



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 792**

51 Int. Cl.:
C08G 18/79 (2006.01)
C07C 267/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07846803 .0**
96 Fecha de presentación : **24.11.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2091993**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.08.2009**

54 Título: **Procedimiento de preparación de poliisocianato modificado.**

30 Prioridad: **07.12.2006 JP 2006-330240**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.09.2011

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Kamiyama, Nobuhiro;**
Fukuba, Tomoaki y
Mano, Takashi

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 364 792 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de poliisocianato modificado

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un poliisocianato modificado mediante la carbodiimidación de un poliisocianato orgánico en la presencia de un catalizador a base de fosfolina.

Antecedentes de la Invención

10 La conversión de los grupos isocianato de un poliisocianato orgánico para proporcionar grupos carbodiimida (de aquí en adelante denominados también "CD") hasta ahora se ha llevado a cabo mediante calentamiento del poliisocianato orgánico a una alta grupos carbodiimida. Para evitar la polimerización del poliisocianato orgánico a tal alta temperatura y para reducir la energía consumida en la carbodiimidación mencionada anteriormente, se propone el uso de un catalizador que permita la carbodiimidación a una temperatura relativamente baja. Particularmente, un catalizador a base de fosfolina, especialmente a catalizador a base de óxido de fosfina, es preferible, ya que tal catalizador muestra una mayor actividad catalítica incluso bajo una condición de temperatura suave e inicia y acelera la reacción de carbodiimidación, y este tema se divulga en la Patente de Estados Unidos N° 2853473, documento EP-A-515933 y la Patente de Estados Unidos N° 6120699.

15 Sin embargo, la reacción de carbodiimidación se sabe que está acompañada de la formación de dióxido de carbono. Para terminar la reacción de carbodiimidación, se necesita inactivar el catalizador a base de fosfolina, especialmente el catalizador a base de óxido de fosfina y retirarlo. Si tal inactivación y retirada no se llevan a cabo, la reacción de carbodiimidación continúa, y la formación de dióxido de carbono (de aquí en adelante denominada "liberación de un gas) también continúa. Esta tendencia también se encuentra durante el almacenamiento de un poliisocianato orgánico que se ha sometido a carbodiimidación, por ejemplo, cuando la inactivación o retirada del catalizador es insuficiente. En tal caso, un gas se libera vigorosamente particularmente a una alta temperatura. Como resultado, la presión interna de un recipiente (por ejemplo, un tanque, un bidón o un envase de petróleo) que recibe el poliisocianato orgánico carbodiimidado se incrementa para expandir el recipiente, o algunas veces revienta.

20 El documento EP-A-515933 y la Patente de Estados Unidos N° 6120699 divulgan el uso de, por ejemplo, un mayor equivalente molar de un ácido, un cloruro de ácido, cloroformiato, ácido sigilado o sulfonato de trimetilsililtrifluorometano como un terminador para la reacción de carbodiimidación en la presencia del catalizador a base de fosfolina o el catalizador a base de óxido de fosfina. Este procedimiento tiene un problema en el que se necesita la adición de una gran cantidad del terminador, ya que la adición de una pequeña cantidad del terminador es insuficiente en el efecto de terminar la reacción de carbodiimidación mediante la inactivación del catalizador. Sin embargo, la adición de una gran cantidad de, por ejemplo, un ácido sililado es indeseable, debido a que el isocianato resultante que tiene un grupo carbodiimida y / o un grupo uretonimina tiende a tener un número de color considerablemente grande, y debido a que un prepolímero obtenido de tal isocianato también está coloreado. De este modo, se limita el uso de tal prepolímero coloreado.

35 El documento JP-B-57-36906/1982 divulga un procedimiento para la obtención de un isocianato orgánico excelente en la estabilidad al calor mediante el uso de un adsorbente para adsorber un catalizador, inactivando y retirando por lo tanal catalizador. Esta publicación describe el uso de tierra silícea, carbono de adsorción y un óxido de metal como adsorbente, pero no describen los particulares de los adsorbentes respectivos. La tierra silícea, aunque se proporciona como un adsorbente preferible, tiene bajo contenido en anhídrido silícico que es excelente en el efecto de adsorción de in. Además, el adsorbente es probable que contenga una humedad relativamente grande, y por lo tanto, existe un problema posible en el control de la reacción entre un isocianato orgánico y la humedad de adsorbente. De este modo, el uso de tal adsorbente no es satisfactorio.

Literatura de Patente 1: Patente de Estados Unidos N° 2853473

Literatura de Patente 2: EP-A-515933

45 Literatura de Patente 3: Patente de Estados Unidos N° 6120699

Literatura de Patente 4: JP-A-51-122023/1976

Literatura de Patente 5: JP-B-57-36906/1982

50 En tal circunstancia, crece una demanda de un terminador capaz de inactivar un catalizador a base de fosfolina, especialmente un catalizador a base de óxido de fosfina, terminando una reacción de carbodiimidación y facilitando por lo tanto la retirada del catalizador, y disminuyendo además el número de color del poliisocianato resultante.

Divulgación de la invención**Problemas a resolver por la invención**

Un objeto de la presente invención es proporcionar un poliisocianato modificado por CD (carbodiimidación) que tiene un número de color más pequeño y estabilidad al calor excelente.

55 **Medios para resolver a los problemas**

Como resultado de la presente investigación intensiva de los inventores para resolver los problemas descritos anteriormente, los inventores han encontrado que se puede obtener un poliisocianato modificado por CD que tiene un número de color más pequeño y excelente estabilidad al calor, y han llevado a cabo la presente invención.

La presente invención proporciona un procedimiento para preparar un poliisocianato modificado por carbodiimidación un poliisocianato orgánico en la presencia de un catalizador a base de fosfolina, caracterizado porque partículas de dióxido de silicio que tienen un área de superficie específica de al menos 400 m²/g y una adsorción de aceite de al menos 180 ml/100 g se usan para adsorber y retirar el catalizador a base de fosfolina para por lo tanto

5

terminar la reacción de carbodiimidación.

La presente invención también proporciona un poliisocianato modificado obtenido por el procedimiento mencionado anteriormente.

La presente invención además proporciona una mezcla del poliisocianato modificado mencionado anteriormente con un poliisocianato orgánico no carbodiimidado, y un prepolímero que tiene un grupo isocianato terminal, obtenido a partir del poliisocianato modificado mencionado anteriormente o la mezcla mencionada anteriormente del poliisocianato modificado.

10

Efectos de la invención

El poliisocianato modificado por CD obtenido por la presente invención muestra un número de color más pequeño en la producción, y es excelente en estabilidad al calor y de este modo no libera gas a una temperatura de 45°C o menor que es una temperatura de almacenamiento general. Incluso si la temperatura de almacenamiento se incrementa hasta aproximadamente 80°C, este Poliisocianato modificado por CD no libera gas. También, un prepolímero que tiene un grupo isocianato terminal (de aquí en adelante denominado "un prepolímero que tiene un NCO terminal"), preparado mediante el uso de una mezcla del poliisocianato modificado por CD con un poliisocianato orgánico no carbodiimidado, no libera gas durante y después de su preparación, y también durante su almacenamiento, debido a la excelente estabilidad al calor.

15

20

Mejores modos de llevar a cabo la invención

De aquí en adelante, la presente invención se describirá en detalle.

En el procedimiento of la presente invención, la reacción de carbodiimidación (CD) se lleva a cabo en la presencia de al menos un catalizador a base de fosfolina.

25

El catalizador a base de fosfolina es preferiblemente un óxido de fosfolina. Ejemplos del catalizador a base de fosfolina incluyen 1-metilfosfolina-1-óxido y 1-fenil-3-metilfosfolina-1-óxido. Entre ellos, se prefiere 1-metilfosfolina-1-óxido.

La cantidad del catalizador a base de fosfolina a usar en la presente invención varía dependiendo de la calidad de un poliisocianato orgánico. De acuerdo con lo anterior, una cantidad requerida del catalizador a base de fosfolina se puede determinar por un ensayo preliminar simple. En la presente invención, la cantidad (en peso) del catalizador a base de fosfolina está preferiblemente entre 0,5 y 20 ppm, particularmente entre 1 y 10 ppm, en base al peso del poliisocianato orgánico.

30

La reacción de carbodiimidación se lleva a cabo dentro de un intervalo de temperatura de, en general, entre 50 y 150°C, deseablemente entre 70 y 90°C. Esta temperatura también se puede determinar mediante un ensayo preliminar simple. El tiempo de reacción de carbodiimidación, a saber, un intervalo de tiempo entre un momento en el que la reacción de carbodiimidación se inicia hasta el momento en el que se añade el adsorbente, está preferiblemente entre 1,0 y 20 horas, por ejemplo, entre 2,0 y 10 horas.

35

De manera deseable, la reacción de carbodiimidación se acaba cuando el grado de carbodiimidación ha alcanzado en general 3 a 50%, preferiblemente 5 a 30%. El grado de carbodiimidación se expresa por una relación de los grupos isocianato carbodiimidados al total de los grupos isocianato (de aquí en adelante denominados "grupos NCO") en el poliisocianato orgánico.

40

El grado de carbodiimidación se puede determinar midiendo el contenido de NCO mientras la reacción de carbodiimidación está siguiendo hacia adelante. El contenido de NCO en el poliisocianato modificado por CD se puede determinar fácilmente mediante un análisis de valoración o uno en línea apropiado conocido.

El grado de carbodiimidación también se puede determinar a partir de la cantidad de dióxido de carbono que se libera del poliisocianato orgánico mientras está procediendo la reacción de carbodiimidación. El volumen de dióxido de carbono se puede medir fácilmente, y el contenido de NCO se puede determinar fácilmente mediante una fórmula de conversión del volumen de dióxido de carbono.

45

En la presente invención, el catalizador a base de fosfolina se adsorbe por el adsorbente de manera que se inactive, y después se retire.

50

En la presente invención, se usan partículas de dióxido de silicio como adsorbente.

El área de superficie específico de las partículas de dióxido de silicio está preferiblemente entre 400 y 800 m²/g, particularmente entre 500 y 750 m²/g.

El área de superficie específico se puede medir de acuerdo con el procedimiento de ensayo de gel de sílice regulado en JIS K1150.

55

La absorción de aceite de las partículas de dióxido de silicio está preferiblemente entre 180 y 500 ml/100 g, particularmente entre 250 y 500 ml/100 g, más preferiblemente entre 350 y 450 ml/100 g.

La absorción de aceite se puede medir de acuerdo con el procedimiento de ensayo de pigmento regulado en JIS K5101.

El uso de partículas de dióxido de silicio que satisface tanto un área de superficie específico de entre 500 y 750 m²/g como una absorción de aceite de entre 350 y 450 ml/100 g es incluso más del catalizador a base , ya que tales partículas de dióxido de silicio proporcionan un mayor efecto para adsorber e inactivar el catalizador a base de fosfolinato por lo tanto terminan la reacción de carbodiimidización.

5 Es preferible menor contenido en humedad de las partículas de dióxido de silicio. Es preferible mayor pureza dióxido de silicio.

El contenido en humedad de las partículas de dióxido de silicio es preferiblemente 20 % en peso o menos, más preferiblemente 5 % en peso o menos, particularmente 3 % en peso o menos.

10 La pureza de dióxido de silicio de las partículas de dióxido de silicio es preferiblemente 80 % en peso o más, más preferiblemente 95 % en peso o más.

15 El tamaño promedio de partícula de las partículas de dióxido de silicio está preferiblemente entre 0,5 y 25,0 micrómetros, más preferiblemente entre 1,0 y 10,0 micrómetros, incluso más preferiblemente entre 4,0 y 5,5 micrómetros. Las partículas de dióxido de silicio que tiene un tamaño promedio de partícula entre 0,5 y 25,0 micrómetros se eliminan rápidamente del poliisocianato modificado por CD, y además puede suficientemente adsorber el catalizador a base de fosfolina en el poliisocianato modificado por CD para terminar suficientemente la reacción de carbodiimidización.

20 Las formas de las partículas de dióxido de silicio pueden ser esféricas o irregulares. Se prefieren las partículas de dióxido de silicio esféricas, ya que tales partículas son duras para ser molidas cuando se añaden a poliisocianato modificado y se agitan y se mezclan con ellas. Preferiblemente, las partículas de dióxido de silicio son porosas, debido a que las partículas de dióxido de silicio porosas pueden adsorber más catalizador a base de fosfolina que las partículas de dióxido de silicio no porosas. Las partículas de dióxido de silicio son preferiblemente sólidas mejor que huecas. Preferiblemente, las partículas de dióxido de silicio no son de sílice de pirólisis.

Ejemplos de partículas de dióxido de silicio comercialmente disponibles God Balls E-2C, B-6C, B-25C, AF-16C y SF-16C fabricadas por Suzuki Yushi Industrial Co., Ltd.

25 Las partículas de dióxido de silicio se usan en una cantidad de preferiblemente entre 2,5 y 2.000 partes en peso, particularmente entre 5 y 1.000 partes en peso, por 1 parte en peso del catalizador a base de fosfolina.

30 El uso de 2,5 a 2.000 partes en peso de las partículas de dióxido de silicio por 1 parte en peso del catalizador a base de fosfolina es suficiente para adsorber e inactivar el catalizador a base de fosfolina, y facilita la separación y retirada del poliisocianato modificado mediante decantación, filtración o separación centrífuga del catalizador y el material adsorbido del adsorbente.

La inactivación del catalizador por el uso del adsorbente en general se lleva a cabo mediante la adición de adsorbente a la mezcla de reacción y agitación de ellos durante 0,5 a 1 hora. Mientras esta inactivación se pueden llevar a cabo a una temperatura arbitraria entre temperatura ambiente y la temperatura de carbodiimidización, una temperatura de entre 40 y 80 °C se prefiere para la inactivación, en vista de la reducción de tiempo y rendimiento energético.

35 Las partículas de dióxido de silicio como se usan en la presente invención son excelentes en la capacidad de adsorción al catalizador. Por lo tanto, el uso de tales partículas de dióxido de silicio es eficaz para facilitar la separación y retirada de las partículas de dióxido de silicio que han adsorbido el catalizador mediante filtración, y para ahorrar en tiempo de adsorción cuando se compara con el procedimiento convencional por lo tanto para reducir la historia de calor. De acuerdo con lo anterior, pueden disminuir las etapas de producción, que conduce a un menor coste. Además, el número de color del poliisocianato modificado por CD resultante no se aumenta, cuando se compara con el de un poliisocianato modificado obtenido usando diversos ácidos o ácidos sililados como el terminador.

40 Por ejemplo, lo siguiente se usa como el poliisocianato orgánico a usar en la presente invención: esto es, diisocianatos aromáticos como diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno (TDI) y su mezcla, diisocianato de 4,4'-difenilmetano (4,4' MDI) y sus isómeros, es decir, diisocianato de 2,2'-difenilmetano (2,2' MDI) y diisocianato de 2,4'-difenilmetano (2,4' MDI), y sus mezclas.

Además, poliisocianato de polimetileno polifenilmetano (de aquí en adelante denominado "un MDI polimérico") que contiene un poliisocianato de tri- o mayor-funcional también se usa como el poliisocianato orgánico.

Es preferible un diisocianato aromático obtenido mezclando 4,4' MDI y sus isómeros en una relación arbitraria.

50 En el diisocianato aromático que comprende 4,4' MDI y sus isómeros, un ejemplo de la relación de los isómeros es como sigue : 0 a 100 % en peso (por ejemplo, 1 a 99 % en peso) de 4,4' MDI, 0 a 65 % en peso (por ejemplo, 0,1 a 50 % en peso) de 2,4' MDI, y 0 a 8 % en peso (por ejemplo, 0,1 a 5 % en peso) de 2,2' MDI, siempre que el total de los isómeros sea 100%.

Preferiblemente, el poliisocianato orgánico antes de la reacción de carbodiimidización tiene un contenido de NCO de 25,0 a 38,0 % en peso, particularmente 28,0 a 36,0 % en peso.

55 El poliisocianato modificado de la presente invención, obtenido mediante la conversión del grupo NCO del diisocianato aromático a un grupo CD, es un líquido de color pálido que muestra un número de color más pequeño a temperatura ambiente. Indicando el valor APHA el número de color es en general 40 o menos, por ejemplo, 20 o menos. Una mezcla del poliisocianato modificado con el MDI polimérico puede estar en la forma de un líquido a una temperatura de tan baja como, por ejemplo, 0 °C, dependiendo de la relación de mezcla del MDI polimérico. Cuando el poliisocianato modificado se mezcla con otro poliisocianato orgánico que no está carbodiimidizado, la mezcla resultante puede estar en la forma de un líquido incluso a una temperatura menor que 0 °C.

5 En general, en el poliisocianato modificado por CD, los grupos NCO que no se convierten en los grupos CD se pueden hacer reaccionar con los grupos CD a una temperatura normal (por ejemplo, 25° C) o menor después de la carbodiimidización, por lo tanto para formar grupos uretonimina (de aquí en adelante denominados "UI"). En esta reacción, todos los grupos CD no se convierten en grupos UI, y de este modo, algunos de ellos se deja que sean grupos CD. De este modo, el poliisocianato resultante contiene grupos CD y grupos UI.

En una mezcla del poliisocianato modificado por CD con un poliisocianato orgánico que no está carbodiimidizado, los grupos UI se forman fácilmente.

La relación de peso del poliisocianato modificado por CD al poliisocianato orgánico que no está carbodiimidizado está entre 1:99 y 99:1, preferiblemente entre 10:90 y 90:10.

10 Este poliisocianato que contiene grupos CD y grupos UI es adecuado para el uso en la fabricación de productos de resina de poliuretano, y es particularmente adecuado para uso en la fabricación de elastómeros de poliuretano y espumas de poliuretano de piel integral o sin espuma que no se requiere que tenga espuma a una baja densidad y que se usan para materiales de interior y exterior para componentes de automóviles, suelas de zapatos y muebles.

15 Cuando se forman los grupos UI en la condición en la que la inactivación del catalizador a base de fosfolina es insuficiente o cuando se quedan pequeñas cantidades del catalizador permanezcan debido a la eliminación por filtración insuficiente del catalizador, sigue adelante la reacción de carbodiimidización. Como resultado, un poliisocianato deseado que contiene grupos CD y los grupos UI no se pueden obtener, y también, se libera un gas para incrementar la presión interna del recipiente de almacenamiento. Este episodio también está provocado en la mezcla del poliisocianato modificado por CD con el poliisocianato orgánico que no está carbodiimidizado.

20 Además, también en la producción de un prepolímero que tiene un grupo NCO terminal, mediante la reacción del poliisocianato que contiene grupos CD y / o grupos UI con un poliol o similares en general se usan en poliuretano, la reacción de carbodiimidización está provocada actualmente debido a un incremento en la temperatura de reacción para obtener el prepolímero que tiene el grupo NCO terminal, si la inactivación del catalizador a base de fosfolina o su eliminación mediante filtración es insuficiente. Como resultado, un prepolímero terminado en un grupo NCO que tiene las propiedades deseadas no se pueden obtener, y también, se libera un gas para provocar peligrosamente un incremento anormal en la presión interna durante la reacción.

Además, durante el almacenamiento de tal prepolímero que tiene un grupo NCO terminal, se libera un gas con un incremento en la temperatura de almacenamiento, que conduce a un incremento en la presión interna del recipiente de almacenamiento.

30 Cuando los productos de resina de poliuretano tales como elastómeros de poliuretano y espumas de poliuretano de piel integral sin espuma o de alta densidad se fabrican a partir del poliisocianato que contiene grupos CD y / o grupos UI, o el prepolímero que tiene un grupo NCO terminal, preparado a partir del mismo poliisocianato, calor exotérmico que acompaña a la reacción para formar la resina de poliuretano provoca una liberación de gas para formar más espuma en la resina de poliuretano más que lo necesario, de manera que la resina de poliuretano resultante llega a tener menor densidad. De este modo, no se pueden obtener los productos de resina de poliuretano satisfactorios en comportamiento, etc.

35 Preferiblemente, el poliisocianato modificado por CD de la presente invención se prepara mediante la carbodiimidización del poliisocianato orgánico en la presencia de 0,5 a 20 ppm del catalizador a base de fosfolina basándose en el peso del poliisocianato orgánico, en la condición de partículas de dióxido de silicio especificadas que tienen un área de superficie específica de 400 a 800 m²/g y una absorción de aceite de 180 a 500 ml/100 g se usan en una cantidad de 2,5 a 2.000 partes en peso por parte en peso del catalizador a base de fosfolina de manera que adsorba e inactive el catalizador a base de fosfolina, y que el catalizador a base de fosfolina después se elimina mediante separación por filtración de las partículas para por lo tanto terminar la reacción de carbodiimidización.

45 De este modo el Poliisocianato modificado por CD obtenido tiene un número de color más pequeño y excelente estabilidad al calor, y por lo tanto es excelente en la estabilidad de almacenamiento.

50 También, cuando se forman los grupos UI en el poliisocianato modificado por CD a una temperatura normal (por ejemplo 25°C), se puede obtener un poliisocianato modificado que contiene grupos CD y / o grupos UI, adecuados para uso en la fabricación de un elastómero de poliuretano o una espuma de poliuretano integral de piel sin espuma o de alta densidad, ya que el poliisocianato modificado por CD es excelente en la estabilidad al calor y de este modo no está además carbodiimidizado.

Además, no se provoca cualquier liberación de gas atribuida al procesamiento de la carbodiimidización. Incluso además, el prepolímero que tiene un grupo NCO terminal, obtenida a partir del poliisocianato que contiene grupos CD y / o grupos UI, es también excelente en no solamente estabilidad al calor durante su preparación pero también estabilidad a almacenamiento después de su preparación, y además tiene un número de color más pequeño.

55 La presente invención se describirá en más detalle mediante los siguientes Ejemplos, en los que "parte" y "%" significa "parte en peso" y "% en peso", salvo que se especifique de otra manera.

El número de color del poliisocianato modificado por CD, el grado de dureza en la filtración del adsorbente que contiene el catalizador absorbido, y la estabilidad al calor (o estabilidad a almacenamiento) del poliisocianato modificado por CD se evaluaron como sigue.

60 (1) Número de color

Cuando el valor APHA (especificado por el procedimiento de ensayo de número de color de acuerdo con JIS K4101-1993) es 40 o menos, el número de color correspondiente es pequeño y satisfactorio.

(2) Grado de dureza en la filtración del adsorbente que contiene el catalizador adsorbido y similares

El grado de dureza en la filtración se determina a base del tiempo gastado para la filtración de 1 kg del poliisocianato modificado por CD, usando un papel de filtro que tiene un tamaño de partícula atrapada de 3 micrones. Cuando este tiempo es 60 minutos o más, la filtración del adsorbente se evalúa para que sea duro.

5 (3) Estabilidad al calor (o estabilidad a almacenamiento)

El poliisocianato modificado por CD (400 g) se cargó en un bidón de petróleo de 500 ml y se deja en reposo a 45°C durante 24 horas. Después de esto, la estabilidad al calor del poliisocianato modificado por CD se evalúa basándose en el nivel de expansión del bidón de petróleo (niveles 0 a 6):

Nivel 0 (bueno): No se observó expansión en el bidón.

10 Nivel 1 (bueno): Se observó una ligera expansión en la pared lateral del bidón, y ligera resistencia a la depresión se sintió cuando el bidón se apretó con la mano.

Nivel 2 (ligeramente malo): Se observó una expansión en la pared lateral del bidón, y resistencia a la depresión se sintió cuando el bidón se apretó con la mano.

15 Nivel 3 (malo): Se observó una gran expansión en la pared lateral del bidón, y el bidón no tuvo depresión cuando el bidón se apretó con la mano.

Nivel 4 (malo): Se observó una gran expansión en la pared lateral del bidón, y se observó expansión también en una mitad de la placa superior del bidón.

Nivel 5 (malo): Se observó una gran expansión en la pared lateral del bidón, y se observó expansión también en un total de la placa superior del bidón.

20 Nivel 6 (malo): La forma original del bidón no se dejó que permaneciera.

Ejemplo 1Producción de Poliisocianato que contiene Grupo CD y / o Grupo IU

25 (1) A 1.000 partes de 4,4'-MDI (que tiene un contenido en NCO de 33,6%), se añadieron 3,5 ppm de 1-metilfosfolina-1-óxido (a 30% de solución de tolueno, una cantidad de catalizador eficaz de 1,05 ppm) como un catalizador para una reacción de carbodiimidización, y la mezcla resultante se calentó a 80°C durante aproximadamente 6 horas para la reacción de carbodiimidización. Después el Poliisocianato modificado por CD resultante se enfrió hasta 60°C, la concentración de grupos isocianato (contenido en NCO) era 29,6% (El grado de carbodiimidización era 11 %).

30 (2) Al poliisocianato modificado por CD obtenido en la etapa (1) se añadieron inmediatamente 0,05% de partículas de dióxido de silicio (que tiene una pureza de 85%, un área de superficie específico de 650 m²/g, una absorción de aceite de 350 ml/100 g y un diámetro de partícula promedio de 4,5 micrómetros) como adsorbente, que era 476 veces la cantidad de 1-metilfosfolina-1-óxido, y el contenido de NCO se midió cada intervalos de aproximadamente 30 minutos bajo agitación. El contenido de NCO se encontró que era 29,6% después de que haya pasado una hora, y de este modo, se observó poco cambio en el contenido de NCO. Después de esto, se continuó la agitación durante
35 aproximadamente 4 horas, y se comprobó el contenido de NCO. El contenido de NCO era 29,4%, y se encontró que estaba reducido de manera fuerte.

40 (3) Las partículas de dióxido de silicio que tienen el catalizador adsorbido añadidas en la etapa (2) se filtraron a través de un filtro de papel que tiene un diámetro de partícula atrapada eficaz de 3 micrómetros. La filtración se llevó a cabo suavemente en 50 minutos sin nada de obstrucción. El poliisocianato modificado por CD tenía un número de color tan pequeño como 30 APHA, y era un líquido transparente e incoloro que tiene un contenido en NCO de 29,4%. La viscosidad del líquido a 25°C era 37 mPa.

45 (4) Para examinar además la estabilidad al calor (o la estabilidad a almacenamiento), 400 g del poliisocianato modificado por CD obtenido en la etapa (3) se cargó en un bidón de petróleo de 500 ml, de la que la atmósfera interna se desplazó con un gas nitrógeno y después se selló. Después, el poliisocianato modificado por CD en el bidón se dejó en reposo a 45°C durante 24 horas (formando grupos UI). La expansión del bidón de petróleo estaba en el nivel 1, a partir del cual se evaluó que un gas se liberó de manera fuerte.

Ejemplo 2Producción de Poliisocianato modificado que contiene grupo CD y / o Grupo UI

50 (1) Ejemplo 1 se repitió, excepto que el tiempo de calentamiento se cambió hasta aproximadamente 5,1 horas. El contenido de NCO del poliisocianato modificado por CD, encontrado después del enfriamiento a 60°C, era 29,6% (el grado de carbodiimidización era 11 %).

55 (2) Al poliisocianato modificado por CD obtenido en la etapa (1) se añadieron inmediatamente 0,01% de partículas de dióxido de silicio (que tienen una pureza de 85%, un área de superficie específico 650 m²/g, una absorción de aceite de 350 ml/100 g y un diámetro de partícula promedio de 4,5 micrómetros) como adsorbente, que era 95 veces como la cantidad de 1-metilfosfolina-1-óxido como catalizador. El contenido de NCO del poliisocianato modificado por CD se midió a cada intervalo de aproximadamente 30 minutos bajo agitación. El contenido de NCO llegó a ser constante a 29,4% después que haya pasado una hora, y se observó poca disminución en el contenido de NCO. Después de esto,

se continuó la agitación durante aproximadamente 4 horas para confirmación, y se examinó el contenido de NCO. Como resultado, se encontró que el contenido de NCO era 29,1 %, y se redujo fuertemente.

(3) Las partículas de dióxido de silicio que han adsorbido el catalizador añadido en la etapa (2) se filtraron a través de un papel de filtro que tiene un diámetro de partícula atrapada eficaz de 3 micrómetros. La filtración se realizó suavemente en un tiempo tan corto como 9 minutos sin atasco. Este Poliisocianato modificado por CD tenía un número de color tan pequeño como 30 APHA, y era un líquido transparente e incoloro que tiene un contenido en NCO de 29,0%. La viscosidad del poliisocianato modificado por CD a 25°C era 47 mPa.

(4) Para examinar además la estabilidad al calor (o la estabilidad a almacenamiento), 400 g del poliisocianato modificado por CD obtenido en la etapa (3) se cargó en un bidón de petróleo de 500 ml, del que la atmósfera interna se desplazó con gas nitrógeno y después se selló. El poliisocianato modificado por CD en el bidón se dejó en reposo a 45°C durante 24 horas (formando grupos UI). La expansión del bidón estaba al nivel 1, a partir del cual se encontró que se liberaba fuertemente gas.

Ejemplo comparativo 1

Producción of Poliisocianato Containing CD Grupo y / o UI Grupo

(1) Se llevó a cabo una reacción de carbodiimidización en la presencia de 3,0 ppm de 1-metilfosfolina-1-óxido (una solución de tolueno al 30%, una cantidad de catalizador eficaz eficaz de 0,9 ppm) como un catalizador, mediante calentamiento a una temperatura de 83°C durante aproximadamente 7,6 horas. El contenido de NCO del poliisocianato modificado por CD encontrado después de enfriar hasta 60°C era 29.5% (el grado de carbodiimidización era 11%).

(2) Al poliisocianato modificado por CD obtenido en la etapa (1) se añadieron inmediatamente 10 ppm de sulfonato de trimetilsililtrifluorometano (TMST) como un terminador para la reacción de carbodiimidización, que era 11 veces como la cantidad de 1-metilfosfolina-1-óxido. El contenido de NCO del poliisocianato modificado por CD se midió en cada intervalo de aproximadamente 30 minutos bajo agitación. El contenido de NCO llegó a ser 29,3% después de que haya pasado una hora, y entonces se examinó el contenido de NCO después que hayan pasado 4 horas. El contenido de NCO se encontró que además se redujo hasta 28,9%, y después de esto, el contenido de NCO llegó a ser constante a 28,9%. El poliisocianato modificado por CD tenía un número de color tan grande como 80 APHA, y de este modo, estaba coloreado. La viscosidad del poliisocianato modificado por CD a 25°C era 47 mPa.

(3) Para examinar la estabilidad al calor (o la estabilidad a almacenamiento), 400 g del poliisocianato modificado por CD obtenido en la etapa (2) se cargó en un bidón de petróleo de 500 ml, del que la atmósfera interna se desplazó con gas nitrógeno y después se selló. El poliisocianato modificado por CD en el bidón se dejó en reposo a 45°C durante 24 horas (formando grupos UI). La expansión del bidón estaba al nivel 2, a partir del cual se evaluó que se liberaba un gas.

Ejemplo comparativo 2

Producción de Poliisocianato que contiene el grupo CD y / o grupo UI

(1) una reacción de carbodiimidización se llevó a cabo en la presencia de 3,6 ppm de 1-metilfosfolina-1-óxido como catalizador (una 30% solución de tolueno, una cantidad de catalizador eficaz eficaz de 1,08 ppm) me diante calentamiento a una temperatura de 78°C durante aproximadamente 7,5 horas. El contenido de NCO del poliisocianato modificado por CD encontrado después de enfriar hasta 60°C era 29.6% (el grado de carbodiimidización era 11 %).

(2) Al poliisocianato modificado por CD obtenido en la etapa (1) se añadieron inmediatamente 0,05% de óxido de aluminio como un terminador para la reacción de carbodiimidización, que era 463 veces la cantidad of 1-metilfosfolina-1-óxido. El contenido de NCO del poliisocianato modificado por CD se midió a cada intervalo de aproximadamente 30 minutos bajo agitación. El contenido de NCO se encontró que era 29,4% después que haya pasado una hora, y entonces, el contenido de NCO se examinó después de que hayan pasado 4 horas. El contenido de NCO se encontró que estaba por debajo de 29,0%.

(3) The óxido de aluminio que ha adsorbido el catalizador añadido en la etapa (2) se filtró a a través de un filtro de papel que tiene un diámetro de partícula atrapada eficaz de 3 micrones. La filtración se llevó a cabo suavemente en un tiempo tan corto como 5 minutos sin obturación. Este Poliisocianato modificado por CD tenía un número de color tan pequeño como 30 APHA, y su viscosidad a 25°C era 47 mPa. El contenido final en NCO se redujo hasta 28,7%.

(4) Para examinar la estabilidad al calor (o la estabilidad a almacenamiento), 400 g del poliisocianato modificado por CD obtenido en la etapa (3) se cargó en un bidón de petróleo de 500 ml, del que la atmósfera interna se desplazó con gas nitrógeno y después se selló. El poliisocianato modificado por CD se dejó en reposo a 45°C durante 24 horas (formando grupos UI). La expansión del bidón estaba al nivel 3, a partir del cual se evaluó que se liberaba un gas.

Ejemplo comparativo 3

Producción de Poliisocianato que contiene grupo CD y / o grupo UI

(1) Se repitió el ejemplo 1, excepto que el tiempo de calentamiento se cambió hasta aproximadamente 6,5 horas. El contenido de NCO del poliisocianato modificado por CD encontrado después de enfriar hasta 60°C era 29,9% (el grado de carbodiimidización era 11 %).

(2) El contenido de NCO del poliisocianato modificado por CD se midió a cada intervalo de aproximadamente 30 minutos bajo agitación, sin usar ningún terminador para inactivar el catalizador. El contenido de NCO se encontró que era 29,5% después que haya pasado una hora, y el contenido de NCO se examinó después de que hubieran pasado 4 horas. El contenido de NCO se encontró que estaba por debajo de 28,7%, y después de esto, el contenido de NCO se

redujo además hasta 28,5%

5 (3) Para examinar la estabilidad al calor (o la estabilidad a almacenamiento), 400 g del poliisocianato modificado por CD obtenido en la etapa (2) se cargó en un bidón de petróleo de 500 ml, del que la atmósfera interna se desplazó con gas nitrógeno y después se selló. El poliisocianato modificado por CD en el bidón se dejó en reposo a 45 °C durante 24 horas (formando grupos UI). La expansión del bidón estaba al nivel 4, a partir del cual se evaluó que se liberó un gas en gran cantidad.

Ejemplo comparativo 4

10 (1) una reacción de carbodiimidización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la temperatura de calentamiento se cambió a 83 °C, y el tiempo de calentamientos, a aproximadamente 7,3 horas. El contenido de NCO del poliisocianato modificado por CD encontrado después de enfriar hasta 60 °C era 29,3% (el grado de carbodiimidización era 11%).

15 (2) Al poliisocianato modificado por CD obtenido en la etapa (1) se añadieron inmediatamente 0,01 % de partículas de dióxido de silicio (que tiene un área de superficie específica de 300 m²/g, una absorción de aceite de 105 ml/100 g y un diámetro de partícula promedio de 4,0 micrómetros) como adsorbente que era 95 veces la cantidad de 1-metilfosfolina-1-óxido como catalizador. El contenido de NCO del poliisocianato modificado por CD se midió a cada intervalo de aproximadamente 30 minutos bajo agitación. El contenido de NCO se encontró que era 29,1 % después que haya pasado una hora, y el contenido de NCO se redujo hasta 28,5% después que hubieran pasado 4 horas.

20 (3) Las partículas de dióxido de silicio que ha adsorbido el catalizador añadido en la etapa (2) se filtraron a través papel de filtro de un diámetro de partícula atrapada eficaz de 3 micrómetros. La filtración se llevó a cabo suavemente en tan corto tiempo como 3 minutos sin ninguna obstrucción. El poliisocianato modificado por CD tenía un número de color tan pequeño como 30 APHA, y su viscosidad a 25 °C era 81 mPa, y el contenido final en NCO se redujo hasta 27,7%.

25 (4) Para examinar la estabilidad al calor (o la estabilidad a almacenamiento), 400 g del poliisocianato modificado por CD obtenido en la etapa (3) se cargó en un bidón de petróleo de 500 ml, del que la atmósfera interna se desplazó con gas nitrógeno y después se selló. El poliisocianato modificado por CD en el bidón se dejó en reposo a 45 °C durante 24 horas (formando grupos UI). La expansión del bidón estaba al nivel 3, a partir del cual se evaluó que se liberaba un gas.

Ejemplo comparativo 5

30 (1) una reacción de carbodiimidización se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la temperatura de calentamiento se cambió a 83 °C, y el tiempo de calentamientos, a aproximadamente 6,3 horas. El contenido de NCO del poliisocianato modificado por CD encontrado después de enfriar hasta 60 °C era 29,5% (el grado de carbodiimidización era 11 %).

35 (2) Al poliisocianato modificado por CD obtenido en la etapa (1) se añadieron inmediatamente 0,01 % de partículas de dióxido de silicio (que tienen un área de superficie específica de 350 m²/g, una absorción de aceite de 160 ml/100 g y un diámetro de partícula promedio de 0,9 micrómetros) como adsorbente, que era 95 veces la cantidad de 1-metilfosfolina-1-óxido como catalizador. El contenido de NCO del poliisocianato modificado por CD se midió a cada intervalo de aproximadamente 30 minutos bajo agitación. El contenido de NCO era 29,3% después que haya pasado una hora, and el contenido de NCO se redujo hasta 28.8% después que hubieran pasado 4 horas.

40 (3) Las partículas de dióxido de silicio que ha adsorbido el catalizador añadido en la etapa (2) se filtraron a través de un papel de que tenía un diámetro de partícula atrapada eficaz de 3 micrómetros. El contenido de NCO encontrado después de la filtración era 28,7%; el número de color del poliisocianato modificado por CD era tan pequeño como 30 APHA; y su viscosidad a 25 °C era 81 mPa. Sin embargo, la filtración no se llevó a cabo suavemente, ya que el tiempo de filtración fue tan largo como 96 minutos.

45 (4) Para examinar la estabilidad al calor (o la estabilidad a almacenamiento), 400 g del poliisocianato modificado por CD obtenido en la etapa (3) se cargó en un bidón de petróleo de 500 ml, del que la atmósfera interna se desplazó con gas nitrógeno y después se selló. El poliisocianato modificado por CD en el bidón se dejó en reposo a 45 °C durante 24 horas (formando grupos UI). La expansión del bidón estaba al nivel 2, a partir del cual se evaluó que se liberaba un gas.

Tabla 1

	Ej. 1	Ej.2	Ej. C 1	.Ej. C.2	.Ej. C 3	.Ej. C 4	.Ej. C5
(1) 4,4'MDI (partes)	1.000	←	←	←	←	←	←
1-Metilfosfolina-1-óxido (ppm) (una solución de tolueno al 30%)	3,5	←	3,0	3,6	3,5	←	←
Contenido en NCO (%)	29,6	29,6	29,5	29,6	29,9	29,3	29,5

ES 364 792 T3

(CONT)							
(2) Partículas de dióxido de silicio (%)	0,05	0,01				0,01	0,01
(para reunir 1-metil-fosfolina-1-óxido)	(476)	(95)				(95)	(95)
Área de superficie específica (m ² /g)	650	650				300	300
Absorción de aceite (ml/100g)	350	350				105	160
TMST (ppm)			10				
Oxido de aluminio (%)				0,05			
Contenido de NCO (%) a 1 hora después de la adición de absorbente o terminador	29,6	29,4	29,3	29,4	29,5	29,1	29,3
Contenido en NCO terminador (%) 4 horas después de la adición	29,4	29,1	28,9	29,0	28,7	28,5	28,8
Filtración (minutos) dureza en la filtración	50 fácil	9 fácil	No necesario	5 fácil	No necesario	3 fácil	96 difícil
Contenido de NCO (%) después de la filtración y 4 horas o más de después de la filtración	29,4	29,0	28,9	28,7	28,5	27,7	28,7
Viscosidad (mPa/25°C)	37/30	47/30	47/80	42/30	52/30	81/30	63/30
Número de color (APHA)							
(3) Estabilidad de almacenamiento (45°C X 24 horas) Expansión de bidón de petróleo de 500 ml (niveles 0 a 6)	1	1	2	3	4	3	2

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para preparar un poliisocianato modificado llevando a cabo una reacción de carbodiimidización de un poliisocianato orgánico en la presencia de un catalizador a base de fosfolina, **caracterizado porque se usan** partículas de dióxido de silicio que tienen un área de superficie específico (JIS K1150) de al menos 400 m²/g y una absorción de aceite (JIS K5101) de al menos 180 ml/100 g para adsorber y eliminar el catalizador a base de fosfolina, terminando por lo tanto la reacción de carbodiimidización.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador a base de fosfolina se usa en una cantidad de 0,5 a 20 ppm en base al peso de poliisocianato orgánico.
- 10 3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el que las partículas de dióxido de silicio se usan en una cantidad de 2,5 a 2.000 partes en peso por 1 parte en peso del catalizador a base de fosfolina.
4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que las partículas de dióxido de silicio tienen un área de superficie específica de 400 to 800 m²/g y una absorción de aceite de 180 a 500 ml/100 g.
5. Un poliisocianato modificado obtenido mediante el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 15 6. Una mezcla de poliisocianato modificado que comprende el poliisocianato modificado de acuerdo con la reivindicación 5 y un poliisocianato orgánico que no está carbodiimidizado.
7. Un prepolímero que tiene a grupo isocianato terminal , obtenido a partir de poliisocianato modificado de acuerdo con la reivindicación 5 o la mezcla de poliisocianato modificado de acuerdo con la reivindicación 6.

20