



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 096**

51 Int. Cl.:
C08G 18/44 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08011759 .1**
96 Fecha de presentación : **28.06.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2014693**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.01.2009**

54 Título: **Elastómeros de poliuretano y poliuretano-urea basados en poliolcarbonatos.**

30 Prioridad: **11.07.2007 DE 10 2007 032 343**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.09.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.09.2011

73 Titular/es: **BAYER MATERIALSCIENCE AG.**
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Nefzger, Hartmut;**
Barnes, James-Michael;
Schmidt, Manfred y
Krause, Jens

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 365 096 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

Elastómeros de poliuretano y poliuretano-urea basados en poliolicarbonatos

5 La presente invención se refiere a elastómeros de poliuretano (PUR) y de poliuretano-urea de alta calidad que presentan combinaciones únicas de comportamiento durante el procesamiento, estabilidad a la oxidación, propiedades mecánicas y mecánico-dinámicas en aplicaciones especialmente exigentes y que se basan en poliolicarbonatos.

Los elastómeros de poliuretano se comercializaron por primera vez hace más de 60 años basados en 1,5-naftalendiisocianato (NDI; por ejemplo, Desmodur[®] 15 de Bayer MaterialScience AG), un polioliéster de cadena larga y un alcanodiol de cadena corta bajo el nombre comercial Vulkollan[®] de Bayer MaterialScience AG.

10 Además de polioliésteres, como polioles de cadena larga también se usan polioliésteres, poliolicarbonatos y polioliéster-ésteres. La elección del polioli de cadena larga depende principalmente de los requisitos de la aplicación respectiva. En este contexto también se habla de "propiedades hechas a medida". Así, por ejemplo, se usan polioliésteres si tienen prioridad la estabilidad a la hidrólisis y las propiedades a bajas temperaturas. Para polioliésteres resultan ventajas en comparación con polioliésteres en lo referente a las propiedades mecánicas y la estabilidad a UV. Sin embargo, es desventajoso, por ejemplo, la baja resistencia a microbios. Los poliolicarbonatos combinan de cierto modo las ventajas de los polioliésteres y los polioliésteres, pero en comparación con éstos son relativamente caros.

Las ventajas de los poliolicarbonatos consisten especialmente en su estabilidad al UV, estabilidad a la hidrólisis y sus propiedades mecánicas.

20 La desventaja de los polioliésteres y los poliolicarbonatos, así como en sus tipos mixtos, los polioliéstercarbonatos, en comparación con los polioliésteres es su comportamiento a baja temperatura generalmente menos ventajoso. Esto está condicionado estructuralmente y resulta de la elevada polaridad de los grupos carbonilo que normalmente conduce a que los polioliésteres y los poliolicarbonatos sean semicristalinos, mientras que los polioliésteres, especialmente los tipos basados en óxido de propileno como el grupo comercialmente más grande, son amorfos. Para sistemas semicristalinos, la relación entre la temperatura de transición vítrea, (T_g) y la temperatura de fusión (T_m)

$$T_g = 2/3 T_m \quad (I)$$

30 se ilustra con la conocida regla empírica de Beaman y Bayer (M.D. Lechner, K. Gehrke y E.H. Nordmeier, Makromolekulare Chemie, Birkhäuser Verlag 1993, pág. 327). Si los poliolicarbonatos presentan, por ejemplo, temperaturas de fusión de las proporciones semicristalinas de aproximadamente 70 °C (343K), entonces las temperaturas de transición vítrea de las regiones amorfas se encuentran en el orden de magnitud de - 43 °C (230K). Estos valores también son ampliamente válidos cuando los poliolicarbonatos se presentan en forma integrada como polioles de segmento blando en poliuretanos de multibloque segmentados, por ejemplo, en forma de elastómeros de poliuretano termoplásticos (TPU) o elastómeros de colada de poliuretano. De esto es evidente que se desea poner a disposición poliolicarbonatos que presenten un intervalo de fusión lo más bajo posible. Por una parte, de esta manera se facilita el procesamiento y, por otra parte, el intervalo de temperatura de uso se amplía hacia 35 temperaturas más bajas como consecuencia de la temperatura de transición vítrea también reducida.

El intervalo de la temperatura de uso se limita por arriba debido al comportamiento térmico de los segmentos duros (por ejemplo, grupos uretano, urea, isocianurato, etc.), es decir, los elementos estructurales que están presentes en las unidades estructurales de poliisocianato.

40 La desventaja de usar 1,6-hexanodiol como componente de diol para, por ejemplo, poliolicarbonatos o polioliadipatos, como se usan en la química de los poliuretanos, es la elevada viscosidad con parámetros por lo demás idénticos (peso molecular y funcionalidad).

45 No han faltado intentos por modificar el intervalo de fusión del poliolicarbonato técnicamente más importante para elastómeros de poliuretano, el hexanodiol-poliolicarbonato, de forma que pudieran cubrirse requisitos especiales de aplicaciones de lo más variadas posibles. En el documento DE-A 3717060, por ejemplo, el hexanodiol se sustituye parcialmente, por ejemplo, por unidades de hexanodioléter con la consecuencia de una proporción cristalina reducida en comparación con hexanodiol-poliolicarbonato puro y de un intervalo de fusión desplazado hacia temperaturas más bajas. Sin embargo, la desventaja de este procedimiento es que la incorporación de agrupaciones éter influye negativamente en la resistencia a la oxidación y al envejecimiento por calor y, por tanto, 50 no son accesibles a aplicaciones importantes.

H. Tanaka y M. Kunimura (Polymer Engineering and Science, vol. 42, nº 6, pág. 1333, (2002)) presentan una forma que elimina al menos la desventaja previamente mencionada preparando copoliolicarbonatos a partir de 1,6-

5 hexanodiol y 1,12-dodecanodiol que presentan temperaturas de fusión claramente reducidas en comparación con sus homopoliolcarbonatos. Con la metodología de medición usada determinaron el punto de fusión del hexanodiol-poliolcarbonato a 47,4 °C y del 1,12-dodecanopoliolcarbonato a 65,5 °C, mientras que un copoliolcarbonato con una composición de 70 partes en peso de hexanodiol : 30 partes en peso de 1,12-dodecanodiol se fundió a 29,1 °C, por lo que existe una reducción del intervalo de fusión de 18,3 °C o 36,3 °C en comparación con los homopolímeros. Los calores de fusión [J/g] que entonces presentan un mínimo también se comportan de manera similar cuando el poliolcarbonato está compuesto por 70 partes de hexanodiol y 30 partes de 1,12-dodecanodiol.

10 A pesar de estos enfoques en principio prometedores que por lo demás también se aplicaron a elastómeros de poliuretano termoplásticos sintetizados a partir de los mismos, esta forma no ha podido implementarse técnicamente hasta la fecha o al menos no a un grado considerable.

Un motivo esencial para esto es que el 1,12-dodecanodiol es especialmente tan desfavorable desde el punto de vista del precio que el precio del poliolcarbonato o copoliolcarbonato resultante de esto y, por tanto, en último lugar del elastómero de poliuretano es tan alto que las ventajas que pudieran resultar del uso o uso conjunto de 1,12-dodecanodiol se compensan con creces.

15 Esto significa que las ventajas eventualmente técnicas deberían pagarse demasiado caras.

Por tanto, el objetivo de la presente solicitud era poner a disposición poliuretanos que no presentaran las desventajas previamente mencionadas.

Son objeto de la invención poliolcarbonatos con un índice de OH de 50 a 80 mg de KOH/g y una funcionalidad promedio de 1,9 a 2,2 que pueden obtenerse mediante reacción de una mezcla de

20 A) α,ω -alcanodiolos con 4 a 8 átomos de C,

B) dodecanodiol técnico, presentando el dodecanodiol técnico el 30-50 % en peso de 1,12-dodecanodiol, el 5-20 % en peso de dioles con menos de 10 átomos de C y ningún diol con más de 12 átomos de C y estando presente el dodecanodiol técnico en una cantidad del 15 % en peso al 85 % en peso referido a la mezcla de A) y B), y

25 C) del 0 al 10 % en peso, referido a la masa total de A), B) y C), de alcoholes con 4 a 10 átomos de carbono y funcionalidades hidroxilo de 1 a 3

con un componente de carbonilo del grupo constituido por carbonatos de diarilo, carbonatos de dialquilo y COCl_2 .

30 La masa molar del poliolcarbonato se encuentra según la invención en el intervalo de 1200 a 2500 Da. La viscosidad de los poliolcarbonatos medida a 75 °C se encuentra entre 900 y 2600 mPas. La funcionalidad promedio se encuentra en el intervalo de 1,9 a 2,2. Esto se consigue añadiendo adicionalmente dado el caso monooles o polioles. En este contexto son ejemplos de polioles 1,1,1-trimetilolpropano y de monooles 1-octanol. Las funcionalidades inferiores a 2 también pueden obtenerse haciendo reaccionar no completamente los carbonatos de dialquilo y de diarilo usados de manera que se formen grupos terminales carbonato de alquilo o carbonato de arilo.

35 La reacción de los componentes A), B) y dado el caso C) con el componente de carbonilo se realiza según el procedimiento conocido para el experto. Pueden usarse fosgeno, carbonatos de dialquilo y de diarilo. A este respecto se prefieren carbonato de dimetilo y de difenilo.

40 Los poliolcarbonatos según la invención pueden procesarse a continuación preferiblemente mediante una etapa de prepolímero dando materiales de poliuretano (PUR) haciendo reaccionar los poliolcarbonatos según la invención, dado el caso con uso conjunto de compuestos orgánicos de cadena corta con grupos terminales hidroxilo y/o amino y/o agua, con poliisocianatos, preferiblemente diisocianatos.

45 Son otro objeto de la invención prepolímeros de NCO con un contenido de NCO del 3 al 15 % en peso que pueden obtenerse mediante reacción de poliolcarbonatos según la invención y poliisocianatos del grupo constituido por 1,5-naftalendiisocianato, 2,4'-difenilmetanodiisocianato (2,4'-MDI), 4,4'-difenilmetanodiisocianato (4,4'-MDI), mezclas de 2,4'- y 4,4'-MDI, así como derivados de MDI modificados con carbodiimida/uretonimina y homólogos de mayor número de núcleos de la serie de los difenilmetanos, diisocianatotoluenos, hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato en exceso molar (preferiblemente en una relación de grupos NCO con respecto a OH de 2:1 a 10:1).

50 Son otro objeto de la invención elastómeros de poliuretano o elastómeros de poliuretano-urea que pueden obtenerse mediante reacción de prepolímeros de NCO según la invención con (i) dioles alifáticos con grupos hidroxilo primarios y pesos moleculares numéricos medios de 62 a 202 y dado el caso en bajas cantidades del 0-10

5 % en peso referido a los dioles alifáticos de compuestos del grupo constituido por polioles de cadena corta con funcionalidades > 2 a 4 y polioles de mayor peso molecular con una funcionalidad de 2 y poliolcarbonatos según la invención o (ii) con extensores de cadena diamínicos aromáticos del grupo constituido por 4,4'-metilen-bis-(2-cloroaloinina) (MBOCA), 3,3',5,5'-tetrakispropil-4,4'-diaminodifenilmetano, 3,5-dimetil-3',5'-diisopropil-4,4'-diaminofenilmetano, 3,5-dietil-2,4-toluilendiamina, 3,5-dietil-2,6-toluilendiamina (DETDA), 4,4'-metilen-bis-(3-cloro-2,6-dietilanilina), 3,5-dimetiltio-2,4-toluilendiamina, 3,5-dimetiltio-2,6-toluilendiamina o éster isobutílico de ácido 3,5-diamino-4-clorobenzoico en presencia de agua y dado el caso otros coadyuvantes y aditivos.

Como dioles alifáticos se usan preferiblemente butanodiol, hexanodiol, ciclohexanodiol, 2,2'-tiodietanol o mezclas de los mismos.

10 En el uso de agua como extensor de cadena y/o como agente de expansión, los elastómeros de poliuretano presentan preferiblemente densidades de 0,3 a 0,9 g/cm³.

15 Los elastómeros de poliuretano y de poliuretano-urea se preparan preferiblemente según el procedimiento de colada diferenciándose esencialmente dos procesos: por una parte, el procedimiento de prepolímeros de NCO en el que se hacen reaccionar polioliol de cadena larga y poliisocianato estequiométricamente en exceso dando un prepolímero que presenta grupos NCO y luego se extiende la cadena con un compuesto orgánico de cadena corta con grupos terminales hidroxilo o amino y/o agua. Por otra parte, los elastómeros de colada de PUR también pueden prepararse según el procedimiento de un solo paso ("one shot") en el que se mezclan polioliol de cadena larga y compuestos orgánicos de cadena corta con grupos terminales hidroxilo o amino y/o agua y luego se hacen reaccionar con poliisocianato.

20 A partir de los polioliolcarbonatos según la invención también pueden prepararse, además de elastómeros de colada de poliuretano, elastómeros de poliuretano termoplásticamente procesables según el procedimiento conocido para el experto.

Adicionalmente a los componentes usados según la invención, en la preparación de los elastómeros de poliuretano o de poliuretano-urea pueden usarse los catalizadores y coadyuvantes habituales.

25 Ejemplos de catalizadores son trialkilaminas, diazabiciclooctano, dioctoato de estaño, dilaurato de dibutilestaño, N-alkilmorfolina, octoato de plomo, cinc, calcio, magnesio, los naftenatos correspondientes, p-nitrofenolato.

Ejemplos de estabilizadores son ácidos de Brönstedt y de Lewis, por ejemplo, ácido clorhídrico, cloruro de benzoilo, ácidos organominerales, por ejemplo, fosfato de dibutilo, además de ácido adípico, ácido málico, ácido succínico, ácido tartárico o ácido cítrico.

30 Ejemplos de protectores contra UV y protectores contra la hidrólisis son, por ejemplo, 2,6-dibutil-4-metilfenol y carbodiimidias.

Colorantes incorporables que también pueden usarse son aquellos que disponen de átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff que pueden reaccionar con grupos NCO.

35 Otros coadyuvantes y aditivos comprenden emulsionantes, estabilizadores de espuma, reguladores de la celularidad y cargas. Una visión general está contenida en G. Oertel, Polyurethane Handbook, 2ª edición, Carl Hanser Verlag, Munich, 1994, Cap. 3.4.

El uso de los elastómeros de poliuretano según la invención se encuentra en el sector de las piezas técnicas, por lo tanto es extraordinariamente variado y comprende, por ejemplo, recubrimientos de rodillos, encapsulación eléctrica, limpiatubos, rasquetas, ruedas, rodillos, tamices, etc.

40 La invención se explicará más detalladamente mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Composición de las materias primas usadas en los ejemplos

T12DD:	dodecanodiol técnico de la empresa Invista (mezcla de homólogos según la reivindicación 1)
DPC:	carbonato de difenilo de la empresa Bayer MaterialScience AG
Hexanodiol:	1,6-hexanodiol de la empresa Aldrich

4,4'-MDI:	Desmodur [®] 44M de la empresa Bayer MaterialScience AG
1,5-Naftalendiisocianato:	Desmodur [®] 15 de la empresa Bayer MaterialScience AG
Hidróxido-carbonato de magnesio:	como pentahidratado de la empresa Aldrich
Fosfato de dibutilo:	fosfato de dibutilo de la empresa Aldrich
Reticulante RC 1604:	reticulante de la empresa Rheinchemie
Butanodiol:	1,4-butanodiol de la empresa Aldrich
Baytec [®] VPPU 0385	poliolcarbonato que presenta grupos éter de la empresa Bayer MaterialScience AG con un índice de hidroxilo de 56 mg de KOH/g y una funcionalidad de 2
TMP:	1,1,1-trimetilopropano de la empresa Aldrich
Reticulante 10GE32:	reticulante de la empresa Bayer MaterialScience AG
Viscosímetro:	MCR S1 de la empresa Anton Paar

Para la determinación fotométrica de grupos terminales aromáticos (fenoxicarbonato y carbonato de fenilo), así como de fenol libre en poliolcarbonatos, se usó el espectrómetro Lambda 25 UV/Vis de la empresa Perkin Elmer.

A) Preparación de los poliolcarbonatos

5 Ejemplo A3 (según la invención):

En un aparato de destilación se calentaron a 180 °C durante 90 minutos bajo nitrógeno y con agitación 2946 g (15,34 moles) de T12DD, 1264 g (10,71 moles) de hexanodiol (70 % en peso de T12DD referido a la suma de T12DD y hexanodiol) y 4952 g (23,14 moles) de DPC, así como 160 mg de hidróxido-carbonato de magnesio. Después se enfrió a 110 °C, se aplicó vacío (15 mbar (1,5 kPa)) y el fenol se separó por destilación. Al ralentizar la destilación del fenol, la temperatura de la caldera se elevó en pequeñas etapas en el transcurso de 10 horas a por último 200 °C, no debiendo subir la temperatura de la cabeza por encima de 80 °C. Se destiló durante aproximadamente 1 hora a 200 °C y 15 mbar (1,5 kPa) y durante aproximadamente otra hora a 200 °C y un presión inferior a 1 mbar (0,1 kPa). Los restos de fenol se evacuaron en esta fase de la columna con una soplante de aire caliente. Después de enfriarse a aproximadamente 80 °C se tomó una muestra. Se determinaron el índice de OH, los grupos terminales (fotométricamente) y la viscosidad. A continuación se neutralizó mediante la incorporación con agitación de 960 mg de fosfato de dibutilo a 80 °C.

Índice de OH: 60 mg de KOH/g

Viscosidad: 1180 mPas (75 °C)

20 Grupos terminales: fenol: 0,02 % en peso, fenoxicarbonato y carbonato de fenilo: no detectables. Los ensayos A1, A2 y A4 se realizaron correspondientemente al Ejemplo A3. Los datos pueden extraerse de la Tabla 1.

Tabla 1: Poliilcarbonatos

		A.1. (C)	A.2.	A.3.	A.4. (C)
Proporción de T12DD	[% en peso]	0	30	70	100
Índice de OH	[mg de KOH/g]	56,4	54,9	60,0	58,9
Viscosidad [75 °C]	[mPa·s]	2850	2180	1180	790
(C) = comparación					

B) Preparación de prepolímeros de MDI

Ejemplo B3 (según la invención):

5 En un matraz de tres bocas de 6 l provisto de una manta calefactora, agitador y termómetro interno se dispusieron con agitación 1850 g (7,4 moles) de 4,4'-MDI bajo inertización con nitrógeno a 50 °C. Luego se añadieron 3001 g de un polioliocarbonato previamente calentado a 80 °C del Ejemplo A3 en el transcurso de aproximadamente 10 minutos con agitación. A continuación se siguió agitando a 80 °C bajo nitrógeno. La reacción terminó después de 2 horas. El contenido de NCO ascendió al 10,0 % en peso y la viscosidad a 2050 mPa·s (a 70 °C).

El prepolímero de NCO se guardó en una botella de vidrio a temperatura ambiente y durante un periodo de tiempo de más de 3 meses permaneció líquida y estable a la sedimentación.

10 Los ensayos B1, B2 y B4 se realizaron análogamente al Ejemplo B3, usándose los polioliocarbonatos A1, A2 y A4 en lugar del polioliocarbonato A3. Los datos pueden extraerse de la Tabla 2.

Tabla 2: Prepolímeros de NCO basados en los polioliocarbonatos A1 - A4 con contenidos de NCO del 10 % en peso

		B1 (C)	B2	B3	B4 (C)
Polioliocarbonato		A1 (C)	A2	A3	A4 (C)
Viscosidad (a 70 °C)	[mPa·s]	4220	3180	2050	1447
Estabilidad a la cristalización (a TA)		No	Sí	Sí	No
Estabilidad a la sedimentación (después de 3 meses y a temperatura ambiente)		No*)	No	Sí	No*)
*) Estas muestras solidificaron completamente al reposar a temperatura ambiente.					
(C) = Comparación					

15 La Tabla 2 muestra que el prepolímero B3 preparado a partir del polioliocarbonato A3 según la invención presenta propiedades especialmente favorables, es decir, tiene una viscosidad inferior a 2500 mPa·s (70 °C) y buena estabilidad a la cristalización y a la sedimentación a temperatura ambiente. B2 todavía puede usarse perfectamente, pero presenta una mayor viscosidad que B3. En B1 (C) y B4 (C) preparados a partir de A1 (C) y A4 (C) se forma rápidamente un sedimento a temperatura ambiente y ambos prepolímeros de NCO solidifican completamente en el transcurso del almacenamiento a temperatura ambiente.

20 **C) Preparación de elastómeros de colada**

1) Extensión de cadenas con 1,4-butanodiol

25 Se agitaron durante 30 segundos 100 partes de un prepolímero previamente calentado y desgasificado a 70 °C (del Ejemplo B)) con 10,15 partes de 1,4-butanodiol. La masa fundida que iba a reaccionar se vertió en moldes de metal calientes a 115 °C y se recoció durante 24 horas a 110 °C. Los datos mecánicos se determinaron después de 21 días de almacenamiento a temperatura ambiente (Tabla 3).

2) Extensión de cadenas con el reticulante RC 1604

30 Se agitaron durante 30 segundos 100 partes de un prepolímero previamente calentado y desgasificado a 70 °C (del Ejemplo B)) con 26,5 partes del reticulante RC 1604 (temperatura del reticulante: 105 °C). La masa fundida que iba a reaccionar se vertió en moldes de metal calientes a 115 °C y se recoció durante 24 horas a 110 °C. Los datos mecánicos se determinaron después de 21 días de almacenamiento a temperatura ambiente (Tabla 3).

Tabla 3: Preparación y propiedades de elastómeros de poliuretano y de poliuretano-urea mediante reacción de prepolímeros de MDI con butanodiol o el reticulante 1604

		C1-1 (C)	C2-1 (C)	C1-2	C2-2	C1-3	C2-3	C1-4 (C)	C2-4 (C)
Formulación:	Prepolímero	B1 (C)	B1 (C)	B2	B2	B3	B3	B4 (C)	B4 (C)
	Prepolímero de MDI	100	100	100	100	100	100	100	100
	Contenido de prep de NCO	10,01	10,01	10	10	10,0	10	10,02	10,02
	Viscosidad (70 °C)	4220	4220	3180	3180	2050	2050	1447	1447
	Reticulante 1604	-	26,5	-	26,5	-	26,5	-	26,5
1,4-Butanodiol	10,15	-	10,15	-	10,15	-	10,15	-	
Procesamiento:	Temperatura del prepolímero	70	70	70	70	70	70	70	70
	Temperatura del reticulante	23	105	23	105	23	105	23	105
	Tiempo de colada	125	28	130	48	120	40	135	43
	Tiempo de retracción	7	3	6	3	5	3	7	3
	Temperatura de la mesa	116	116	116	116	116	116	116	116
	Temperatura del molde	110	110	110	110	110	110	110	110
	Tiempo de desmoldeo	24	24	24	24	24	24	24	24

(continuación)

Propiedades mecánicas:		C1-1 (C)	C2-1 (C)	C1-2	C2-2	C1-3	C2-3	C1-4 (C)	C2-4 (C)
DIN 53505	Shore A	97	100	97	100	97	100	98	100
DIN 53505	Shore D	49	71	49	71	48	69	50	70
DIN 53504	Tensión al 100 %	15,56	31,31	15,51	29,87	12,52	26,72	12,23	24,74
DIN 53504	Tensión al 300 %	35,15	-	26,97	-	-	-	-	-
DIN 53504	Tensión de rotura	37,91	40,67	27,63	37,58	14,76	32,89	12,86	29,56
DIN 53504	Alargamiento a la rotura	364	186	351	171	205	205	201	212
DIN 53515	Graves	123	170	97	159	77	156	65	141
	Elasticidad de choque	43	56	48	57	51	57	49	57
DIN 53516	Abrasión (DIN)	23	44	23	52	-	-	-	-
DIN 53420	Densidad	1,200	1,210	1,177	1,185	-	-	-	-
DIN 53517	DVR 22 °C	18,3	59,6	18,3	58,9	21,9	65,1	29,2	63,4
DIN 53517	DVR 70 °C	33,0	82,9	38,9	86,0	43,3	84,5	47,8	85,4

D) Preparación de elastómeros de colada basados en 1,5-naftalendiisocianato

5 Se agitan 93,3 partes de un polioliol previamente calentado a 125 °C (del Ejemplo A3) con diferentes cantidades de 1,5-naftalendiisocianato (Desmodur[®] 15), aplicándose un vacío de aproximadamente 15 mbar (1,5 kPa) hasta constancia de temperatura. Después se incorporaron por agitación diferentes cantidades de extensores de cadena durante 30 segundos. La masa fundida que iba a reaccionar se vertió en moldes de metal calientes a 115 °C y se recoció durante 24 horas a 110 °C. Los datos mecánicos se determinaron después de 21 días de almacenamiento a temperatura ambiente (Tabla 4). Todos los datos de cantidades son datos en peso.

E) Preparación de elastómeros de colada (no según la invención)

Baytec[®] VPPU 0385 es un producto comercial basado en 1,6-hexanodiol y carbonato de difenilo.

10 El polioliolcarbonato Baytec[®] VPPU 0385 se hizo reaccionar con NDI dando un prepolímero de NCO y luego se realizó una extensión de cadenas con 1,4-butanodiol dando el elastómero de colada de NDI. La preparación se realizó como se describe en el Ejemplo D). Se usaron 100 partes en peso de polioliolcarbonato, 18 partes en peso de NDI y 2 partes en peso de 1,4-butanodiol.

Tabla 4: Preparación y propiedades de elastómeros de colada basados en el polioli A3 y NDI

Formulación:		D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10
	Polioli A3	93,3	93,3	93,3	93,3	93,3	93,3	93,3	93,3	93,3	93,3
	Desmodur® 15	18	25	21	27	30	18	18	18	18	18
	1,4-Butanodiol	2	5	3,4	5,8	-	2	2,3	2	2,3	2,3
	TMP	-	-	-	-	-	10	20	30	40	60
	Reticulante 10GE32	-	-	-	-	9,5	-	-	-	-	-
Procesamiento:											
	Temperatura del polioli	122	125	126	130	133	122	122	122	122	122
	Tiempo de reacción	10	9	7	8	7	10	10	9	11	10
	Máximo de temperatura	132,8	128,5	126,5	127,9	127,1	129,4	129,1	129,4	130	128,7
	Tiempo de colada	105	35	60	25	165	105	105	110	180	190
	Tiempo de solidificación	16	7	7	5	9	17	19	23	25	60
	Temperatura de la mesa	116	116	116	116	116	116	116	116	116	116
	Temperatura del molde	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110
	Tiempo de desmoldeo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Temperatura de postcurado	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110
	Tiempo de postcurado	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
	Viscosidad del prepolímero (120 °C)	4865	1625	2615	1310	1040	-	-	-	-	-

(continuación)

Formulación:		D1	D2	D3	D4	D4	D4	D6	D7	D8	D9	D10
Propiedades mecánicas:												
DIN 53505	Shore A	94	97	96	97	98	93	92	92	92	91	85
DIN 53505	Shore D	38	44	41	47	49	36	35	35	35	33	28
DIN 53504	Tensión al 100 %	8,70	13,62	10,85	13,97	14,68	8,13	7,82	7,82	7,56	7,06	5,52
DIN 53504	Tensión al 300 %	16,09	19,03	15,84	19,09	19,38	15,27	15,20	15,20	15,58	16,70	16,63
DIN 53504	Tensión de rotura	26,99	23,58	23,92	21,38	23,03	26,83	26,02	26,02	27,37	26,66	23,86
DIN53504	Alargamiento a la rotura	459	468	509	388	422	451	417	417	414	376	336
DIN53515	Graves	62	80	21	86	106	53	47	47	41	31	75
	Elasticidad de choque	62	62	62	62	57	60	59	59	58	56	50
DIN 53516	Abrasión (DIN)	27	30	29	37	30	27	29	29	29	35	34
DIN 53517	DVR 22 °C	18,3	18,4	19,7	22,3	20,8	18,9	18,1	18,1	18,0	16,5	15,2
DIN 53517	DVR 70 °C	33,6	33,5	34,3	36,8	35,8	35,2	34,0	34,0	34,6	33,0	30,0
DIN 53517	DVR 100 °C	51,2	48,3	46,8	50,4	48,5	50,9	48,4	48,4	48,7	48,8	40,6
DIN 53517	DVR 120 °C	83,7	77,6	72,5	76,2	73,6	93,7	91,8	91,8	83,9	84,9	82,0

F) Envejecimiento por hidrólisis y por aire caliente de sistemas de colada de NDI

Pudo mostrarse que los sistemas según la invención presentaban propiedades excelentes en lo referente a su comportamiento con respecto al envejecimiento por hidrólisis y por aire caliente y eran superiores a los sistemas convencionales.

5 **Tabla 5: Comportamiento a la hidrólisis y envejecimiento por aire caliente (según DIN 53508) del elastómero de colada de NDI según la invención según el Ejemplo D1)**

Almacenamiento en agua a 100 °C	[Días]	0	7	14	21	42	56	63
Shore A		94	91	90	90	91	92	92
Tensión al 100 %	[MPa]	8,70	6,10	6,03	5,26	6,22	6,17	6,29
Tensión al 200 %	[MPa]	11,71	8,19	7,72	7,15	7,27	7,45	7,22
Tensión al 300 %	[MPa]	16,09	10,10	9,13	8,72	7,60	8,07	7,61
Tensión de rotura	[MPa]	26,99	16,83	12,53	11,06	7,51	8,17	7,54
Alargamiento a la rotura	[%]	459	653	615	515	330	350	317
Almacenamiento en aire a 150 °C								
	[Días]	0	7	14	21	42	56	63
Shore A		94	96	91	89	89	90	87
Tensión al 100 %	[MPa]	8,70	6,63	6,08	5,69	5,57	5,75	5,69
Tensión al 200 %	[MPa]	11,71	8,30	7,75	7,56	7,39	7,43	7,45
Tensión al 300 %	[MPa]	16,09	9,74	9,33	9,33	9,17	8,97	8,85
Tensión de rotura	[MPa]	26,99	17,50	16,90	15,99	14,77	13,29	13,42
Alargamiento a la rotura	[%]	459	684	709	622	567	566	599

10 La Tabla 5 muestra que el elastómero de colada de NDI D1 según la invención también resiste cargas extremas. La caída más fuerte de los datos mecánicos sucede muy al principio de la carga, es decir, entre los días 0 y 7. Sin embargo, este comportamiento es típico de pruebas de este tipo. A partir de este momento de tiempo, el sistema según la invención sólo cambia mínimamente e incluso presenta valores casi constantes en una prueba de envejecimiento por aire caliente a 150 °C durante 9 semanas a los valores de tensión del 100, 200 y el 300 %. Por el contrario, un sistema convencional comparable ya presenta después de 14 días a sólo 130 °C una mayor caída en los datos mecánicos (véase la Tabla 6). Análogamente, esto también es válido en lo referente al almacenamiento en agua.

15

Tabla 6: Comportamiento a la hidrólisis y envejecimiento por aire caliente (según DIN 53508) de un elastómero de colada de NDI no según la invención según el Ejemplo E)

Almacenamiento en agua a 80 °C	[Días]	0	3	14	28
Shore A		89	88	87	87
Tensión al 100 %	[MPa]	5,4	5,8	4,9	4,9
Tensión al 300 %	[MPa]	9,5	10,2	8,4	8,1
Tensión de rotura	[MPa]	42,4	35,6	30,3	26,0
Alargamiento a la rotura	[%]	638	603	679	740

ES 2 365 096 T3

Almacenamiento en aire a 130 °C	[Días]	0	3	14	
Shore A		89	87	85	
Tensión al 100 %	[MPa]	5,4	5,5	5,2	
Tensión al 300 %	[MPa]	9,5	8,6	8,0	
Tensión de rotura	[MPa]	42,4	29,2	22,7	
Alargamiento a la rotura	[%]	638	748	723	

REIVINDICACIONES

1.- Poliolicarbonatos con un índice de OH de 50 a 80 mg de KOH/g y una funcionalidad promedio de 1,9 a 2,2 que pueden obtenerse mediante reacción de una mezcla de

A) α,ω -alcanodiolos con 4 a 8 átomos de C,

5 B) dodecanodiol técnico, presentando el dodecanodiol técnico el 30-50 % en peso de 1,12-dodecanodiol, el 5-20 % en peso de dioles con menos de 10 átomos de C y ningún diol con más de 12 átomos de C y estando presente el dodecanodiol técnico en una cantidad del 15 % en peso al 85 % en peso referido a la mezcla de A) y B), y

10 C) del 0 al 10 % en peso, referido a la mezcla total de A), B) y C), de alcoholes con 4 a 10 átomos de carbono y funcionalidades hidroxilo de 1 a 3

con un componente de carbonilo del grupo constituido por carbonatos de diarilo, carbonatos de dialquilo y COCl_2 .

15 2.- Prepolímeros de NCO con un contenido de NCO del 3 al 15 % en peso que pueden obtenerse mediante reacción de poliolicarbonatos según la reivindicación 1 y poliisocianatos del grupo constituido por 1,5-naftalendiisocianato, 2,4'-difenilmetanodiisocianato (2,4'-MDI), 4,4'-difenilmetanodiisocianato (4,4'-MDI), mezclas de 2,4'- y 4,4'-MDI, así como derivados de MDI modificados con carbodiimida/uretonimina y homólogos de mayor número de núcleos de la serie de los difenilmetanos, diisocianatotoluenos, hexametildiisocianato, isoforondiisocianato en exceso molar.

20 3.- Elastómeros de poliuretano y elastómeros de poliuretano-urea que pueden obtenerse mediante reacción de prepolímeros de NCO según la reivindicación 2 y (i) dioles alifáticos con grupos hidroxilo primarios y pesos moleculares numéricos medios de 62 a 202 y dado el caso en bajas cantidades del 0-10 % en peso, referido a los dioles alifáticos, de compuestos del grupo constituido por polioles de cadena corta con funcionalidades > 2 a 4 y polioles de mayor peso molecular con una funcionalidad de 2 y poliolicarbonatos según la reivindicación 1 en presencia de, dado el caso, agua y dado el caso otros coadyuvantes y aditivos o (ii) extensores de cadena diamínicos aromáticos del grupo constituido 4,4'-metilen-bis-(2-cloroanilina) (MBOCA), 3,3',5,5'-tetraisopropil-4,4'-diaminodifenilmetano, 3,5-dimetil-3',5'-diisopropil-4,4'-diaminofenilmetano, 3,5-dietil-2,4-toluilendiamina, 3,5-dietil-2,6-toluilendiamina (DETDA), 4,4'-metilen-bis-(3-cloro-2,6-dietilanilina), 3,5-dimetiltio-2,4-toluilendiamina, 3,5-dimetiltio-2,6-toluilendiamina o éster isobutílico de ácido 3,5-diamino-4-clorobenzoico en presencia de, dado el caso, agua y dado el caso otros coadyuvantes y aditivos.

30 4.- Uso de los elastómeros de poliuretano y de poliuretano-urea según la reivindicación 3 para la fabricación de piezas técnicas.