente adecuados de acuerdo con la invención son 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-isocianometilciclohexano (diisocianato de isoforona; IPDI), 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianometilciclohexano, 2,4'- y 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano (H12MDI), 1,3- y 1,4-bis(isocianometil)ciclohexano, bis(isocianometil)norbornano (NBDI), 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildiclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-3,3',5,5'-tetrametildiclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-1,1'-bi(ciclohexilo), 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetil-1,1'-bi(ciclohexilo), 4,4'-diisocianato-2,2',5,5'-tetrametil-1,1'-bi(ciclohexilo), 1,8-diisocianato-p-mentano, 1,3-diisocianatoadamantano y 1,3-dimetil-5,7-diisocianatoadamantano.

Isocianatos con grupos isocianato enlazados aralifáticamente

En un isocianato con grupos isocianato unidos aralifáticamente, todos los grupos isocianato están unidos a radicales metileno que, a su vez, están unidos a un anillo aromático.

Los poliisocianatos con grupos isocianato enlazados alifáticamente que son particularmente adecuados de acuerdo con la invención son 1,3- y 1,4-bis(isocianato-metil)benceno (diisocianato de xilileno; XDI), 1,3- y 1,4-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno (TMXDI) y carbonato de bis(4-(1-isocianato-1-metiletil)fenilo).

De acuerdo con la invención, la composición polimerizable puede contener cualquier mezcla deseada de los isocianatos mencionados en forma monomérica y/u oligomérica.

Isocianato con un grupo isocianato enlazado aromáticamente

En un isocianato con grupos isocianato enlazados aromáticamente, todos los grupos isocianato están enlazados directamente a átomos de carbono que forman parte de un anillo aromático.

Los isocianatos que tienen grupos isocianato enlazados aromáticamente que son particularmente adecuados de acuerdo con la invención son 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI) y 1,5-diisocianatonaftaleno.

Monoisocianatos

Los monoisocianatos particularmente adecuados de acuerdo con la invención se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en isocianato de n-butilo, isocianato de n-amilo, isocianato de n-hexilo, isocianato de n-heptilo, isocianato de n-octilo, isocianato de undecilo, isocianato de dodecilo, isocianato de tetradecilo, isocianato de cetilo, isocianato de estearilo, isocianato de ciclopentilo, isocianato de ciclohexilo, isocianato de 3-o 4-metilciclohexilo, isocianato de metilbencilo, isocianato de metilo, isocianato de o-tolilo, isocianato de (trimetilsililo), isocianato de 1-naftilo, isocianato de 3-metil-2-butilo, isocianato de 1-(4-metoxifenil)etilo, isocianato de 1-(3-metoxifenil)etilo, isocianato de 1-fenilpropilo, isocianato de 2-octilo, isocianato de 2-heptilo, isocianato de 4-butil-2-metilfenilo, isocianato de 3-(triethoxisilil)propilo, isocianato de 2-benciloxiciclohexilo, isocianato de 1-(4-clorofenil)etilo, isocianato de 2-nonilo, isocianato de 1-(4-bromofenil)etilo, isocianato de 2,1,3-benzotiadiazol-4-ilo, isocianato de p-fenilazofenilo, isocianato de fenilo, isocianato de etilo, isocianato de clorosulfonilo, isocianato de alilo, isocianato de bencilo, isocianato de propilo, isocianato de isopropilo, isocianato de furfurilo, isocianato de propilo, isocianato de octadecilo, isocianato de tricloroacetilo, isocianato de benzoilo, isocianato de fenetilo, isocianato de p-tolilo, isocianato de o-tolilo, isocianato de m-tolilo, isocianato de 3,4-dimetoxifenilo, isocianato de 2,4-dimetoxifenilo, isocianato de 3,5-dimetoxifenilo, isocianato de 2,5-dimetoxifenilo, isocianato de terc-butilo, isocianato de 3,5-dimetilfenilo, isocianato de 2,6-dimetilfenilo, isocianato de 4-etilfenilo, isocianato de 4-metilbencil, isocianato de 2-metilbencil, isocianato de 3-metilbencil, isocianato de 4-metoxifenilo, isocianato de 4-terc-butilfenilo, isocianato de 2-metoxifenilo, isocianato de 3,4,5-trimetoxifenilo, isocianato de 2,4-dimetoxibencil, isocianato de 4-fenilbutilo, isocianato de 4-etilfenetilo, isocianato de 4-metoxibencil, isocianato de bencenosulfonilo, isocianato de 2-metoxibencilo, isocianato de 3-etoxifenilo, isocianato de 3-metoxibencilo, isocianato de 2,2-difeniletilo, isocianato de 1,1,3,3-tetrametilbutilo, isocianato de 2-etilhexilo, isocianato de 4-bifenililo, isocianato de 3-fenilpropilo, isocianato de 2,3-dimetoxifenetil isocianato, isocianato de decilo, isocianato de ciclohexanimetilo, isocianato de 3,4-metilendioxifenetilo, isocianato de 3,4-

dimetoxifenetilo, isocianato de 5-indanilo, isocianato de cicloheptilo, isocianato de 2-fenilciclopropilo, isocianato de 1-ciclohexiletilo, isocianato de 4-nitrofenilo, isocianato de 1-adamantilo, isocianato de 2-nitrofenilo, isocianato de 3-nitrofenilo, isocianato de piridina-3, isocianato de cloroacetilo, isocianato de 2,6-diisopropilfenilo, isocianato de hexadecilo, isocianato de 4-acetilfenilo, isocianato de 4-fenoxifenilo, isocianato de 4-pentilfenilo, isocianato de 3-fenoxifenilo, isocianato de p-toluenosulfonilo, isocianato de 2-cloroetilo, isocianato de 2-bromofenilo, isocianato de 3-clorofenilo, isocianato de 2-clorofenilo, isocianato de 4-bromofenilo, isocianato de 4-clorofenilo, isocianato de 2-naftilo, isocianato de 4-fluorofenilo, isocianato de 2-bromoetilo, isocianato de 4-cianofenilo, isocianato de 3,4-diclorofenilo, isocianato de 2,3,4-trifluorofenilo, isocianato de 3-cianofenilo, isocianato de 2,6-diclorofenilo, isocianato de dietoxifosfenilo, isocianato de 2,4-diclorofenilo, isocianato de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-heptadecafluorodecilo, isocianato de 4-fluorobencilo, isocianato de 2-fluorofenilo, isocianato de 3-cloropropilo, isocianato de 3-fluorofenilo, isocianato de 4-yodofenilo, isocianato de 3,5-diclorofenilo, isocianato de 4-clorobencenosulfonilo, isocianato de 2,4,6-tribromofenilo, isocianato de 2-yodofenilo, isocianato de 3,4-difluorofenilo, isocianato de 3-bromofenilo, isocianato de 2,4-diclorobencilo, isocianato de 2,5-difluorofenilo, isocianato de 2-bencilfenilo, isocianato de 2-fluorobencilo, isocianato de 4-fluorofenilo, isocianato de pentafluorofenilo, isocianato de 2,4-diclorofenilo, isocianato de 4-clorobencilo, isocianato de difenilmetilo, isocianato de tributilestaño, isocianato de 2-clorobencenosulfonilo, isocianato de 2-clorobencilo, isocianato de 3,3-difenilpropilo, isocianato de 3,4,5-trimetoxibencilo, isocianato de 3-clorofenilo, isocianato de 3-fluorobencilo, isocianato de 2,6-difluorofenilo, isocianato de 3-yodofenilo, isocianato de 2,4-difluorofenilo, isocianato de 2-cianofenilo, isocianato de 2-fluorofenilo, isocianato de 2-tienilo, isocianato de 3,4-diclorobencilo, isocianato de 3,4-diclorofenilo, isocianato de 4-bencilfenilo, isocianato de 4-bromobencilo, isocianato de 4-fluorobenzosulfonilo, isocianato de mPEG5K, isocianato de 3,5-dimetilisoxazol-4-ilo, isocianato de 2-metoxi-5-metilfenilo, isocianato de 2-(4-bifenil)etilo, isocianato de 2-etil-6-metilfenilo, isocianato de 2-metil-5-fenil-3-furilo, isocianato de 1-(1-naftil)etilo, isocianato de 3,4-(metilendioxi)fenilo, isocianato de 2,3-dihidro-1-benzofurano-5-ilo, isocianato de 5-fluoro-2-metilfenilo, isocianato de 4-metoxi-2-nitrofenilo, isocianato de 3,5-bis(trifluorometil)fenilo, isocianato de 4-(maleimido)fenilo, isocianato de 4-(dimetilamino)fenilo, isocianato de 3-(trifluorometil)fenilo, isocianato de 4-(clorosulfonil)fenilo, isocianato de 3-isopropenil- α,α -dimetilbencil, isocianato de 3-cloro-4-metilfenilo, isocianato de 4-(trifluorometil)fenilo, 2-(trifluorometil)fenil isocianato, 4,4'-oxibis(fenilisocianato), 4-(clorometil)fenil isocianato, 4-cloro-3-(trifluorometil)fenil isocianato, 9H-fluoren-2-il isocianato, 2-(clorometil)fenil isocianato, 2-fluoro-5-(trifluorometil)fenil isocianato, isocianato de 2-fluoro-3-(trifluorometil)fenilo, isocianato de 4-(benciloxi)fenilo, isocianato de 4-fluoro-3-(trifluorometil)fenilo, isocianato de 4-fluoro-3-metilfenilo, isocianato de 3-fluoro-5-(trifluorometil)fenilo, isocianato de 4-floro-2-fluorofenilo, isocianato de 5-fluoro-2-metilfenilo, isocianato de 2,3-dimetil-6-nitrofenilo, isocianato de 2-(trifluorometoxi)fenilo, isocianato de 2-fluoro-5-metilfenilo, isocianato de 4-(difluorometoxi)fenilo, isocianato de 4-metil-2-nitrofenilo, isocianato de 3-fluoro-2-metilfenilo, isocianato de 4-(trifluorometil)fenilo, isocianato de 4-fluoro-2-(trifluorometil)fenilo, isocianato de 1-(4-fluorofenil)etilo, isocianato de 1-benzotiofen-5-ilo, isocianato de 2-(difluorometoxi)fenilo, isocianato de 2-(tien-2-il)etilo, isocianato de 2-bromo-4,6-difluorofenilo, isocianato de 2-cloro-4,6-dimetilfenilo, isocianato de 2-cloro-4-(trifluorometil)fenilo, isocianato de 2-cloro-4-(trifluorometil)fenilo, isocianato de 2-cloro-5-metilfenilo, isocianato de 2-fluoro-4-yodofenilo, isocianato de 3-bromo-2,4,6-trimetilfenilo, isocianato de 3-cloro-2-fluorofenilo, isocianato de 3-cloro-2-metilfenilo, isocianato de 4-(trifluorometil)bencilo, isocianato de 4-bromo-2,6-difluorofenilo, isocianato de 4-bromo-2,6-dimetilfenilo, isocianato de 4-bromo-2-(trifluorometil)fenilo, isocianato de 4-bromo-2-cloro-6-metilfenilo, isocianato de 4-bromo-2-cloro-6-metilfenilo, isocianato de 4-bromo-2-etilfenilo, isocianato de 4-cloro-2-fenoxifenilo, isocianato de 4-etoxi-2-nitrofenilo, isocianato de 4-fluoro-2-nitrofenilo, isocianato de 5-cloro-2-metilfenilo, isocianato de 5-cloro-2-fenoxifenilo, isocianato de 5-metil-2-nitrofenilo, isocianato de 5-fenil-2-tienilo, isocianato de 6-fluoro-4H-1,3-benzodioxin-8-ilo, isocianato de 9H-fluoren-9-ilo, isocianato de bencilo, isocianato de etilo, isocianato de tricloroacetilo, isocianato de 1-feniletilo, formiato de isocianato de etilo, dicloruro de isocianatofosfónico, metacrilato de 2-isocianatoetilo, isocianato de 3-isocianato-4-metoxibifenilo, isocianato de 2,4,6-triclorofenilo, isocianato de trifenilsililo, isocianato de 2,6-dibromo-4-etilfenilo, isocianato de 2-cloro-4-nitrofenilo, isocianato de 2-terc-butil-6-metilfenilo, 4,4'-metilenobis(isocianato de 2-clorofenilo), isocianato de 4,5-dimetil-2-nitrofenilo, isocianato de 4-cloro-2-(trifluorometil)fenilo, isocianato de 4-cloro-2-nitrofenilo, 1-isocianato-2,3-dimetoxibenceno, 3-isocianatopentano, isocianatociclobutano, isocianato(metoxi)metano, acetato de etilo (4-isocianatofenilo), 4-(isocianometil)ciclohexanocarboxilato de etilo, 1,1-dimetoxi-2-isocianatoetano, 1-cloro-3-fluoro-2-isocianatobenceno, isocianato de 2-cloro-3-fluorofenilo, éster metílico del ácido 2-isocianato-3-metilbutírico, 2-isocianato-5-metilbenzonitrilo, 5-cloro-2-isocianatobenzonitrilo, 5-etil-2-isocianatobenzonitrilo, éster metílico del ácido 6-isocianatohexanoico, dimetil 2-isocianatotereftalato, etil 2-isocianato-4-metilvalerato, metil 2-isocianato-4-(metilsulfanil)butanoato, 2-isocianato-4-metilpentanoato de metilo, isocianatoacetato de etilo, isocianatoformato de fenilo, 4-isocianatobenzoato de metilo, 3-isocianatobenzoato de metilo, isocianatoformato de metilo, 5-isocianatoisofalato de dimetilo y cualquier mezcla deseada de dichos monoisocianatos.

Los tioisocianatos también son adecuados. Los tioisocianatos preferentes se seleccionan del grupo que consiste en isotiocianato de 4-fluorobencilo, diisotiocianato de dibutilestaño, isotiocianato de 2,6-difluorofenilo, isotiocianato de 3-cianofenilo, isotiocianato de 3-nitrofenilo e isocianato de fenilo.

Son especialmente preferentes los monoisocianatos seleccionados del grupo que consiste en el isocianato de ciclohexilo, el isocianato de fenilo, el isocianato de octadecilo y el isocianato de hexilo.

También son adecuados los mono o poliisocianatos obtenidos mediante la modificación de isocianatos monoméricos, tal como se ha descrito anteriormente.

Prepolímeros

Los prepolímeros con isocianato adecuados para la producción de los aductos de acuerdo con la invención se obtienen por reacción de un alcohol, una amina o un tiol con un poliisocianato. Debe existir un exceso molar de grupos isocianato con respecto a los grupos isocianato reactivos.

Los alcoholes adecuados son alcoholes monoméricos monohídricos o polihídricos, seleccionados preferentemente del grupo que consiste en hexanol, butanodiol.

Los dioles de poliéter y los dioles de policarbonato conocidos de la técnica anterior también son adecuados para producir el aducto de acuerdo con la invención.

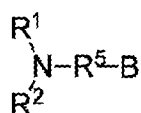
Como isocianato para la producción del prepolímero portador de isocianato es preferente el HDI en forma monomérica, el HDI oligomerizado y sus mezclas.

Composición polimerizable

En una realización adicional, la presente invención se refiere a una composición polimerizable que contiene

a) al menos un poliisocianato con grupos isocianato seleccionados del grupo que consiste en grupos isocianato enlazados alifática, cicloalifática, aralifática y aromáticamente; y

b) al menos un aducto de un compuesto de acuerdo con la fórmula (I) y un compuesto que tiene al menos un grupo isocianato



(I)

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

R^5 se selecciona del grupo que consiste en propileno, butileno, pentileno y un radical de fórmula (II) como se define anteriormente;

en el que A en la fórmula (II) se selecciona del grupo que consiste en O, S y NR^3 , en la que R^3 se selecciona del grupo que consiste en H, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo e isobutilo, preferentemente H y metilo; y

B se selecciona de manera independiente de A entre el grupo que consiste en OH, SH NHR^4 y NH_2 , en el que R^4 se selecciona entre el grupo que consiste en metilo, etilo y propilo, preferentemente metilo;

en el que la proporción entre grupos isocianato y grupos isocianato reactivos en la composición polimerizable es de al menos 2:1.

Todas las definiciones dadas anteriormente para el aducto de acuerdo con la invención también se aplican a esta realización.

En la presente solicitud, la totalidad de todos los poliisocianatos monoméricos y oligoméricos presentes en la composición polimerizable también se denomina "componente poliisocianato" de la composición polimerizable.

Una "composición polimerizable" es una composición que contiene al menos los componentes definidos anteriormente y que puede curarse para obtener un polímero mediante la reticulación de los grupos isocianato libres presentes en la composición. El aducto del compuesto de fórmula (I) actúa como catalizador que provoca la reticulación de los grupos isocianato.

Esta reticulación de al menos dos grupos isocianato forma preferentemente grupos isocianurato y/o uretdiona. Los grupos isocianurato se forman predominantemente y los grupos uretdiona son sólo un subproducto. En la medida en que se formen grupos isocianurato, es preferente que se reticulen tres grupos isocianato por cada grupo isocianurato formado.

La relación cuantitativa entre el aducto del compuesto de fórmula (I), por una parte, y el al menos un poliisocianato con grupos isocianato seleccionados del grupo que consiste en grupos isocianato unidos alifática, cicloalifática, aralifática y

aromáticamente, por otra parte, se elige de forma que a temperaturas comprendidas entre 80°C y 250°C sea posible la reticulación de al menos el 80% de los grupos isocianato libres presentes en un plazo no superior a una hora. Esta condición se cumple preferentemente cuando la relación en peso entre el compuesto de fórmula (I) y la totalidad de los poliisocianatos presentes en la composición polimerizable está comprendida entre 1 : 1000 y 1 : 20, más preferentemente entre 1 : 500 y 1 : 20, más preferentemente entre 1 : 400 y 1 : 20, más preferentemente entre 1 : 300 y 1 : 20. Para el cálculo de la mencionada relación en peso se utiliza únicamente la fracción en peso del aducto constituida por el compuesto de fórmula (I).

Preferentemente al menos el 80%, más preferentemente al menos el 90%, aún más preferentemente al menos el 95% y particularmente preferentemente al menos el 98% de los grupos isocianato presentes en la composición polimerizable están enlazados alifáticamente y/o cicloalifáticamente.

Es particularmente preferente cuando el componente poliisocianato de la composición polimerizable consiste en una proporción de al menos el 80% en peso de al menos un poliisocianato seleccionado del grupo que consiste en HDI monomérico, HDI oligomérico, PDI monomérico, PDI oligomérico, IPDI monomérico e IPDI oligomérico. Es particularmente preferente cuando está compuesto en al menos un 90% en peso de al menos uno de los poliisocianatos mencionados.

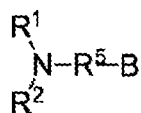
La relación molar entre grupos isocianato y grupos isocianato reactivos en la composición polimerizable es preferentemente de al menos 5:1 y más preferentemente de al menos 10:1. En el contexto de la presente solicitud, se entenderá por "grupos isocianato reactivos" los grupos hidroxilo, grupos tiol y grupos amino de aminas primarias y secundarias.

Kit

En otra realización, la presente invención se refiere a una composición polimerizable que contiene

a) al menos un poliisocianato con grupos isocianato seleccionados del grupo que consiste en grupos isocianato enlazados alifática, cicloalifática, aralifática y aromáticamente; y

b) al menos un aducto de un compuesto de acuerdo con la fórmula (I) y un compuesto que tiene al menos un grupo isocianato.



(I)

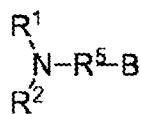
Los radicales del compuesto de fórmula (I) y la construcción del aducto se definieron anteriormente.

La presencia de los dos componentes como un kit significa que ambos componentes están presentes juntos pero en recipientes separados. En una realización preferente, el kit contiene además un manual de usuario que describe el uso de acuerdo con la invención. Es preferente cuando el kit contiene el componente b) en una cantidad adecuada para reticular al menos el 80% de los componentes de isocianato presentes en el kit a una temperatura entre 80°C y 250°C en no más de 10 minutos.

El poliisocianato presente en el kit de acuerdo con la invención corresponde al "componente poliisocianato" en la composición polimerizable definida anteriormente. Por lo tanto, todas las definiciones que allí se dan se aplican también al poliisocianato presente en el kit.

Uso

La presente invención también se refiere al uso de al menos un aducto de un compuesto de fórmula (I) como se ha definido anteriormente y un compuesto que tiene al menos un grupo isocianato.



(I)

para la reticulación de al menos dos grupos de isocianato seleccionados del grupo que consiste en grupos de isocianato enlazados alifática, cicloalifática, aralifática y aromáticamente.

5 Todas las definiciones recitadas anteriormente para la composición polimerizable también se aplican a esta realización a menos que se defina explícitamente lo contrario.

Es preferente cuando la reticulación de los al menos dos grupos isocianato seleccionados del grupo que consiste en grupos isocianato enlazados alifática, cicloalifática, aralifática y aromáticamente forma un grupo isocianurato.

10 En una realización particularmente preferente, el aducto del compuesto de fórmula (I) se utiliza como catalizador termolatente.

15 Es especialmente preferente el uso de al menos dos grupos isocianato enlazados alifática y/o cicloalifáticamente. Es muy particularmente preferente cuando los grupos isocianato presentes en al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en HDI, PDI, IPDI, HDI oligomérico, PDI oligomérico e IPDI oligomérico están reticulados entre sí.

20 El uso de acuerdo con la invención da lugar preferentemente a un polímero altamente reticulado. En el contexto de la presente invención, se entiende por polímeros químicamente altamente reticulados aquellos que tienen una longitud de arco de red química media M_c de no más de 1000 g/mol, preferentemente no más de 500 g/mol, particularmente preferentemente no más de 400 g/mol y muy particularmente preferentemente 300 g/mol. La longitud promedio del arco de la red se define como la masa molar media entre los nodos de la red en una red de polímeros.

25 La longitud promedio del arco de la red y la densidad de reticulación pueden calcularse mediante mediciones de hinchamiento de acuerdo con el procedimiento HERMANS-FLORY-WALL en disolventes adecuados o mediante la medición del módulo elástico en la masa fundida en el intervalo lineal-elástico a bajas frecuencias, véase también John d. Ferry: Viscoelastic properties of polymers 3rd Edition, 1980.

La longitud del arco de la red se determina preferentemente por medición reológica.

30 En el contexto de la presente invención, debe entenderse que los materiales altamente reticulados son también aquellos que tienen un módulo de cizallamiento de almacenamiento en la masa fundida medido en el intervalo lineal de al menos 3×10^6 Pa, preferentemente al menos 5×10^6 Pa y muy particularmente preferentemente al menos 8×10^6 Pa.

35 El uso como catalizador termolatente se caracteriza porque el catalizador se mezcla con el isocianato que se va a reticular y la mezcla de reacción así formada se almacena inicialmente a una temperatura a la que el catalizador no muestra una actividad catalítica significativa. A continuación, se eleva la temperatura hasta un valor en el que el catalizador es activo, iniciándose así la reacción de reticulación. El almacenamiento se realiza preferentemente a temperaturas no superiores a 40°C, más preferentemente no superiores a 30°C. La duración del almacenamiento se mide de forma que la viscosidad de la mezcla de reacción aumente como máximo un 200% durante este periodo. A temperaturas de almacenamiento de 30°C, se trata preferentemente de un periodo de 30 minutos a 5 días, más preferentemente de 30 minutos a 24 horas. Para activar el catalizador, la temperatura se eleva de 50°C a 250°C, preferentemente de 80°C a 250°C y más preferentemente de 120°C a 250°C.

45 La presente invención se relaciona además con el uso de una composición polimerizable como se define anteriormente o de un kit como se define anteriormente para producir un polímero.

Dicho polímero es preferentemente el material matriz de un material composite. Es particularmente preferente que sea el material matriz de un material composite altamente agente de carga.

50 El término "material composite" es bien conocido por los expertos en la técnica y, en principio, se refiere a materiales en los que un material de agente de carga está incrustado en una matriz. De acuerdo con la invención, esta matriz es un polímero formado por la reticulación de los grupos isocianato presentes en el componente poliisocianato a).

55 El agente de carga puede ser cualquier agente de carga orgánico o inorgánico conocido por los expertos en la técnica. Puede tener la geometría deseada. Sin embargo, es preferente que sea un agente de carga fibroso orgánico o inorgánico.

La relación de aspecto de un agente de carga fibroso es superior a 1000, preferentemente superior a 5000, más preferentemente superior a 10 000 y más preferentemente superior a 50 000. La relación de aspecto se define como la longitud de las fibras dividida por el diámetro.

60 Los agentes de carga fibrosos tienen preferentemente una longitud mínima de 1 m, especialmente 50 m y muy preferentemente 100 m, respetando la relación de aspecto antes definida.

65 Las fibras inorgánicas preferentes son las fibras de vidrio, las fibras de basalto, las fibras de boro, las fibras cerámicas, los bigotes, las fibras de sílice y las fibras metálicas de refuerzo. Las fibras orgánicas preferentes son las fibras de aramida, las fibras de carbono, los nanotubos de carbono, las fibras de poliéster, las fibras de nailon y las fibras de plexiglás. Las

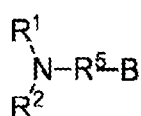
fibras naturales preferentes son las fibras de lino, las fibras de cáñamo, las fibras de madera, las fibras de celulosa y las fibras de sisal.

La relación entre las proporciones de agente de carga y matriz polimérica en el material composite se describe como carga de agente de carga. Los sistemas altamente llenados presentan una fracción en peso del agente de carga entre el 50% en peso y el 90% en peso, preferentemente entre el 60% en peso y el 85% en peso y aún más preferentemente entre el 70% en peso y el 85% en peso.

Procedimiento

En otra realización adicional, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir un polímero que contiene las etapas de

- a) mezclar al menos un poliisocianato que tiene grupos isocianato seleccionados del grupo consistente en grupos isocianato enlazados alifática, cicloalifática, aromática y aralifáticamente con al menos un aducto de un compuesto de fórmula (I) y un compuesto que tiene al menos un grupo isocianato;



(i)

- b) curar la composición polimerizable obtenida en la etapa a) aumentando la temperatura hasta al menos 50°C,

en el que, al inicio de la etapa b), la relación entre los grupos isocianato y los grupos isocianato reactivos en la composición polimerizable es de al menos 2:1.

Todas las definiciones de los poliisocianatos empleables de acuerdo con la invención, los radicales del compuesto de fórmula (I) y la estructura del aducto del compuesto de fórmula (I) dados anteriormente también se aplican a estas realizaciones.

La reticulación del componente en la etapa a) del procedimiento puede efectuarse utilizando cualquier procedimiento adecuado conocido por los expertos en la técnica. La etapa a) del procedimiento se realiza preferentemente a temperaturas no superiores a 40°C. Al final de la etapa a) se obtiene una mezcla de reacción que corresponde a la composición polimerizable descrita al principio de la presente solicitud. Por consiguiente, cuando se considera de forma aislada, la etapa a) del procedimiento desvela un procedimiento para proporcionar la composición polimerizable de acuerdo con la invención.

Las proporciones adecuadas de los componentes se describen anteriormente en relación con la composición polimerizable. La proporción entre grupos isocianato y grupos isocianato reactivos en la composición polimerizable es, en particular, de al menos 5:1 y, más preferentemente, de al menos 10:1. Por "grupos isocianato reactivos" se entienden los grupos hidroxilo, tiol y amino.

Dado que el compuesto de fórmula (I) y los aductos del mismo son catalizadores termolatentes, la etapa b) del procedimiento se inicia preferentemente elevando la temperatura de la composición polimerizable. Preferentemente, la temperatura elevada también se mantiene durante toda la duración de la etapa b) del procedimiento. Es preferente mantener una temperatura de al menos 50°C durante toda la fase b) del procedimiento. La temperatura durante la etapa b) del procedimiento está más preferentemente entre 50°C y 250°C, aún más preferentemente entre 80°C y 250°C y más preferentemente entre 120°C y 250°C.

Dado que el compuesto de fórmula (I) y sus aductos no muestran actividad catalítica significativa a temperaturas de hasta 30°C, la composición polimerizable obtenida en la etapa de procedimiento a) puede almacenarse, antes de iniciar la etapa de procedimiento b), durante al menos 30 minutos, preferentemente al menos 1 hora y más preferentemente al menos 3 horas, respetando este límite de temperatura, sin que su viscosidad aumente en más de un 200%. Este almacenamiento puede tener una duración de hasta 24 horas. Cuando se utilicen aductos con isocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos, este almacenamiento también puede realizarse a temperaturas de hasta 40°C.

El "curado" de la composición polimerizable se efectúa mediante la reticulación de los grupos isocianato presentes en el poliisocianato. Se forma así una red de polímeros sólidos. Dado que el compuesto de fórmula (I) y sus aductos catalizan especialmente la formación de grupos isocianurato, es preferente cuando se forman grupos isocianurato y en una proporción de al menos 80% en moles, mientras que la suma de estructuras de uretdiona, uretano, alofanato, urea, biurets, iminoxadiazinediona y oxadiazinetrióna formadas durante el curado es inferior a 20% en moles.

La etapa b) del procedimiento se completa cuando la composición líquida polimerizable ha formado un sólido que conserva su forma sin soportes externos como, por ejemplo, moldes de fundición. Este es preferentemente el caso cuando se ha consumido al menos el 75%, más preferentemente al menos el 80%, aún más preferentemente al menos el 85% y más preferentemente al menos el 90% de los grupos isocianato presentes en la composición polimerizable al comienzo de la etapa de procedimiento b). A temperaturas comprendidas entre 80°C y 250°C, este estado se alcanza preferentemente al cabo de no más de 20 minutos.

Cuando se pretende la producción del material composite, la composición polimerizable debe contener un agente de carga al inicio de la etapa de procedimiento b). Dicho agente de carga puede introducirse en la composición polimerizable de varias maneras. La composición polimerizable presente al final de la etapa a) puede mezclarse con la carga. Sin embargo, también es posible mezclar inicialmente con la carga un poliisocianato que tiene grupos isocianato seleccionados del grupo que consiste en grupos isocianato enlazados alifática, cicloalifática, aralifática y aromáticamente antes de emplearlo en la etapa a) del procedimiento. Los agentes de carga adecuados se describen más arriba en la presente memoria. La etapa b) del procedimiento proporciona así un material composite en el que la mezcla de reacción curada forma una matriz polimérica en la que se ha incrustado el agente de carga.

En una realización preferente de la invención, el agente de carga es un agente de carga fibroso seleccionado del grupo que consiste en fibras de vidrio, fibras de basalto, fibras de carbono y mezclas de las mismas. Las fibras pueden estar sueltas, pero también pueden haberse tejido o tricotado de cualquier forma conocida por los expertos en la técnica para formar esteras o baldosas. Es preferente cuando menos del 50% en peso, más preferentemente menos del 35% en peso, aún más preferentemente menos del 20% en peso y más preferentemente menos del 10% en peso de las fibras utilizadas están en forma de esteras o baldosas.

En una realización particularmente preferente de la presente invención, el procedimiento de acuerdo con la invención para producir un material composite es un procedimiento de pultrusión.

La pultrusión es un procedimiento de producción continuo para fabricar perfiles de plásticos reforzados con fibras. La construcción básica de un sistema de pultrusión consiste en un bastidor de fibras, aparatos para guiar las fibras, un medio de impregnación, un molde de curado, aparatos de tracción recíproca y una unidad de corte.

Las bobinas de hilo se almacenan en el bastidor de fibra. Desde la gradilla de fibras, las fibras en rollo se conducen a través de las guías de fibras hasta los medios de impregnación, donde las fibras se humedecen con la mezcla de reacción (la etapa a) del procedimiento. Por lo general, las fibras ya están alineadas o preclasificadas de acuerdo con la forma de perfil deseada posteriormente a través de las guías de fibras o de los medios de impregnación. Son especialmente adecuadas las fibras que, cumpliendo la relación de aspecto definida anteriormente, tienen una longitud mínima de al menos 50 m.

Si es necesario, también pueden integrarse en el procedimiento esteras, tejidos, NCF o telas no tejidas con el fin de optimizar las propiedades mecánicas para el uso deseado. La impregnación de las fibras con la mezcla de reacción puede efectuarse por cualquier procedimiento conocido por los expertos en la técnica en el contexto del procedimiento de pultrusión.

A continuación, las fibras impregnadas de resina pasan por el molde de curado, en la que se produce la reticulación de los grupos reactivos de la resina para formar el polímero (matriz) mediante una temperatura elevada. Esta es la etapa b) del procedimiento. Con frecuencia, a continuación se pasa a una zona de enfriamiento, por ejemplo de aire, antes de que el producto semiacabado, ya completo, pase por los dispositivos de tracción alternantes (extractores). Estos garantizan el transporte continuo del material durante todo el procedimiento de pultrusión. En la última etapa del procedimiento, el material se corta a la longitud deseada. Para ello se suele utilizar una "sierra volante", es decir, la sierra funciona a la misma velocidad que el material y, al hacerlo, lo corta. De este modo, se obtiene un borde de corte recto y se evita que el perfil retroceda y que el procedimiento se detiene durante la etapa de aserrado.

La presente solicitud se refiere además a un polímero que puede obtenerse mediante el procedimiento descrito.

En comparación con los catalizadores descritos en el documento WO 2018/054776 A, el uso del catalizador de acuerdo con la invención proporciona una serie de ventajas.

Los catalizadores de amina de acuerdo con la invención forman preferentemente una solución clara en isocianatos alifáticos conocidos. Los catalizadores de amina de acuerdo con la invención no son compuestos iónicos y por lo tanto no requieren una estabilización elaborada para evitar el enturbiamiento de la masa de reacción después de la polimerización. Debido a la ausencia de compuestos iónicos, los catalizadores de acuerdo con la invención no perjudican las propiedades eléctricas del producto de reacción con respecto a la rigidez dieléctrica.

Figuras

La Figura 1 muestra las viscosidades de los aductos del ejemplo 42 a diferentes temperaturas.

Los ejemplos de trabajo que siguen sirven únicamente para ilustrar la invención. No pretenden limitar en modo alguno el alcance de la protección de las reivindicaciones de la patente.

Ejemplos de trabajo

Detalles generales:

Todos los porcentajes, a menos que se indique lo contrario, se basan en porcentaje en peso (% en peso).

La temperatura ambiente de 23 °C en el momento de realizar los experimentos se denomina TA (temperatura ambiente).

Los procedimientos detallados a continuación para determinar los parámetros relevantes se emplearon para realizar/evaluar los ejemplos y son también los procedimientos para determinar los parámetros relevantes de acuerdo con la invención en general.

Determinación de las transiciones de fase mediante DSC

Las transiciones de fase se determinaron mediante DSC (calorimetría diferencial de barrido) con un Mettler DSC 12E (Mettler Toledo GmbH, Giessen, Alemania) de acuerdo con la norma DIN EN 61006. La calibración se efectuó mediante la temperatura de inicio de fusión del indio y el plomo. Se pesaron 10 mg de sustancia en cápsulas estándar. La medición se efectuó mediante tres ejecuciones de calentamiento de - 50°C a +200°C a una velocidad de calentamiento de 20 K/min con posterior enfriamiento a una velocidad de enfriamiento de 320 K/min. El enfriamiento se efectuó mediante nitrógeno líquido. El gas de purga utilizado fue nitrógeno. Los valores indicados se basan en cada caso en la evaluación de la 2ª curva de calentamiento. Las temperaturas de fusión T_m se obtuvieron a partir de las temperaturas en los máximos de la curva de flujo de calor. La temperatura de transición vítrea T_g se obtuvo a partir de la temperatura a la mitad de la altura de un escalón de transición vítrea.

Determinación de los espectros infrarrojos

Los espectros infrarrojos se midieron en un espectrómetro Bruker FT-IR equipado con una unidad ATR.

Análisis mecánico dinámico (AMD)

La temperatura a la que comenzó la reticulación se determinó mediante DMA. El tejido de fibra de vidrio se humedeció con la mezcla de reacción y se sometió a ensayo con una amplitud de 200 μ , una velocidad de calentamiento de 2 K por minuto y una frecuencia de excitación de 2 Hz. Las temperaturas que figuran en el cuadro 5 indican el inicio de la reticulación.

Compuestos de inicio

El poliisocianato A1 es un trímero de HDI (funcionalidad NCO > 3) con un contenido de NCO del 23,0% en peso de Covestro AG. La viscosidad es de aproximadamente 1200 mPa·s a 23°C (DIN EN ISO 3219/A.3).

El poliisocianato A2 es HDI con un contenido de NCO del 49,7% en peso de Covestro AG.

El poliisocianato A3 es IPDI con un contenido de NCO del 37,5% en peso de Covestro AG.

El poliisocianato A4 es H12MDI, con un contenido de NCO del 31,8% en peso, de Covestro AG.

El monoisocianato A5 es isocianato de ciclohexilo y se obtuvo con una pureza de $\geq 98\%$ de Sigma-Aldrich.

El monoisocianato A6 es isocianato de fenilo y se obtuvo con una pureza de $\geq 98\%$ de Sigma-Aldrich.

El monoisocianato A7 es isocianato de octadecilo y se obtuvo con una pureza de $\geq 98\%$ de Sigma-Aldrich.

El monoisocianato A8 es isocianato de hexilo y se obtuvo con una pureza de $\geq 97\%$ de Sigma-Aldrich.

El poliisocianato A9 es 1,3-bis(isocianatometil)benceno con un contenido de NCO del 44% en peso de Covestro AG.

El poliisocianato A10 es diisocianato de 2,4'-difenilmetano con un contenido de NCO del 33,6% en peso de Covestro AG.

El poliisocianato A11 es una mezcla de diisocianato de 2,4- y 2,6-tolileno en una proporción de 80 : 20 con un contenido de NCO del 48% en peso de Covestro AG.

El poliisocianato A12 es diisocianato de 4,4'-difenilmetano con un contenido de NCO del 33,6% en peso de Covestro AG.

El poliisocianato A13 es un poliisocianato basado en diisocianato de difenilmetano con un contenido de NCO del 31,5% en peso de Covestro AG. La viscosidad es de aproximadamente 90 mPa-s a 25°C (DIN EN ISO 3219/A.3).

K1: N,N,N'-trimetilaminoetiletanolamina con un número OH de 384 mg KOH/g se obtuvo de Huntsman Corporation.

K2: 2-(2-dimetilaminoetoxi)etanol con un número OH de 421 mg KOH/g se obtuvo de Huntsman Corporation.

K3: Bencildimetilamina se obtuvo de Huntsman Corporation.

K4: Éter dietílico de 2,2'-dimorfolina se obtuvo de Huntsman Corporation.

K5: N-(3-dimetilaminopropil)-N,N-diisopropanolamina con un número OH de 514 mg KOH/g se obtuvo de Huntsman Corporation.

K6: Pentametildietilentriamina se obtuvo de Covestro AG.

K7: N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietilbisaminoetiléter con un número OH de 295 mg KOH/g se obtuvo de Huntsman Corporation.

K8: N,N,N',N'',N''-pentametildipropilenotriamina se obtuvo de Huntsman Corporation.

K9: N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina con un número OH de 229 mg KOH/g se obtuvo de Huntsman Corporation.

K10: N'-(3-(dimetilamino)propil)-N,N-dimetil-1,3-propanodiamina se obtuvo de Huntsman Corporation.

K11: Una mezcla de 15% de bis[(dimetilamino)metil]fenol y 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol se obtuvo de Evonik Industries AG.

K12: {N-metil[(2-hidroxi-5-nonilfenil)metil]amino}acetato de sodio disuelto en glicol se obtuvo de Evonik Industries AG.

K13: Tris(dimetilaminopropil)hidrotriazina se obtuvo de Evonik Industries AG.

Todas las materias primas, excepto el catalizador, se desgaseificaron al vacío antes de su utilización.

Producción de los aductos del catalizador

El isocianato se añadió gota a gota al catalizador K1/K2 con enfriamiento y la mezcla se agitó hasta que se homogeneizó y hasta que el isocianato residual dejó de ser detectable por análisis IR.

Tabla 1: Cantidades de uso de isocianatos y catalizadores para producir aductos de catalizador KA1 a KA14.

Aducto de catalizador	Isocianato	Cantidad de isocianato [g]	Catalizador	Cantidad de catalizador [g]
KA1	A1	18,3	K1	14,6
KA2	A1/A2	9,15/4,2	K1	14,6
KA3	A2	8,4	K1	14,6
KA4	A2	8,4	K1	13,14
KA5	A1	18,3	K1	13,14
KA6	A1/A2	9,15/4,2	K1	13,14
KA7	A3	44,4	K1	58,4
KA8	A4	52,4	K1	58,4
KA9	A5	2,50	K1	2,92
KA10	A6	2,38	K1	2,92
KA11	A7	5,91	K1	2,92
KA12	A8	2,54	K1	2,92

Aducto de catalizador	Isocianato	Cantidad de isocianato [g]	Catalizador	Cantidad de catalizador [g]
KA13	A1	366	K2	266
KA14	A9	29,2	K1	16,13

Producción de aductos catalíticos con disolvente

- 5 El isocianato en acetato de etilo se añadió gota a gota al catalizador K1 en acetato de etilo con refrigeración y, a continuación, se agitó la mezcla hasta que se homogeneizó y hasta que el isocianato residual dejó de ser detectable por análisis IR. A continuación, se eliminó el disolvente a presión reducida.

Tabla 2: Cantidades de uso de isocianatos y catalizadores para producir aductos de catalizador KA15 a KA17.

Aducto de catalizador	Isocianato	Cantidad de isocianato en cantidad de acetato de etilo [g]	Cantidad de catalizador K1 en cantidad de acetato de etilo [g]
KA15	A10	12,5 en 37,5	14,6 en 14,6
KA16	A11	17,5 en 17,5	29,2 en 29,2
KA17	A12	12,5 en 37,5	14,6 en 14,6

Producción de la mezcla de reacción

- 10 A menos que se indique lo contrario, la mezcla de reacción se produjo mezclando poliisocianato (A1) con una cantidad correspondiente de catalizador y aditivo a 23°C en un Speedmixer DAC 150.1 FVZ de Hauschild a 2750 min⁻¹. Sin ningún otro tratamiento, dicha mezcla se vertió en un molde adecuado para la reticulación y se curó.

Ejemplos de trabajo 1-17

- 15 Las cantidades de poliisocianato A1 indicadas en la tabla 1, el aducto catalizador y, en cada caso, 0,5 g de estearato de cinc se trataron de acuerdo con el procedimiento de producción de mezclas de reacción antes mencionado. El curado en horno se realizó a 220°C durante 5 min. La T_g de las mezclas de reacción curadas fue de 81 - 113°C. Las viscosidades de las mezclas de reacción inventivas que comprenden poliisocianato A1 (ejemplos 1 y 3) fueron de 1,27 - 1,30 Pa-s directamente después de la producción y en ambos casos aumentaron a 1,36 Pa-s durante 4 h.

- 20 Los ejemplos de trabajo 1 a 17 muestran que estos catalizadores pueden reaccionar con diversos isocianatos para formar aductos que, a su vez, son todos catalíticamente activos.

Ejemplos comparativos 18-28

- 30 Las cantidades de poliisocianato A1 indicadas en la tabla 2, el catalizador y, en cada caso, 0,5 g de estearato de cinc se trataron de acuerdo con el procedimiento de producción de mezclas de reacción antes mencionado. El curado en horno se realizó a 220°C durante 5 min. Los ejemplos comparativos muestran que otros catalizadores a base de aminas no producen materiales sólidos en las mismas condiciones de curado.

Tabla 3: Composiciones y propiedades de material de ejemplos de trabajo y comparativos.

Ej.	Cantidad de poliisocianato A1 [g]	Cat.	Cantidad de cat. [g]	Vida útil a TA	T _g después de curado	Aspecto después de curado
1 (inv.)	97	KA1	1,13	>4 h	109°C	sólido
2 (inv.)	97	KA2	0,96	n.d.	109°C	sólido
3 (inv.)	97	KA3	0,79	>4 h	108°C	sólido
4 (inv.)	97	KA4	0,82	n.d.	113°C	sólido

ES 3 018 608 T3

Ej.	Cantidad de poliisocianato A1 [g]	Cat.	Cantidad de cat. [g]	Vida útil a TA	T _g después de curado	Aspecto después de curado
5 (inv.)	97	KA5	1,2	n.d.	101°C	sólido
6 (inv.)	97	KA6	1,01	n.d.	105°C	sólido
7 (inv.)	96,93	KA7	1,01	n.d.	92°C	sólido
8 (inv.)	96,93	KA8	1,08	n.d.	92°C	sólido
9 (inv.)	96,93	KA9	1,72	n.d.	101°C	sólido
10 (inv.)	96,93	KA10	1,06	n.d.	100°C	sólido
11 (inv.)	96,93	KA11	1,03	n.d.	92°C	sólido
12 (inv.)	96,93	KA12	1,07	n.d.	103°C	sólido
13 (inv.)	96,93	KA13	1,20	n.d.	81°C	sólido
14 (inv.)	96,93	KA14	1,61	n.d.	98°C	sólido
15 (inv.)	96,93	KA15	1,06	n.d.	92°C	sólido
16 (inv.)	96,93	KA16	1,53	n.d.	98°C	sólido
17 (inv.)	96,93	KA17	1,06	n.d.	83°C	sólido
18 (comp.)	97	K3	0,5	n.d.	no curado	líquido
19 (comp.)	97	K4	0,5	n.d.	no curado	líquido
20 (comp.)	97	K5	0,5	n.d.	no curado	líquido
21 (comp.)	97	K6	0,5	n.d.	no curado	líquido
22 (comp.)	97	K7	0,5	n.d.	no curado	líquido
23 (comp.)	97	K8	0,5	n.d.	no curado	líquido
24 (comp.)	97	K9	0,5	n.d.	no curado	líquido
25 (comp.)	97	K10	0,5	n.d.	no curado	líquido
26 (comp.)	97	K11	0,5	n.d.	no curado	líquido
27 (comp.)	97	K12	0,5	n.d.	no curado	líquido
28 (comp.)	97	K13	0,5	n.d.	no curado	líquido

Ejemplos de trabajo 29 - 37 para identificar otros compuestos adecuados para producir aductos

5 La actividad catalítica de los compuestos se determinó con un isocianato de n-hexilo como sustrato modelo. El producto de reacción cuantitativamente más significativo fue un trímero. La reacción de los grupos NCO se verificó por ¹³C-NMR a 100 MHz. El disolvente utilizado para las muestras fue el deuteriocloroformo, cuya fracción no deuterada sirvió de patrón interno.

10 Se probaron los compuestos K14 a K16.

K14: 3-(dimetilamino)-propanol

K15: 4-(dimetilamino)-butanol

15 K16: 5-(dimetilamino)-pentanol

n-hexilisocianato se mezcló en cada caso con las concentraciones de los compuestos K14, K15 y K6 indicadas en la tabla siguiente. La incubación se llevó a cabo en las condiciones especificadas

Tabla 4:

Experimento	Compuesto	Parámetros de reacción	Resultado
29	3-(dimetilamino)-propanol	80°C durante 2 h, 20% en moles.	Trimerización detectable pero contenido residual de NCO
30	3-(dimetilamino)-propanol	150°C durante 5 min, 20% en moles.	Trimerización detectable pero contenido residual de NCO
31	3-(dimetilamino)-propanol	150°C durante 5 min, 0,5% en moles.	Ninguna reacción detectable
32	4-(dimetilamino)-butanol	80°C durante 2 h, 20% en moles.	Reacción completa de los grupos NCO
33	4-(dimetilamino)-butanol	150°C durante 5 min, 20% en moles.	Reacción completa de los grupos NCO
34	4-(dimetilamino)-butanol	150°C durante 5 min, 0,5% en moles.	Reacción completa de los grupos NCO
35	5-(dimetilamino)-pentanol	80°C, 2 h, 20% en moles.	Ninguna reacción detectable
36	5-(dimetilamino)-pentanol	150°C, 5 min, 20% en moles.	Reacción completa de los grupos NCO
37	5-(dimetilamino)-pentanol	150°C, 5 min, 0,5% en moles.	Ninguna reacción detectable

5

El experimento muestra que los radicales alquileo sin heteroátomos también son adecuados como radicales R⁵ en la medida en que contienen de 3 a 5 átomos de carbono. Los radicales R⁵ formados por 4 átomos de carbono son óptimos.

10

Los compuestos correspondientes son, por supuesto, también materiales de partida adecuados para la producción de los aductos inventivos.

Ejemplos inventivos 38 a 41 para investigar el efecto del isocianato en la actividad del catalizador

15

Se debíA investigar si la estructura del poliisocianato utilizado para producir el aducto (alifática o aromática) tiene un efecto sobre la actividad catalítica del aducto.

El agente desmoldeante INT- 1940 RTM se obtuvo de Axel Plastics Research Laboratories, INC. que de acuerdo con la ficha técnica es una mezcla de ácidos grasos orgánicos y ésteres.

20

Producción de la mezcla de reacción

A menos que se indique lo contrario, la mezcla de reacción se produjo mezclando el poliisocianato con una cantidad correspondiente de catalizador y aditivo a 23°C en un Speedmixer DAC 150.1 FVZ de Hauschild a 2750 min⁻¹. Sin ningún otro tratamiento, dicha mezcla se vertió en un molde adecuado para la reticulación y se curó. Una parte de la mezcla se utilizó posteriormente para llevar a cabo investigaciones sobre la vida útil de las macetas.

25

Ejemplo de trabajo 38

30

Se produjo una mezcla de resina compuesta de isocianato A1 (2,47 g), poliisocianato A13 (22,23 g) y catalizador KA1 (0,30 g). El curado en el horno durante 5 minutos a 220°C produjo un material sólido con una T_g superior a 200°C. El tiempo de gelificación de la mezcla de resina a temperatura ambiente fue superior a 22 horas. Tras 24 h de almacenamiento a temperatura ambiente se obtuvo un material líquido con una parte superior gelificada.

35

Ejemplo de trabajo 39

Se produjo una mezcla de resina compuesta de isocianato A1 (5,00 g), poliisocianato A13 (19,38 g) y catalizador KA1 (0,63 g). El curado en el horno durante 60 minutos a 100°C proporcionó un material sólido con una T_g superior a 280°C. El curado térmico redujo la altura de la banda NCO característica entre 2300 y 2250 cm⁻¹ en al menos un 80%. El tiempo de gelificación de la mezcla de resina a temperatura ambiente fue superior a 22 h. Tras 24 h de almacenamiento a temperatura ambiente se obtuvo un material líquido con una parte superior gelificada.

40

Ejemplo de trabajo 40

Se produjo una mezcla de resina compuesta de isocianato A1 (3,50 g), poliisocianato A13 (16,20 g) y catalizador KA1 (0,4 g). El curado en el horno durante 10 minutos a 100°C proporcionó un material sólido con una T_g superior a 280°C. El curado térmico redujo la altura de la banda NCO característica entre 2300 y 2250 cm^{-1} en al menos un 80%. El tiempo de gelificación de la mezcla de resina a temperatura ambiente fue superior a 22 h. Tras 24 h de almacenamiento a temperatura ambiente se obtuvo un material líquido con una parte superior gelificada.

Ejemplo de trabajo 41

Se produjo una mezcla de resina compuesta de isocianato A1 (96,30 g), INT - 1940 RTM (2,50 g) y catalizador KA16 (1,2 g). El material se calentó y luego se solidificó en un minuto, formando así un material con una T_g de 101°C. El curado exotérmico redujo la altura de la banda NCO característica entre 2300 y 2250 cm^{-1} en al menos un 80%.

Los ejemplos 38 a 40 muestran que los aductos producidos con poliisocianatos alifáticos son muy buenos catalizadores termolatentes. Las mezclas de reacción que contienen dichos catalizadores son almacenables durante más de 20 horas a temperatura ambiente sin que el aumento de viscosidad perjudique la procesabilidad de la mezcla. Inesperadamente, esto también se observó en mezclas de reacción con altas proporciones de poliisocianatos aromáticos, que son muy reactivos en combinación con catalizadores convencionales. No obstante, es posible un curado rápido de la mezcla de reacción a temperatura elevada. Por lo tanto, el ejemplo 38 sólo necesitó 5 minutos a 220°C para su curado.

Por el contrario, si se utiliza un poliisocianato aromático para producir el aducto, incluso los poliisocianatos alifáticos que normalmente reaccionan con bastante lentitud (ejemplo 41) experimentan una reacción muy rápida.

En consecuencia, las propiedades catalíticas de los aductos inventivos pueden controlarse mediante la elección de un poliisocianato adecuado. Se obtienen sistemas de reacción que reaccionan espontáneamente y con gran rapidez a temperatura ambiente, así como sistemas con una termolatencia muy pronunciada.

Ejemplo de trabajo 42: Propiedades de los aductos basados en mezclas de isocianatos aromáticos y alifáticos

Los aductos se prepararon como se ha descrito anteriormente. Se derivaron de K1. Se utilizaron mezclas de HDI y MDI en diferentes proporciones en lugar de isocianatos puros. Se determinó la viscosidad a diferentes temperaturas y la vida útil a 23 °C. El inicio de la reticulación se determinó mediante DMA. Los resultados se resumen en la Tabla 5 a continuación. La vida útil se determinó a 23 °C. Se define como el tiempo en el que se duplica la viscosidad de la mezcla de reacción.

La mezcla de reacción consistió en poliisocianato A1 y el aducto respectivo. La concentración del aducto se ajustó de modo que la concentración de la amina como núcleo fuera siempre del 0,5% en peso. Por lo tanto, la concentración del aducto difería, ya que el MDI y el HDI tienen pesos moleculares diferentes y están presentes en proporciones distintas.

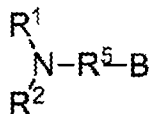
Tabla 5:

	Viscosidad a 20°C [mPa*s]	Viscosidad a 60°C [mPa*s]	Vida útil de la mezcla	Inicio de la reticulación [°C]
MDI	4.750.000	15,000*	>4h	98,2
MDI-HDI (80 : 20)	257.000	2.350	134 min.	94,3
MDI-HDI (50 : 50)	46.800	1.650	62 min.	90,4
MDI-HDI (20 : 80)	sólido	227	>6h	107,6
MDI-HDI (5 : 95)	sólido	219	>6h	136,8
HDI	sólido	2.460	>4h	120,0
*Medición imprecisa, ya que el aducto tenía una viscosidad elevada que impedía una mezcla fácil				

De la tabla 5, así como de la figura 1, se desprende que a 60 °C los aductos que contienen entre 5% en peso y 50% en peso de MDI tienen una viscosidad menor que los aductos preparados con HDI puro o MDI puro. Estos aductos conservan una vida útil de al menos una hora y tienen una temperatura de reticulación baja que sigue siendo útil en la práctica.

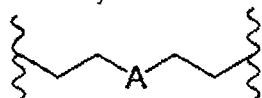
REIVINDICACIONES

1. Aducto de un compuesto de acuerdo con la fórmula (I) y de un compuesto que tiene al menos un grupo isocianato



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

R^5 se selecciona del grupo que consiste en propileno, butileno, pentileno y un radical de fórmula (II), preferentemente de butileno y el radical de fórmula (II);



10 en el que A en la fórmula (II) se selecciona del grupo que consiste en O, S y NR^3 , en el que R^3 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo e isobutilo; y
B se selecciona de manera independiente de A del grupo que consiste en OH, SH NHR^4 y NH_2 , en el que R^4 se selecciona del grupo que consiste en metilo, etilo y propilo, en el que el aducto está **caracterizado por que** ya no comprende ningún grupo isocianato reactivo libre.

2. El aducto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la fórmula (II) A es NR^3 y R^3 se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo e isobutilo.

20 3. El aducto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la fórmula (II) A es oxígeno.

4. El aducto de acuerdo con la reivindicación 1, en el que R^5 es butileno.

25 5. El aducto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el isocianato es un isocianato monomérico u oligomérico que tiene grupos isocianato enlazados alifática o cicloalifáticamente.

6. El aducto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende al menos un compuesto que tiene al menos un grupo isocianato unido alifáticamente y al menos otro compuesto que tiene al menos un grupo isocianato unido aromáticamente, en el que el primer compuesto constituye al menos el 50% en peso de todos los isocianatos utilizados para preparar el aducto y el segundo compuesto constituye del 5% en peso al 50% en peso de todos los isocianatos utilizados para preparar el aducto.

30 7. Uso de un aducto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 como un catalizador para la reticulación de al menos dos grupos isocianato seleccionados del grupo que consiste en grupos isocianato enlazados alifática, cicloalifática, aralifática y aromáticamente.

8. El uso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el uso da como resultado un polímero altamente reticulado.

9. Composición polimerizable que contiene
40 a) al menos un poliisocianato con grupos isocianato seleccionados del grupo que consiste en grupos isocianato enlazados alifática, cicloalifática, aralifática y aromáticamente; y
b) al menos un aducto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6;
en la que la relación molar entre grupos isocianato y grupos isocianato reactivos en la composición polimerizable es de al menos 2:1.

10. La composición polimerizable de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el componente poliisocianato de la composición polimerizable consiste en al menos 80% en peso de al menos un poliisocianato seleccionado del grupo que consiste en HDI monomérico, HDI oligomérico, PDI monomérico, PDI oligomérico, H12MDI monomérico, H12MDI oligomérico, IPDI monomérico e IPDI oligomérico.

11. Kit que contiene
a) al menos un poliisocianato con grupos isocianato seleccionados del grupo que consiste en grupos isocianato enlazados alifática, cicloalifática, aralifática y aromáticamente y
b) al menos un aducto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

12. El uso de la composición polimerizable de acuerdo con las reivindicaciones 9 o 10 o del kit de acuerdo con la reivindicación 11 para producir un polímero.
- 5 13. Procedimiento para producir un polímero que contiene las etapas de
a) mezclar al menos un poliisocianato que tiene grupos isocianato seleccionados del grupo que consiste en grupos isocianato enlazados alifática, cicloalifática, aralifática y aromáticamente con un aducto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6; y
b) curar la composición polimerizable obtenida en la etapa a) aumentando la temperatura hasta al menos 50°C,
10 en el que, al inicio de la etapa b), la relación entre los grupos isocianato y los grupos isocianato reactivos en la composición polimerizable es de al menos 2:1.
14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que transcurre un período de al menos 30 minutos entre el final de la etapa a) y el comienzo de la etapa b).
- 15 15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13 o 14, **caracterizado por que** la mezcla de reacción obtenida en la etapa de procedimiento a) se mezcla con un material de carga orgánico o inorgánico antes de la realización de la etapa de procedimiento b).
- 20 16. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizado por que** el material de carga orgánico o inorgánico consiste en fibras que tienen una longitud mínima de 50 m y el curado en la etapa b) del procedimiento se lleva a cabo en un molde calentado que imparte al haz de fibras humedecido con la mezcla de reacción un perfil y estabiliza este perfil mediante el curado de la mezcla de reacción.
- 25 17. Un polímero obtenible por el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13 o 14 o con un material composite obtenible por el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15 o 16.

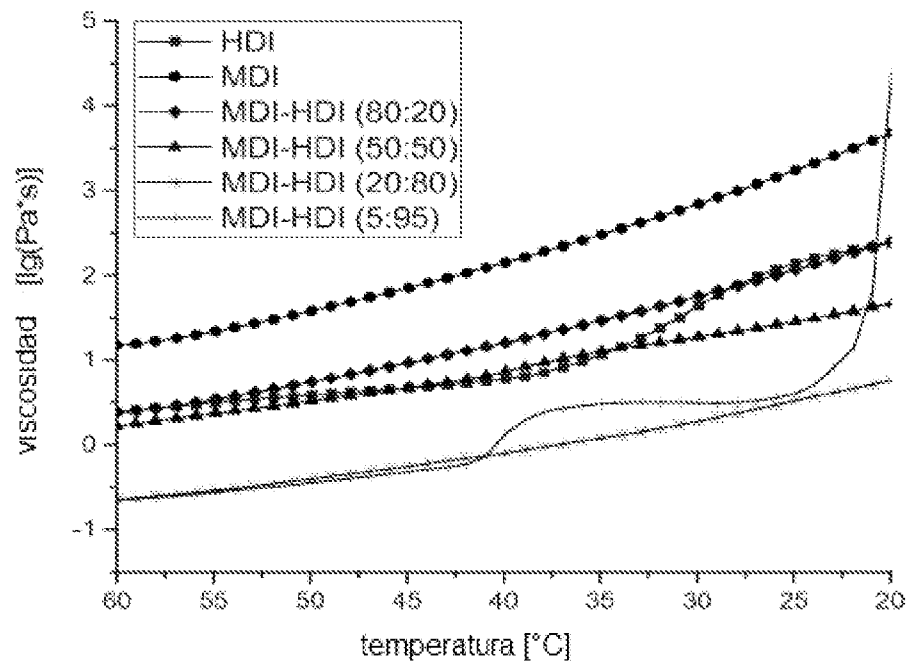


Figura 1