

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 017 283**

51 Int. Cl.:

C08G 18/76 (2006.01)
C07C 263/18 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01)
C08L 75/00 (2006.01)
C08L 75/14 (2006.01)
C08L 75/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2021 PCT/EP2021/086013**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2022 WO22136069**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2021 E 21836541 (9)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2025 EP 4267643**

54 Título: **Procedimiento para almacenar de forma estable una composición de isocianato**

30 Prioridad:

22.12.2020 CN 202011532719
01.02.2021 EP 21154532

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.05.2025

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LU, SICHANG;
SUN, GUOBIN;
LI, YI QING y
GU, YONGMING

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 3 017 283 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 almacenar de forma estable una composición de isocianato

5 **Campo técnico**

La presente invención se relaciona con un procedimiento para almacenar de forma estable una composición de isocianato, y a una composición de isocianato almacenada de forma estable.

10 **Antecedentes de la tecnología**

15 Hemos descubierto que en presencia de un iniciador de radicales libres, una composición de isocianato no se almacena de forma estable debido al aumento de la viscosidad. Todavía no se conoce en la técnica cómo hacer que la viscosidad de la composición de isocianato sea estable, de forma que las composiciones de isocianato correspondientes se almacenen de forma estable.

20 El documento CN101035825A desvela un procedimiento para fabricar la resina a base de poliisocianato/ácido polisilícico con una amplia variabilidad de procesabilidad y tiempos de curado haciendo reaccionar uno o más poliisocianatos con vidrio de agua, opcionalmente en presencia de uno o más aditivos y/o auxiliares para preparar convencionalmente la resina a base de poliisocianato/ácido polisilícico.

25 El documento CN102781989A desvela un procedimiento de asociación de un contaminante de hierro con una sustancia beta-dicarbonilo en una composición de isocianato que contiene un diisocianato de difenilmetano polimérico (PMDI). La asociación del contaminante de hierro con la sustancia beta-dicarbonilo minimiza el efecto catalítico del contaminante de hierro cuando la composición de isocianato se hace reaccionar con un polioli para formar un poliuretano.

30 A pesar de las divulgaciones anteriores, todavía hay una gran necesidad en el arte de un procedimiento de almacenamiento estable de una composición de isocianato.

Sumario de la invención

35 En un aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para almacenar de forma estable una composición de isocianato que comprende los siguientes componentes:

A1) uno o varios poliisocianatos;

A2) al menos un iniciador de radicales libres;

40 El procedimiento consiste en añadir A3) un compuesto de beta-dicarbonilo a la composición de isocianato.

45 Preferentemente, dicho poliisocianato se selecciona entre isocianatos aromáticos, preferentemente diisocianato de difenilmetano, diisocianato de tolueno, diisocianato de difenilmetano o una combinación de los mismos, particularmente preferentemente diisocianato de difenilmetano o (poli)diisocianato de difenilmetano.

Preferentemente, el contenido del iniciador de radicales libres A2) es del 0,1-5 % en peso, preferentemente del 0,2-4 % en peso, más preferentemente del 0,4-3 % en peso, basado en el 100 % en peso del peso total de la composición de isocianato.

50 Preferentemente, el contenido de dicho compuesto beta-dicarbonílico A3) es de 0,005-2 % en peso, preferentemente de 0,009-1,8 % en peso, más preferentemente de 0,012-1,8 % en peso, particularmente preferentemente de 0,012-0,048 % en peso, basado en 100 % en peso del peso total de la composición de isocianato.

55 Opcionalmente, el compuesto beta-dicarbonílico tiene una estructura en la que dos grupos carbonilo (C=O) están separados por un átomo de carbono, pueden ser los grupos carbonilo en las posiciones 1,3 de acuerdo con la nomenclatura IUPAC, o dos grupos carbonilo (C=O) en una molécula mayor no situada en las posiciones 1,3 de acuerdo con la nomenclatura IUPAC, pero aún separados por un átomo de carbono. El compuesto beta-dicarbonilo puede seleccionarse entre nonano-4,6-diona, hexano-2,4-diona, 5-metilhexano-2,4-diona, acetilacetona, 1-fenil-1,3-butanodiona, 3,3-dimetilpentano-2,4-diona o mezclas de ellos, preferentemente acetilacetona, hexano-2,4-diona o mezclas de ellos, más preferentemente acetilacetona.

60 Preferentemente, el iniciador de radicales libres A2) se selecciona entre peróxidos y/o compuestos azoicos.

65 Preferentemente, el peróxido se selecciona entre peróxidos de cetona, peróxidos de carbonato, peróxidos de acilo, peróxidos de éster, peróxido de hidrógeno, peróxidos de alquilo o cualquier combinación de los mismos.

Preferentemente, dicho compuesto azoico se selecciona entre azodiisobutironitrilo, azodiisoheptilonitrilo o cualquier combinación de los mismos.

5 Preferentemente, en comparación con la composición de isocianato que no contiene el compuesto de beta-dicarbonilo, la composición de isocianato que contiene el compuesto de beta-dicarbonilo tiene un tiempo de almacenamiento estable prolongado a 50°C de ≥ 7 días, preferentemente ≥ 10 días, más preferentemente ≥ 14 días.

10 En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de isocianato, que comprende:

A1) uno o varios poliisocianatos;

A2) al menos un iniciador de radicales libres;

15

A3) al menos un compuesto de beta-dicarbonilo.

Preferentemente, el contenido de dicho compuesto beta-dicarbonílico A3) es de 0,005-2 % en peso, preferentemente de 0,012-1,8 % en peso, más preferentemente de 0,012-0,048 % en peso, basado en 100 % en peso del peso total de la composición de isocianato.

20

Preferentemente, en comparación con la composición de isocianato que no contiene el compuesto de beta-dicarbonilo, la composición de isocianato que contiene el compuesto de beta-dicarbonilo tiene un tiempo de almacenamiento estable prolongado a 50°C de ≥ 7 días, preferentemente ≥ 10 días, más preferentemente ≥ 14 días.

25

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar una resina de poliuretano, haciendo reaccionar un sistema de reacción de poliuretano que comprende los siguientes componentes para obtener la resina de poliuretano:

30

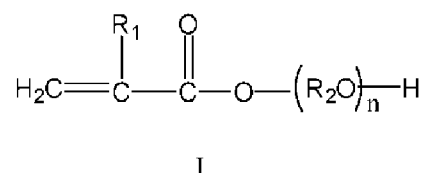
Componente A), que comprende: la mencionada composición de isocianato de la presente invención;

Componente B), que comprende:

35

B1) uno o más polioles orgánicos;

B2) uno o más compuestos que tengan la estructura de la fórmula (I)



40

en el que, R₁ se selecciona entre hidrógeno, metilo o etilo; R₂ se selecciona entre un grupo alquileo que tenga de 2 a 6 átomos de carbono, 2,2-bis(4-fenileno)-propano, 1,4-bis(metileno)-benceno, 1,3-bis(metileno)-benceno, 1,2-bis(metileno)-benceno; n es un número entero seleccionado entre 1-6;.

45 Preferentemente, dicho poliol orgánico B1) se selecciona entre los que tienen una funcionalidad de 1,7-6, preferentemente 1,9-4, más preferentemente 1,9-2,8 y un valor hidroxilo de 150-1100 mgKOH/g.

Preferentemente, el contenido de poliol(es) orgánico(s) B1) es de 21-60 % en peso, basado en 100 % en peso del peso total del sistema de reacción de poliuretano.

50

Preferentemente, el contenido de dicho B2) es de 4-33 % en peso, basado en 100 % en peso del peso total del sistema de reacción de poliuretano.

Preferentemente, el componente B2) se selecciona de: metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxibutilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo o una combinación de los mismos.

55

Preferentemente, el sistema de reacción de poliuretano tiene una vida útil a 35°C de > 60 minutos, preferentemente > 65 minutos, y más preferentemente > 70 minutos.

60

En un aspecto más lejano de la invención presente, allí está proporcionado una resina de poliuretano, que está obtenida por el procedimiento para preparar una resina de poliuretano de acuerdo con la invención presente.

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona un producto de poliuretano que comprende la resina de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizado en que el producto de poliuretano se selecciona entre bandejas portacables, marcos de puertas, ventanas y muros cortina, marcos de escaleras, postes o tubos de tiendas de campaña, escudos antideslumbrantes, suelos, varillas de bombeo, postes de telégrafo y crucetas, barandillas, rejillas, materiales arquitectónicos seccionales, materiales y láminas para contenedores seccionales, portabicycletas, cañas de pescar, núcleos de cables, núcleos de aisladores, carcasas de antenas, láminas continuas de una sola capa o intercaladas y carcasas de álabes, bandas, tapas de larguero, largueros principales, largueros auxiliares y raíces de álabes de ventiladores de turbinas.

Mezclar directamente el iniciador de radicales libres en el isocianato tiene un efecto adverso sobre el transporte y el almacenamiento a largo plazo de la mezcla de isocianato. Especialmente bajo la condición de luz solar directa a alta temperatura en verano, la temperatura interna de un vehículo de transporte tipo furgoneta común en un entorno sellado puede alcanzar los 50-60°C, por lo que la viscosidad del isocianato aumentará más rápidamente, y la calidad del producto de isocianato se verá influenciada. Durante algunos transportes marítimos largos, los barcos pueden viajar cerca del ecuador tropical durante varias semanas, y en estas condiciones de altas temperaturas durante tanto tiempo, es más difícil garantizar la calidad de la mezcla de isocianato a la que se añade el iniciador de radicales libres. Sorprendentemente, hemos descubierto que la adición de una cantidad adecuada de un compuesto de beta-dicarbonilo a la mezcla de isocianato es eficaz para prolongar el tiempo de almacenamiento sin tener que preocuparse por el problema de calidad durante el proceso de transporte, incluso en condiciones climáticas tropicales. El procedimiento de la presente invención realiza de forma sencilla, económica y eficiente el almacenamiento estable de la composición de isocianato, prolonga con éxito la vida útil del producto de isocianato, pudiendo así simplificar el proceso de producción de la resina de poliuretano, en particular el proceso de producción de la resina de poliuretano para producir el producto fabricado de gran tamaño, tal como las aspas de ventilador, y mejorar la tasa de producto acabado pertinente y la eficiencia de la producción.

Descripción detallada de la invención

Los siguientes términos utilizados en la presente invención tienen las siguientes explicaciones o interpretaciones.

Pbw, se relaciona con la fracción de masa de cada componente en el sistema de reacción;

% en peso, se relaciona con porcentaje en masa;

La funcionalidad se relaciona con el valor determinado de acuerdo con la fórmula convencional: funcionalidad = valor de hidroxilo * peso molecular/56100; en el que el peso molecular se determina por medio de cromatografía líquida de alta resolución GPC.

Índice de isocianato, se relaciona con el valor calculado mediante la siguiente fórmula:

El procedimiento para almacenar de forma estable la composición de isocianato proporcionada por la presente invención comprende los siguientes componentes:

A1) uno o varios poliisocianatos;

A2) al menos un iniciador de radicales libres;

el procedimiento consiste en añadir A3) un compuesto de beta-dicarbonilo a la composición de isocianato.

Además, como se ha descrito anteriormente, la presente invención también proporciona la composición de isocianato antes mencionada, el sistema de reacción de poliuretano, el procedimiento para preparar una resina de poliuretano.

Cualquier poliisocianato orgánico, incluidos los poliisocianatos aromáticos, alifáticos y alicíclicos y una combinación de los mismos, puede utilizarse en el procedimiento mencionado de la presente invención. El poliisocianato puede estar representado por una fórmula general $R(NCO)_n$, en la que R representa un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 2 a 18 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 15 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo aralifático que tiene de 8 a 15 átomos de carbono, y $n = 2-4$.

Los poliisocianatos utilizables comprenden, preferentemente, pero sin limitarse a ellos, el diisocianato de etileno, el 1,4-diisocianato de tetrametileno, el diisocianato de hexametileno (HDI), el 1,2-diisocianato de dodecileno, el ciclobutano-1,3-diisocianato, el ciclohexano-1,3-diisocianato, el ciclohexano-1,4-diisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianometilciclohexano, hexahidrodrotolueno-2,4-diisocianato, hexahidrofenil-1,3-diisocianato, hexahidrofenil-1,4-diisocianato, perhidro-difenilmetano-2,4-diisocianato, perhidro-difenilmetano-4,4-diisocianato,

fenileno-1,3-diisocianato, fenileno-1,4-diisocianato, estilbena-1,4-diisocianato, 3,3-dimetil-4,4-difenildisocianato, tolueno-2,4-diisocianato (TDI), tolueno-2,6-diisocianato (TDI), difenilmetano-2,4'-diisocianato (MDI), difenilmetano-2,2'-diisocianato (MDI), difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI), mezclas de diisocianato de difenilmetano y/u homólogos de diisocianato de difenilmetano con más anillos, poliisocianato de polifenilmetano (MDI polimérico), naftaleno-1,5-diisocianato (NDI), sus isómeros y cualquier mezcla de ellos y de sus isómeros.

Los poliisocianatos utilizables comprenden también los isocianatos obtenidos por modificación con una carbodiimida, un alofanato, y son preferentemente, pero no exclusivamente, el diisocianato de difenilmetano,

diisocianato de difenilmetano modificado con carbodiimida, sus isómeros y cualquier mezcla de ellos y de sus isómeros.

Cuando se utiliza en la presente invención, los poliisocianatos comprenden un dímero, trímero, tetrámero o pentámero de isocianato, o una combinación de los mismos.

En algunas realizaciones de la presente invención, el isocianato se selecciona entre isocianatos aromáticos, preferentemente diisocianato de difenilmetano, diisocianato de tolueno, diisocianato de difenilmetano o una combinación de los mismos, particularmente preferente diisocianato de difenilmetano o diisocianato de (poli)difenilmetano.

En una realización preferida de la presente invención, el componente poliisocianato se selecciona entre los MDI poliméricos.

El contenido de NCO del poliisocianato orgánico de la presente invención es del 20-33 % en peso, preferentemente del 25-32 % en peso. El contenido de NCO está determinado por GB/T12009.4-2016.

Los poliisocianatos orgánicos también pueden utilizarse en forma de prepolímeros de poliisocianato. Estos prepolímeros de poliisocianato pueden obtenerse haciendo reaccionar un exceso del poliisocianato orgánico antes mencionado con un compuesto que tenga al menos dos grupos isocianato reactivos a una temperatura de, por ejemplo, 30-100°C, preferentemente unos 80°C. El contenido en NCO del prepolímero de poliisocianato de la presente invención es del 20-33 % en peso. El contenido de NCO está determinado por GB/T12009.4-2016.

El iniciador de radicales libres se relaciona con un agente capaz de generar radicales libres en una reacción de radicales libres. También se conoce como iniciador de radicales libres. El proceso de generación de radicales libres se convierte en un inicio en cadena. El iniciador de radicales libres que puede utilizarse en la presente invención incluye, pero no se limita a, iniciadores de peróxido, iniciadores azoicos, iniciadores redox, y el peróxido

El iniciador se divide a su vez en iniciadores de peróxido orgánico e iniciadores de peróxido inorgánico.

El compuesto de peróxido orgánico tiene una fórmula general estructural de R-O-O-H o R-O-OR, en la que R es un grupo alquilo, un grupo acilo, un grupo éster carbonato. Comprende además: peróxidos de acilo, por ejemplo: peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo; hidroperóxidos, por ejemplo: hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de terc-butilo; peróxidos de dialquilo, por ejemplo: peróxido de di-terc-butilo, hidroperóxido de diisopropilbenceno; peróxidos de éster, peroxibenzoato de t-butilo, peroxipivalato de terc-butilo; peróxidos de cetona, por ejemplo: peróxido de metiletilcetona, peróxido de ciclohexanona; peróxidos de dicarbonato, por ejemplo: peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de dicitlohexilo. El azoiniciador puede seleccionarse entre azodiisobutironitrilo, azodiisohexilnitrilo o una combinación de los mismos.

El compuesto beta-dicarbonilo de la presente invención se relaciona con aquellos compuestos en los que los dos grupos carbonilo de la molécula están separados por un átomo de carbono saturado. Estos dos grupos carbonilo pueden ser grupos carbonilo de cetonas o aldehídos, o grupos carbonilo de ácidos carboxílicos o ésteres. Pueden ser los grupos carbonilo en las posiciones 1,3 de acuerdo con la nomenclatura de la IUPAC, o dos grupos carbonilo (C=O) en una molécula mayor no situada en las posiciones 1,3 de acuerdo con la nomenclatura de la IUPAC, pero aún separada por un átomo de carbono. En particular, los compuestos beta-dicarbonílicos pueden incluir beta-diketonas, tales como $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$; beta-cetoácidos y ésteres, tales como $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOCH}_3$; ácidos y ésteres de los mismos, por ejemplo $\text{C}_7\text{H}_5\text{OOCCH}_2\text{COOC}_7\text{H}_5$. También pueden seleccionarse entre nonano-4,6-diona, hexano-2,4-diona, 5-metilhexano-2,4-diona, acetilacetona, 1-fenil-1,3-butanediona, 3,3-dimetilpentano-2,4-diona o mezclas de los mismos, preferentemente acetilacetona, hexano-2,4-diona o mezclas de los mismos, más preferentemente acetilacetona.

Los compuestos beta-dicarbonílicos o beta-ceto-ésteres pueden prepararse mediante la reacción de condensación de Claisen de ésteres. Un éster (tal como el acetato de etilo) se condensa bajo la catálisis de una base fuerte (tal como el etóxido de sodio) y se acidifica para obtener un éster beta-ceto (acetoacetato de etilo). El compuesto de malonato puede obtenerse por reacción de la sal ácida alfa-halogenada con NaCN y posterior hidrólisis y acidificación.

La acetilacetona de la presente invención también se denomina 2,4-pentanediona. La acetilacetona puede prepararse acilando acetona con anhídrido acético en presencia de trifluoruro de boro, o condensando acetona con acetato de etilo.

5 El poliol de acuerdo con la presente invención puede ser un poliol poliéter, un poliol poliéster, un poliol policarbonato y/o una mezcla de los mismos.

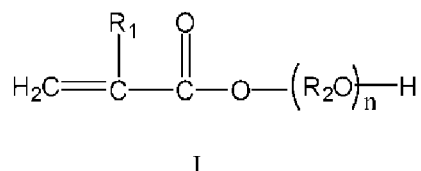
Ejemplos de polioles poliéter que pueden utilizarse en la presente invención son polioles poliéter iniciados con aminas aromáticas, preferentemente polioles poliéter basados en óxido de propileno iniciados con difenilmetano diamina.

Una parte de poliéter polioles útiles en la presente invención se seleccionan de glicerol, propilenglicol, sacarosa, poliéter polioles iniciados con sorbitol, más preferentemente una parte de poliéter polioles se seleccionan de sacarosa, y sorbitol iniciados, poliéter polioles basados en óxido de propileno.

Dicho poliol de poliéster se prepara haciendo reaccionar ácido dicarboxílico o anhídrido dicarboxílico con poliol. El ácido dicarboxílico es preferentemente, pero no se limita a, un ácido carboxílico alifático que tiene 2-12 átomos de carbono, por ejemplo, ácido succínico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecilcarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, o una mezcla de los mismos. El anhídrido dicarboxílico es preferentemente, pero no se limita a, anhídrido ftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido maleico o una mezcla de los mismos. El poliol es preferentemente, pero no exclusivamente, etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-metilpropanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 1,10-decanodiol, glicerol, trimetilolpropano, o una mezcla de los mismos. El poliéster poliol también comprende un poliéster poliol preparado a partir de lactona. El poliol de poliéster preparado a partir de lactona es preferentemente, pero no se limita a un poliol de poliéster preparado a partir de ϵ -caprolactona.

El poliol de policarbonato es preferentemente, pero no exclusivamente, diol de policarbonato. El diol de policarbonato puede prepararse haciendo reaccionar un diol con un carbonato dihidrocarbílico o diarílico o fosgeno. El diol es preferentemente, pero no limitado a, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, trioximetileno glicol, o una mezcla de los mismos. El dihidrocarbilo o diaril carbonato es preferentemente, pero no se limita a, carbonato de difenilo.

Opcionalmente, el sistema de reacción de poliuretano de la presente invención comprende además uno o más compuestos b2) que tienen la estructura de fórmula (I)



En la que R₁ se selecciona entre hidrógeno, metilo o etilo; R₂ se selecciona entre un grupo alquileo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono; n es un número entero seleccionado entre 1 y 6.

En una realización preferente de la presente invención, R₂ se selecciona del grupo que consiste en etileno, propileno, butileno, pentileno, 1-metil-1,2-etileno, 2-metil-1,2-etileno, 1-etil-1,2-etileno, 2-etil-1,2-etileno, 1-metil-1,3-propileno, 2-metil-1,3-propileno, 3-metil-1,3-propileno, 1-etil-1,3-propileno, 2-etil-1,3-propileno, 3-etil-1,3-propileno, 1-metil-1,4-butileno, 2-metil-1,4-butileno, 3-metil-1,4-butileno y 4-metil-1,4-butileno, 2,2-di(4-fenileno)-propano, 1,4-dimetilbenceno, 1,3-dimetilbenceno, 1,2-dimetilbenceno.

Preferentemente, el B1) se selecciona de un poliol orgánico, en el que el poliol orgánico tiene una funcionalidad de 1,7-6, preferentemente 1,9-4,5, y un valor de hidroxilo de 150-1100 mg KOH/g, preferentemente 150-550 mg KOH/g.

En una realización preferente de la presente invención, el componente B2) se selecciona de: metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxibutilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, o una combinación de los mismos.

El compuesto de fórmula (I) puede prepararse por procedimientos convencionales en la técnica, por ejemplo puede prepararse mediante la reacción de esterificación de anhídrido (met)acrílico o ácido (met)acrílico, compuestos de haluro de (met)acriloilo y HO-(R₂O)_nH. Los expertos en la materia están familiarizados con estos procedimientos de preparación y están disponibles en la literatura científica estándar.

5 En el procedimiento para preparar resina de poliuretano de la presente invención, en la polimerización por adición de grupos isocianato con grupos hidroxilo, el grupo isocianato puede ser los contenido en el poliisocianato orgánico (componente A), o un grupo isocianato contenido en el producto intermedio de la reacción del poliisocianato orgánico (componente A) con el poliol orgánico ((B1) o el componente (B2)); y los grupos hidroxilo pueden ser los contenidos en el poliol orgánico (componente (B1) o el componente (B2), o los contenidos en el producto intermedio de la reacción del poliisocianato orgánico (componente A) con el poliol orgánico (componente (B1) o el componente (B2).

10 La reacción de polimerización por radicales libres de la presente invención es una reacción de polimerización por adición de un enlace olefínico, en la que el enlace olefínico puede ser un enlace olefínico contenido en el componente B2) o un enlace olefínico contenido en el producto intermedio de la reacción del componente B2) y el poliisocianato orgánico.

15 En el procedimiento para preparar una resina de poliuretano de la presente invención, la reacción de polimerización por adición de poliuretano (es decir, una reacción de polimerización por adición del grupo isocianato y el grupo hidroxilo) se realiza simultáneamente con la reacción de polimerización por radicales libres. Como es sabido por los expertos en la materia, pueden seleccionarse condiciones de reacción adecuadas para permitir que la reacción de polimerización por adición de poliuretano y la reacción de polimerización por radicales libres se produzcan sucesivamente, pero la matriz de poliuretano preparada de este modo es estructuralmente diferente de la matriz de resina de poliuretano preparada permitiendo que la reacción de polimerización por adición de poliuretano y la reacción de polimerización por radicales libres se produzcan simultáneamente, de forma que los compuestos de poliuretano preparados son diferentes en cuanto a propiedades mecánicas y capacidad de fabricación.

25 Opcionalmente, el antes mencionado sistema de reacción de poliuretano puede comprender además auxiliares o aditivos, incluyendo pero no limitado a: un relleno, un agente de desmoldeo interno, un retardador de llama, un supresor de humo, un colorante, un pigmento, un agente antiestático, un antioxidante, un estabilizador UV, un diluyente, un antiespumante, un agente de acoplamiento, un agente humectante de superficie, un agente de nivelación, un agente de eliminación de agua, un catalizador, un tamiz molecular, un agente tixotrópico, un plastificante, un agente espumante estabilizador, un estabilizador de espuma, un agente homogeneizador de espuma, un inhibidor de reacción radical, o una combinación de los mismos, que opcionalmente pueden estar contenidos en el componente isocianato A) y/o el componente isocianato-reactivo B) de la presente invención. Estos componentes también pueden almacenarse por separado como un componente adicional, y cuando se utilizan para la preparación del compuesto de poliuretano, se mezclan primero con el componente isocianato A) y/o el componente B) de la presente invención antes de la preparación.

35 En algunas realizaciones de la presente invención, el relleno se selecciona de: hidróxido de aluminio, bentonita, cenizas volantes, wollastonita, polvo de perlita, microesfera hueca, carbonato de calcio, talco, polvo de mica, arcilla china, sílice pirógena, microesferas expandibles, diatomita, ceniza volcánica, sulfato de bario, sulfato de calcio, microesferas de vidrio, polvo de piedra, polvo de madera, virutas de madera, polvo de bambú, virutas de bambú, granos de arroz, virutas de paja, virutas de tallo de sorgo, polvo de grafito, polvo metálico, polvo reciclado de compuestos termoestables, gránulos o polvo de plástico, o una combinación de los mismos. Entre otras, las microesferas de vidrio pueden ser sólidas o huecas.

45 El agente de desmoldeo interno que puede utilizarse en la presente invención incluye cualquier agente de desmoldeo convencionalmente usado para producir un poliuretanos, y ejemplos del mismo incluyen un ácido carboxílico de cadena larga, especialmente un ácido graso tal como el ácido esteárico, una amina de un ácido carboxílico de cadena larga tal como la amida esteárica, un éster de ácido graso, una sal metálica de un ácido carboxílico de cadena larga, tal como el estearato de zinc, o un polisiloxano.

50 Entre los ejemplos de retardantes de llama que pueden utilizarse en la presente invención se incluyen fosfatos de triarilo, fosfatos de trialquilo, fosfatos de triarilo halogenado o fosfato de trialquilos, la melamina, la resina de melamina, la parafina halogenada, el fósforo rojo o una composición de los mismos.

55 Otros auxiliares que pueden utilizarse en la presente invención incluyen agentes eliminadores de agua tales como tamices moleculares; antiespumantes tales como polidimetilsiloxano; agentes de acoplamiento tales como mono(óxido de etileno) o trialcóxisilano funcionalizado con aminas orgánicas o combinaciones de los mismos. Los agentes de acoplamiento son particularmente preferentemente para aumentar la adhesión de la matriz de resina al material reforzado con fibras. A menudo se utiliza como agente tixotrópico un relleno de partículas finas, tales como arcilla y sílice pirógena.

60 Hemos encontrado sorprendentemente a través de experimentos repetidos que el procedimiento de la presente invención puede proporcionar de forma sencilla, económica y eficiente una composición de isocianato que puede almacenarse de forma estable, y prolongar eficazmente la vida útil de la composición de isocianato. Por lo tanto, no sólo se puede preparar la resina de poliuretano con excelente calidad, sino también simplificar el proceso y aumentar la tasa de producto acabado y la eficiencia de la producción.

Ejemplos

Origen de las materias primas:

5 Isocianato 44V20: NCO%=30,5-32,5%, rango de viscosidad: 160-240mPa-s@25°C, adquirido a Covestro (Shanghai) Investment Co;

Peroxibenzoato de terc-butilo: adquirido a Nouryon;

10 Compuesto de beta-dicarbonilo: adquirido a Shanghai Lingfeng Chemical Reagent Co., Ltd;

Determinador del tiempo de gelificación GTS-THP: adquirido a Shanghai sino-lab instrument Co., Ltd.

A continuación se explica cada uno de los procedimientos de ensayo de los Ejemplos:

15 Contenido de NCO, se relaciona con el contenido de los grupos NCO en el sistema, y se mide por GB/T12009.4-2016 a temperatura ambiente.

20 Vida útil, se relaciona con el tiempo desde que se agitan uniformemente los componentes del sistema de reacción hasta que la viscosidad alcanza 600 mPa-S. La vida útil de la presente invención se mide de la siguiente manera: los componentes del sistema de reacción de poliuretano se tratan termostáticamente a 35°C respectivamente, y a continuación se mezclan en la proporción requerida; la mezcla se agita durante 1 minuto hasta que la mezcla se mezcla uniformemente; bajo la temperatura que se mantiene a 35°C, la viscosidad de la mezcla se mide una vez cada 3 minutos con un viscosímetro, y se registra el tiempo necesario hasta que la viscosidad del sistema de
25 reacción alcanza 600 mPa-S, es decir, la vida útil. El viscosímetro es un producto de Brook-Field Corporation (modelo Pro+DV-II).

Prueba de viscosidad: la prueba se realiza a 25°C de acuerdo con la norma GB/T 12008.8-1992.

30 Tiempo de almacenamiento estable: se comprueba el contenido de NCO y la viscosidad de la composición de isocianato de acuerdo con los procedimientos anteriores (la muestra que se va a comprobar se comprueba a la temperatura correspondiente o después de enfriarla a la temperatura correspondiente), si el contenido de NCO y la viscosidad no cambian o cambian poco, se considera que la composición de isocianato está almacenada de forma estable, y se registra la duración, es decir, el tiempo de almacenamiento estable. Ningún cambio o poca
35 reducción en el contenido de NCO de acuerdo con la presente invención puede significar que el contenido de NCO se cambia/reduce en no más del 5%; y se puede calcular mediante la siguiente fórmula: el cambio/reducción en el contenido de NCO en porcentaje = (el contenido inicial de NCO - el contenido de NCO después de estar almacenado durante un período de tiempo)/el contenido inicial de NCO. Ningún o poco cambio/aumento en la viscosidad de acuerdo con la presente invención puede significar que la viscosidad se cambia/aumenta en no más
40 del 50%; y puede calcularse mediante la siguiente fórmula: el cambio/aumento en la viscosidad en porcentaje = (la viscosidad después de estar almacenada durante un periodo de tiempo - la viscosidad inicial)/la viscosidad inicial.

Ejemplo 1 Comparativo

45 Se añadieron 20 g (2 % en peso) de peroxibenzoato de t-butilo a 980 g de materia prima de isocianato 44V20, y la mezcla se agitó uniformemente para preparar una composición de isocianato que contenía un iniciador de radicales libres. La composición se introdujo en un horno a 50°C, y a intervalos establecidos (es decir, el tiempo de almacenamiento), se sacaron muestras y se controlaron los cambios del contenido de NCO y la viscosidad a lo
50 largo del tiempo. Los resultados de las pruebas se mostraron en la tabla 1.

Tabla 1: Resultados del ensayo del ejemplo comparativo 1

Tiempo de almacenamiento a 50°C (días)	0	7	21	28	35	42
Viscosidad a 25°C (mPa-s)	194	225	250	880	2200	8900
Contenido de NCO (%)	30,21	30,13	30,10	29,01	28,19	27,21

55 Como se desprende de los datos de la tabla 1, la viscosidad de las composiciones de isocianato aumentó significativamente con el tiempo, y ya era muy insatisfactoria con respecto a las normas de calidad tras cuatro semanas de almacenamiento a 50°C, y el contenido de NCO también disminuyó en consecuencia, resultando incapaces de un uso normal.

Ejemplo 1

60

5 Se añadieron 20 g (2 % en peso) de peroxibenzoato de t-butilo a 980 g de materia prima de isocianato 44V20, y la mezcla se agitó uniformemente para preparar una composición de isocianato que contenía un iniciador de radicales libres. Se añadieron 0,2 g (0,02 % en peso) de compuesto de beta-dicarbonilo a esta composición de isocianato, se agitó uniformemente la mezcla y se introdujo en un horno a 50°C, y a intervalos establecidos (es decir, tiempo de almacenamiento), se sacaron muestras y se controlaron los cambios del contenido de NCO y la viscosidad a lo largo del tiempo. Los resultados de las pruebas se mostraron en la tabla 2.

Tabla 2: resultados del ensayo del ejemplo 1

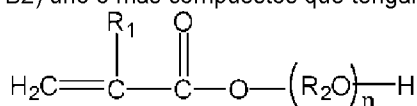
Tiempo de almacenamiento a 50°C (días)	0	7	21	28	35	42
Viscosidad a 25°C (mPa-s)	185	198	220	231	234	245
Contenido de NCO (%)	30,11	30,03	30,00	29,90	29,93	29,75

10 Como puede observarse en el Ejemplo Comparativo 1 y en el Ejemplo 1 anteriores, la estabilidad de almacenamiento y transporte de la composición de isocianato puede mejorarse considerablemente y la vida útil del producto de isocianato puede prolongarse eficazmente añadiendo una cantidad adecuada de compuesto de beta-dicarbonilo a la composición de isocianato.

15 Aunque la realización preferente de la presente invención ha sido revelado como encima, sin embargo no es pretendido para limitar la invención presente. Por lo tanto, el alcance de la protección de la presente invención estará sujeto al alcance de las reivindicaciones de la solicitud de patente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para almacenar de forma estable una composición de isocianato que comprende los siguientes componentes:
- 5 A1) uno o varios poliisocianatos;
A2) al menos un iniciador de radicales libres;
el procedimiento consiste en añadir A3) un compuesto de beta-dicarbonilo a la composición de isocianato.
- 10 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado en que** dicho poliisocianato se selecciona de isocianatos aromáticos, preferentemente diisocianato de difenilmetano, diisocianato de tolueno, diisocianato de difenilmetano o una combinación de los mismos, particularmente preferentemente diisocianato de difenilmetano o (poli)diisocianato de difenilmetano.
- 15 3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado en que** el contenido de dicho iniciador de radicales libres A2) es 0,1-5 % en peso, preferentemente 0,2-4 % en peso, más preferentemente 0,4-3 % en peso, basado en 100 % en peso del peso total de la composición de isocianato.
- 20 4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado en que** el contenido de dicho compuesto beta-dicarbonilo A3) es 0,005-2 % en peso, preferentemente 0,009-1,8 % en peso, más preferentemente 0,012-1,8 % en peso, particularmente preferentemente 0,012-0,048 % en peso, basado en 100 % en peso del peso total de la composición de isocianato.
- 25 5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado en que** el iniciador de radicales libres A2) se selecciona entre peróxidos y/o compuestos azoicos.
- 30 6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado en que** comparado con la composición de isocianato que no contiene el compuesto de beta-dicarbonilo, la composición de isocianato que contiene el compuesto de beta-dicarbonilo tiene un tiempo de almacenamiento estable prolongado a 50°C de ≥ 7 días, preferentemente ≥ 10 días, más preferentemente ≥ 14 días.
- 35 7. Una composición de isocianato que comprende:
A1) uno o varios poliisocianatos;
A2) al menos un iniciador de radicales libres;
A3) al menos un compuesto de beta-dicarbonilo.
- 40 8. La composición de isocianato de acuerdo con la reivindicación 7, **caracterizada en que** el iniciador de radicales libres A2) se selecciona entre peróxidos y/o compuestos azoicos.
- 45 9. La composición de isocianato de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, **caracterizada en que** el compuesto de beta-dicarbonilo puede seleccionarse de nonano-4,6-diona, hexano-2,4-diona, 5-metilhexano-2,4-diona, acetilacetona, 1-fenil-1,3-butanodiona, 3,3-dimetilpentano-2,4-diona o mezclas de los mismos, preferentemente acetilacetona, hexano-2,4-diona o mezclas de los mismos, más preferentemente acetilacetona.
- 50 10. La composición de isocianato de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, **caracterizada en que** el contenido de dicho compuesto beta-dicarbonilo A3) es 0,005-2 % en peso, preferentemente 0,012-1,8 % en peso, más preferentemente 0,012-0,048 % en peso, basado en 100 % en peso del peso total de la composición de isocianato.
- 55 11. La composición de isocianato de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, **caracterizada en que** comparada con la composición de isocianato que no contiene el compuesto de beta-dicarbonilo, la composición de isocianato que contiene el compuesto de beta-dicarbonilo tiene un tiempo de almacenamiento estable prolongado a 50°C de ≥ 7 días, preferentemente ≥ 10 días, más preferentemente ≥ 14 días.
12. Un procedimiento para preparar una resina de poliuretano, haciendo reaccionar un sistema de reacción de poliuretano que comprende los siguientes componentes para obtener la resina de poliuretano:
Componente A), que comprende:
La composición de isocianato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9;
Componente B), que comprende:
B1) uno o más polioles orgánicos;
B2) uno o más compuestos que tengan la estructura de la fórmula (I)



I

en el que, R₁ se selecciona entre hidrógeno, metilo o etilo; R₂ se selecciona entre un grupo alquileo que tenga de 2 a 6 átomos de carbono, 2,2-bis(4-fenileno)-propano, 1,4-bis(metileno)-benceno, 1,3-bis(metileno)-benceno, 1,2-bis(metileno)-benceno; n es un número entero seleccionado entre 1-6;.

- 5 13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado en que** el componente B2) se selecciona del grupo que consiste en: metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxibutilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, o una combinación de los mismos.
- 10 14. Una resina de poliuretano obtenida por el procedimiento para preparar una resina de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 12 o 13.
- 15 15. Un producto de poliuretano que comprende la resina de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado en que** el producto de poliuretano se selecciona entre bandejas portacables, marcos de puertas, ventanas y muros cortina, marcos de escaleras, postes o tubos de tiendas de campaña, escudos antideslumbrantes, suelos, varillas de bombeo, postes telegráficos y brazos transversales, barandillas, rejillas, materiales arquitectónicos seccionales, materiales y láminas para contenedores seccionales, portabicycletas, cañas de pescar, núcleos de cables, núcleos de aisladores, carcasas de antenas, láminas continuas de una sola capa o intercaladas y carcasas de álabes, almas, tapas de largueros, largueros principales, largueros auxiliares y raíces de álabes de ventiladores de turbinas.