

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 019**

51 Int. Cl.:
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08758647 .5**
96 Fecha de presentación: **21.05.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2155797**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.02.2010**

54 Título: **PREPOLÍMEROS DE NCO CON BAJO CONTENIDO DE DIISOCIANATO MONOMÉRICO LIBRE Y SU PREPARACIÓN.**

30 Prioridad:
01.06.2007 DE 102007025659

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.03.2012

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

72 Inventor/es:
NEFZGER, Hartmut;
BARNES, James-Michael;
MAYER, Eduard y
WAGNER, Joachim

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 376 019 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

Prepolímeros de NCO con bajo contenido de diisocianato monomérico libre y su preparación

La presente invención se refiere a prepolímeros de NCO con bajo contenido de diisocianato monomérico libre, a su preparación y al uso de los prepolímeros de NCO preparados en una sola etapa.

5 Los elastómeros de poliuretano se conocen desde hace tiempo. Una de las posibles vías de preparación incluye la ruta de síntesis mediante prepolímeros de NCO que se hacen reaccionar en una reacción de extensión de cadena con diol de cadena corta o diamina de cadena corta dando el producto final. La reacción de extensión de cadena se realiza, en lo que se refiere a la estequiometría, de forma que se garantice al menos la equivalencia aproximada de grupos isocianato por una parte y de grupos hidroxilo o amino por otra parte. Mediante esto se hace posible la síntesis de un alto peso molecular.

10 Los prepolímeros de NCO se obtienen haciendo reaccionar un poliol de cadena larga, en muchos casos un diol de cadena larga, tanto un polidioléter como un polidioléster, con poliisocianatos, por lo general principalmente diisocianatos. En la síntesis de los prepolímeros de NCO, para evitar la síntesis de altos pesos moleculares que conducirían a viscosidades inmanipulables de los prepolímeros se elige, por ejemplo, un exceso 2:1 molar de un diisocianato con un diol de cadena larga que se desvía considerablemente de la estequiometría 1:1. Mediante esto se garantiza tanto que no todos los grupos NCO pueden reaccionar y están a disposición para la posterior reacción de extensión de cadena como también que la síntesis del peso molecular se limita y se forman sistemas con viscosidad todavía manipulable.

15 Sin embargo, en el uso de isocianatos bifuncionales y polioles de cadena larga bifuncionales, en el uso de una estequiometría 2:1 también se produce sólo de media estadística la formación de un aducto 2:1. Sin embargo, la realidad fácilmente comprensible debido a las consideraciones estadísticas muestra una imagen mucho más complicada: si una molécula de diisocianato reacciona no sólo con uno de sus dos grupos NCO, sino con ambos, se produce la llamada pre-extensión, es decir, en lugar de un aducto 2:1, mediante esto se forma un aducto 3:2 que también presenta 2 grupos terminales NCO, es decir, es igualmente accesible a una posterior reacción de extensión de cadena que un aducto 2:1. Sin embargo, debido a la estequiometría total prefijada de 2:1, cada reacción de pre-extensión también significa que debe quedar una molécula de diisocianato sin reaccionar debido a la falta de un correactante en la mezcla de reacción. Aquí se habla de diisocianato monomérico libre.

20 Evidentemente, los aductos 3:2 también pueden pre-extenderse todavía más, por ejemplo, con formación de aductos 4:3, 5:4, etc., en el que también aquí otros diisocianatos monoméricos libres. En el caso de diisocianatos con grupos NCO reactivos exactamente iguales, el contenido de diisocianato monomérico libre puede calcularse con ayuda de la estadística de Schulz-Flory. La probabilidad (P) de que una molécula de diisocianato no reaccione, es decir, que quede como molécula de diisocianato monomérica, resulta de la fórmula (I)

$$P = (1-p)^2 \quad (I)$$

25 en la que p significa la proporción de grupos NCO reaccionados, (1-p) consecuentemente la proporción de grupos NCO sin reaccionar y resulta directamente de la estequiometría. En caso de componentes puramente bifuncionales, por ejemplo, en una estequiometría 2:1, en general sólo pueden reaccionar el 50 % de todos los grupos NCO, de manera que p adopta al igual que (1-p) el valor 0,5 y P se calcula correspondientemente como 0,25. Esto significa que un cuarto de todas las moléculas de diisocianato usadas no encuentran correactante y quedan como diisocianato monomérico libre en el producto de reacción. Evidentemente, estos datos molares pueden convertirse fácilmente en proporciones másicas en el caso de polioles y poliisocianatos concretamente conocidos.

30 Diisocianatos que cumplen al menos muy ampliamente el requisito de la misma reactividad son, por ejemplo, 4,4'-difenilmetanodiisocianato, hexametilendiisocianato y trans-ciclohexanodiisocianato.

35 Entonces, el contenido de diisocianatos monoméricos libres en prepolímeros de NCO repercute especialmente de forma perjudicial cuando éstos son ligeramente volátiles, ya que la mayoría de los prepolímeros de NCO deben manipularse a alta temperatura y entonces pueden conducir a liberaciones no deseadas, las cuales deben contrarrestarse a su vez mediante costosas medidas de protección técnica, por ejemplo, unidades de aspiración.

40 En relación a esto, para el tolulendiisocianato (TDI) no debe superarse finalmente un valor del 0,1 % en peso debido a las especificaciones legales; por lo demás deben tomarse las medidas de protección mencionadas.

45 Debido a estos hechos, en el pasado se dieron a conocer una serie completa de soluciones técnicas a esta problemática.

50 Está claro que, entre otras cosas, sólo deben usarse aquellos diisocianatos que presenten un alto punto de

ebullición, es decir, una baja volatilidad. Un ejemplo de esto es el 4,4'-difenilmetanodisocianato (MDI). Sin embargo, en una manera de proceder de este tipo es en principio desventajoso que debido a la limitación de diisocianatos de alto punto de ebullición no se aproveche completamente el espectro de propiedades potencial de los poliuretanos preparados a partir de éstos. Además, en el caso de MDI es especialmente desventajoso que sus prepolímeros presenten viscosidades comparativamente altas.

Evidentemente también pueden usarse diisocianatos cuyos grupos NCO tienen diferentes reactividades, por ejemplo, el 2,4-tolulendiisocianato (2,4-TDI). En tales casos, la fórmula de cálculo anteriormente mencionada para el diisocianato monomérico libre ya no puede usarse en forma pura, sino que debe aumentarse un factor que considera la diferente reactividad. Como resultado final, mediante un medida tal se suprime o al menos se reduce la pre-extensión, de manera que consecuentemente la proporción de diisocianato monomérico libre resulta en parte claramente más pequeña que en diisocianatos con grupos isocianato de la misma reactividad.

Además, desde el punto de vista técnico siempre queda abierta la posibilidad de que el prepolímero se prepare con diisocianato en exceso molar referido a los componentes de polioliol y la proporción de diisocianato monomérico libre se reduzca al valor deseado, en el caso de TDI, por ejemplo, inferior al 0,1 % en peso, mediante procesos de destilación, por ejemplo, evaporación molecular o evaporación en capa fina o, por ejemplo, también mediante procedimientos de extracción. Sin embargo, en principio es desventajoso el alto coste técnico asociado. Ejemplos de maneras de proceder de este tipo se describen en los documentos DE 42 32 015 A1, DE 41 40 660 A1 y DE 37 39 261 A1.

Además de la elección de diisocianatos que presentan grupos NCO con diferentes reactividades y la opción de la posterior eliminación del diisocianato monomérico libre, para influir la composición del producto evidentemente también está a disposición el parámetro p que describe la conversión de grupos isocianato según la fórmula anteriormente mencionada para el cálculo de la proporción de diisocianato monomérico libre. Si el parámetro p adopta los mayores valores posibles, la proporción de diisocianato monomérico libre se hace rápidamente más pequeña, especialmente debido al término cuadrático. Esto significa que especialmente se consideran aquellas relaciones estequiométricas en las que p no baja del valor de 0,5, es decir, que el prepolímero de NCO está sintetizado por 1 mol de diol y menos de 2 moles de diisocianato. Evidentemente, mediante una medida tal se forma un prepolímero de NCO que ahora también presenta pre-extensión en la media. Aquí es evidente esperar que la viscosidad suba por una síntesis de este tipo en comparación con variantes preparadas con mayor exceso de NCO.

Por tanto, era objetivo poner a disposición un procedimiento que permitiera preparar prepolímeros con bajo contenido de tolulendiisocianato libre y baja viscosidad sin tener que realizar complejas etapas de proceso como destilación, etc..

Sorprendentemente se ha conseguido preparar prepolímeros con proporciones de TDI monomérico libre inferiores al 0,1 % en peso y con viscosidades medidas a 50 °C inferiores a 5000 mPa·s. Estos prepolímeros pueden usarse muy bien para una reacción de extensión de cadena con extensores de cadena amínicos aromáticos y resultan elastómeros de poliuretano con buenas propiedades mecánicas o mecánico-dinámicas. Además, los prepolímeros no deben someterse a ninguna etapa de procedimiento de destilación y/o extracción.

Por tanto, es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de prepolímeros de NCO basados en tolulendiisocianato con un contenido de tolulendiisocianato monomérico libre de cómo máximo el 0,1 % en peso y una viscosidad medida a 50 °C de cómo máximo 5000 mPa·s en modo de proceder de una sola etapa, caracterizado porque

(a) polioliéteres con al menos el 85 % de grupos OH secundarios se hacen reaccionar con

(b) tolulendiisocianato con una proporción de 2,4-isómero de más del 99,5 % en peso, manteniéndose una relación molar de grupos isocianato con respecto a grupos hidroxilo (valor característico) en el intervalo de 1,52:1 a 1,85:1 y con la condición de que el valor característico no supere el valor definido por la fórmula (I)

$$\text{Valor característico}_{\text{máx}} = 1,5982 + 7 / \text{índice de hidroxilo del poliéter} \quad (I)$$

a temperaturas de reacción de 40 a 95 °C.

El tolulendiisocianato usado presenta preferiblemente proporciones de 2,4-isómero de más del 99,6 % en peso, con especial preferencia de más del 99,7 % en peso.

El tolulendiisocianato presenta preferiblemente proporciones de 2,4-isómero de más del 99,6 % en peso, con especial preferencia de más del 99,7 % en peso.

Los polioliéteres usados son aquellos compuestos que se obtienen haciendo reaccionar polioles de iniciador, la

mayoría dioles de iniciador, por ejemplo, 1,2-propilenglicol, 1,4-butanodiol, así como agua, mediante polimerización de apertura de anillo con óxido de etileno y/o de propileno. A este respecto, evidentemente puede usarse tanto la variante catalizada con base en la que como catalizadores se usan bases inorgánicas fuertes como, por ejemplo, hidróxido de potasio, como también la variante de catálisis con metales dobles. Los poliéteres usados también comprenden copoliéteres en los que se usa más de un epóxido alifático polimerizable por polimerización con apertura de anillo, siendo posible tanto una incorporación en forma de bloques como también una incorporación estadística de los epóxidos. Se prefieren poliéteres y copoliéteres que se preparan usando óxido de etileno y de propileno y en los que más del 85 % son grupos terminales OH secundarios. Se prefieren poliéteres que se preparan con iniciadores bifuncionales, incluido agua, y presentan funcionalidades de hidroxilo de al menos 1,97. Evidentemente también pueden usarse mezclas de más de un poliéter. Se prefieren aquellos poliéteres que presentan índices de hidroxilo de 25 a 125 mg de KOH/g y mezclas cuyo índice de hidroxilo mixto se encuentra en el intervalo de 25 a 125 mg de KOH/g.

Entonces, los prepolímeros de NCO según la invención sólo se obtienen cuando el toluilendiisocianato usado presenta una proporción de 2,4-TDI de más del 99,5 % en peso, preferiblemente de más del 99,6 % en peso, con especial preferencia de más del 99,7 % en peso.

El valor característico debe mantenerse con especial cuidado. Los prepolímeros de NCO según la invención se obtienen cuando el valor característico se ajusta del siguiente modo en función del índice de OH del poliéter, que a su vez debe encontrarse en el intervalo de 25 a 125:

$$\text{Valor característico}_{\text{máx}} = 1,5982 + 7 / \text{índice de hidroxilo del poliéter} \quad (I)$$

Al superarse el valor característico máximo se obtienen prepolímeros de NCO que presentan más del 0,1 % en peso de TDI monomérico libre, especialmente cuando la síntesis de prepolímeros se realiza en el borde superior o en cualquier parte de la ventana de temperatura. En teoría, el valor característico no está limitado por debajo; sin embargo, debe considerarse que, aunque se obtienen prepolímeros de NCO libres de monómero a medida que el valor característico cae cada vez más por debajo del valor característico posible máximo, ya no son procesables debido a su viscosidad muy elevada, es decir, ya no pueden agitarse con un extensor de cadena. Independientemente de esto, aquellos prepolímeros todavía pueden usarse por completo para otras aplicaciones, por ejemplo, en el uso como películas de curado con humedad que van a aplicarse mediante rasqueta. En una forma de realización, el prepolímero se aplica con una rasqueta sobre la superficie, por ejemplo, de una placa de vidrio. El prepolímero también puede aplicarse mediante recubrimiento por rotación. Los prepolímeros de NCO homogéneamente aplicados de esta forma se curan luego, preferiblemente a elevadas temperaturas, por la humedad del aire.

Por tanto, para la aplicación en elastómeros de PUR con extensores de cadena aromáticos amínicos se usan preferiblemente prepolímeros de NCO que no bajan del valor característico máximo más de 0,1 unidades del valor característico.

El procedimiento según la invención se caracteriza porque se realiza a elevada temperatura, preferiblemente en el intervalo de temperatura de 40 a 95 °C. Aunque temperaturas bajas con, por lo demás, la misma formulación conducen a menores contenidos de TDI monomérico libre, también conducen a tiempos de reacción claramente prolongados, mientras que, aunque mayores temperaturas acortan el tiempo de reacción, también pueden aumentar los contenidos de TDI monomérico libre. Por tanto, se prefieren especialmente temperaturas de reacción de 55 a 90 °C.

La reacción puede realizarse evidentemente a presión elevada o reducida o a presión normal. Se prefiere presión normal.

Además, puede usarse un catalizador.

La reacción se realiza ventajosamente con exclusión de humedad, usándose en una forma de realización preferida un gas protector inerte para la inertización de la mezcla de reacción. Para esto se usa preferiblemente nitrógeno.

Los prepolímeros de NCO según la invención pueden usarse, por ejemplo, para la preparación de elastómeros de colada de poliuretano, usándose para esto extensores de cadena amínicos. Los extensores de cadena amínicos son, por ejemplo, éster isobutílico de ácido 3,5-diamino-4-clorobenzoico, 3,5-bis(metiltilo)-2,4-diaminotolueno, 4,4'-diamino-2,2'-dicloro-5,5'-dietildifenilmetano o 2,4-diamino-3,5-dietiltolueno.

La invención se explicará más detalladamente mediante los ejemplos citados a continuación.

Ejemplos**Materias primas:**

- Poliéter 1: Arcol® P 1000N de la empresa Bayer MaterialScience AG, poli(óxido de propileno)-poliol, índice de OH 112 mg de KOH/g
- 5 Poliéter 2: Poliéter Acclaim® 2200N de la empresa Bayer MaterialScience AG, poli(óxido de propileno)-poliol, índice de OH 56 mg de KOH/g
- Polymeg 1000: α -hidro, ω -hidroxi-polioxitetrametileno de la empresa Lyondell con índice de OH de 112 mg de KOH/g
- 10 Polymeg 2000: α -hidro, ω -hidroxi-polioxitetrametileno de la empresa Lyondell con índice de OH de 56 mg de KOH/g
- 2,4-TDI: Desmodur® T100 de la empresa Bayer MaterialScience AG, contenido de NCO 48,3 % en peso y una pureza isomérica superior al 99,6 % en peso
- Éster isobutílico de ácido 3,5-diamino-4-clorobenzoico: reticulante de RC Baytec® 1604 de la empresa Rheinchemie
- 3,5-Bis(metiltio)-2,4-diaminotolueno: Ethacure® 300 de la empresa Rheinchemie
- 15 4,4'-Diamino-2,2'-dicloro-5,5'-dietildifenilmetano (MCDEA): Lonzacure® MCDEA de la empresa Lonza
- 2,4-Diamino-3,5-dietiltolueno (DETDA): Lonzacure® DETDA 80 de la empresa Lonza
- Ácido oleico: ácido cis-octadec-9-enoico, CAS 112-80-1 de la empresa Aldrich,
- Activador Tinuvin® B75: Tinuvin® B75 de la empresa Ciba

Ejemplo 1: (Preparación de un prepolímero de NCO según la invención)

- 20 En 591,6 g (3,4 moles) de Desmodur® T100 calentados a 77 °C se agitaron bajo nitrógeno en el transcurso de una hora 4000 g (2 moles) del poliéter 2 de forma que la temperatura de reacción no sobrepasara los 80 °C en ningún momento. Después de terminar la adición se agitó durante otras 10 horas a 80 °C y a partir de este momento el valor de NCO se determinó en intervalos de 60 minutos. La reacción se interrumpió después de 13 horas, momento en el cual el valor de NCO experimentalmente determinado no bajaba del valor teórico del 2,52 % en peso de NCO.
- 25 La proporción de TDI libre se determinó mediante HPLC (cromatografía de líquidos de alta resolución, de **H**igh **P**erformance **L**iquid **C**hromatography) como el 0,042 % en peso; la viscosidad ascendió a 1500 mPa·s a 50 °C.

Ejemplo 2-5: (según la invención)

Los prepolímeros de NCO se prepararon correspondientemente al Ejemplo 1. Los parámetros pueden extraerse de la Tabla 1.

30

Tabla 1: Síntesis y caracterización de los prepolímeros de TDI

Ejemplos			1	2	3	4	5
Poliéter 2			X	X	X	-	-
Poliéter 1			--	X	X	X	X
Índice de OH del polioli (mezcla de polioles)		[mg de KOH/g]	56	70	81	112	112
Temperatura de reacción		[°C]	80	75	75	70	75
Valor característico		[NCO/OH]	1,70	1,65	1,65	1,60	1,65
Valor característico _{máx} según la fórmula (I)		[NCO/OH]	1,72	1,70	1,68	1,66	1,66
Valor de NCO	(teór.)	[% en peso]	2,52	3	3,28	3,87	4,13
	(exp.)	[% en peso]	2,42	2,97	3,15	3,71	4,02
Contenido de TDI libre	2,4-TDI	[%]	0,023	0,008	0,009	0,001	0,020
	2,6-TDI	[%]	0,019	0,022	0,022	0,019	0,031
	suma	[%]	0,042	0,03	0,031	0,020	0,051
Viscosidad	a 50 °C	[mPa·s]	1500	2200	2700	4300	3600
	a 60 °C	[mPa·s]	s.d.*)	1200	1440	2100	1750
*): s.d.: sin determinar							

5 El índice de OH del poliéter usado se varió en el intervalo de 56 a 112 mediante mezcla de los poliéteres 1 y 2. La variación del índice de OH implicó que los valores de NCO del prepolímero cubrieran un intervalo entre aproximadamente el 2,5 y aproximadamente el 4,1 % en peso de NCO. Las temperaturas de reacción y la relación de grupos NCO/OH (valor característico) se adaptó correspondientemente al índice de OH. Índices de OH mayores requieren tendencialmente una menor temperatura de reacción y una menor relación de grupos NCO/OH.

El contenido de TDI libre estuvo en todos los casos claramente por debajo del 0,1 % en peso.

10 En conjunto, todos los valores de viscosidad se encontraron en un intervalo que permitía un buen tratamiento posterior a 50 a 60 °C.

15 Además, la comparación de los Ejemplos 4 y 5 muestra que una desviación de 1,66 del valor característico recomendado por la fórmula (I) repercute en la viscosidad (capacidad de uso). El Ejemplo 5 con un valor característico de 1,65 presenta un valor de viscosidad de 3600 mPa·s (50 °C), mientras que el Ejemplo 4 con un valor característico de 1,60 ya presenta una viscosidad de 4300 mPa·s (50 °C), con, por lo demás, la misma formulación y a pesar de la preparación cuidadosa (70 °C en lugar de 75 °C).

Ejemplos 6 - 9: (no según la invención)

Los prepolímeros de NCO se prepararon correspondientemente al Ejemplo 1. Los parámetros de procedimiento pueden extraerse de la Tabla 2.

Tabla 2: Síntesis y caracterización de prepolímeros de TDI no según la invención

Ejemplos			6C	7C	8C	9C	
Poliéter 2			X	X	X	X	
2,4-TDI		[% en peso]	99,8	99,8	99,8	80	
2,6-TDI		[% en peso]	0,2	0,2	0,2	20	
Índice de OH del polioli (de la mezcla de polioles)		[mg de KOH/g]	56	56	56	56	
Valor característico		[NCO/OH]	1,90	1,80	1,75	1,80	
Valor característico según la fórmula (I)		[NCO/OH]	1,72	1,72	1,72	1,72	
Temperatura de reacción		[°C]	60	80	80	80	
Valor de NCO	(teór.)	[% en peso]	3,24	2,90	2,73	2,90	
	(exp.)	[% en peso]	3,15	2,88	2,69	2,82	
Contenido de TDI libre	2,4-TDI	[%]	s.d.*)	s.d.*)	s.d.*)	0,016	
	2,6-TDI	[%]	s.d.*)	s.d.*)	s.d.*)	0,81	
	suma	[%]	0,32	0,18	0,12	0,826	
*): s.d.: sin determinar							

5 Los valores característicos de los 4 ejemplos de la Tabla 2 se encuentran por encima del valor característico máx. según la fórmula (I). La aproximación al valor característico máx. recomendado en la serie 6C, 7C, 8C conduce, como muestra la tabla, a una aproximación del contenido crítico de TDI monomérico libre al 0,10 % en peso. El Ejemplo 9C no se corresponde con la invención en lo referente a la composición de TDI, ya que sólo presenta el 80 % en peso del 2,4-isómero. El prepolímero es con 0,826 con mucho el peor en lo referente a su proporción de TDI libre.

Ejemplos 10 y 11: (no según la invención)

10 Los prepolímeros de NCO se prepararon correspondientemente al Ejemplo 1. Los parámetros de procedimiento pueden extraerse de la Tabla 3.

Tabla 3: Síntesis y caracterización de prepolímeros de TDI no según la invención

Ejemplos			10C	11C	
Tipo de poliéter			Polymeg 2000	Polymeg 1000	
2,4-TDI		[% en peso]	99,8	99,8	
2,6-TDI		[% en peso]	0,2	0,2	
Índice de OH del polioli (de la mezcla de polioles)		[mg de KOH/g]	56	112	
Valor característico		[NCO/OH]	1,70	1,64	
Valor característico _{máx} según la fórmula (I)		[NCO/OH]	1,72	1,66	
Temperatura de reacción		[°C]	80	80	
Valor de NCO	(teór.)	[% en peso]	4,24	2,56	
	(exp.)	[% en peso]	3,86	2,50	

Ejemplos			10C	11C	
Contenido de TDI libre		[%]	< 0,02	< 0,02	
Viscosidad	a 50 °C	[mPa·s]	7340	5350	
*): s.d.: sin determinar					

5 Los ejemplos de la Tabla 3 muestran que, aunque también es completamente posible encontrarse por debajo del valor característico máx. con polioles que sólo presentan grupos OH primarios (Polymeg 1000 y 2000) y a este respecto obtener prepolímeros de NCO que en lo referente a su contenido de libre TDI también bajan del valor del 0,1 % en peso, en lo referente a su viscosidad (capacidad de procesamiento) son claramente peores que los prepolímeros análogos basados en polioles con principalmente grupos OH secundarios. La comparación directa del Ejemplo 10C con el Ejemplo 1 y del Ejemplo 11C con el Ejemplo 5 explica las diferencias.

Ejemplos E1 a E8: Preparación de elastómeros de colada a partir de prepolímeros de NCO según la invención

10 La preparación de elastómeros de colada se realizó de una forma en sí conocida calentando los prepolímeros según la invención a aproximadamente 55 °C y desgasificándolos inicialmente mediante la aplicación de un vacío. El extensor de cadena se agitó luego homogéneamente en estado fundido y la masa fundida que iba a reaccionar se vertió en moldes previamente calentados a aproximadamente 100 °C. Se desmoldearon después de
15 aproximadamente 30 minutos y los cuerpos moldeados se acondicionaron térmicamente durante aproximadamente 24 horas a 110 °C. A continuación se determinaron las propiedades mecánicas (véase la Tabla 4).

Tabla 4: Síntesis y propiedades de los elastómeros de colada E1 a E8

Ejemplo		E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Formulación									
Prep. del Ej. 1	[partes en peso]					100	100	100	100
Prep. del Ej. 5	[partes en peso]	100	100	100	100				
MCDEA	[partes en peso]	17,24				10,39			
Baytec® 1604	[partes en peso]		10,55				6,35		
Ethacure® 300	[partes en peso]			9,8				5,89	
DETDA	[partes en peso]				8,11				4,88
Tinuvin® B75	[partes en peso]					0,5			0,5
Ácido oleico	[partes en peso]		0,5				0,5		
Procesamiento									
Valor característico		1,05	1,10	1,05	1,05	1,05	1,10	1,05	1,05
Valor de NCO	[partes en peso]	4,02	4,02	4,02	4,02	2,42	2,42	2,42	2,42
Viscosidad a 70 °C	[mPa·s]	1096	1096	1096	1096	847	847	847	847
Temperatura del prepolímero	[°C]	60	60	60	60	50	50	50	50
Temperatura del reticulante	[°C]	110	90	23	23	110	90	23	23
Tiempo de colada	[s]	240	150	240	40	450	600	600	60
Temperatura de postcurado	[°C]	110	110	110	110	110	110	110	110
Tiempo de postcurado	[h]	24	24	24	24	24	24	24	24
Propiedades mecánicas									

ES 2 376 019 T3

Ejemplo		E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
	DIN								
Dureza	53505	93	92	83	87	79	79	63	73
Dureza	53505	39	35	26	30	25	25	16	21
Tensión al 50 %	53504	8,61	6,86	4,3	4,62	3,59	3,38	1,92	2,25
Tensión al 100 %	53504	9,6	7,8	5,5	5,5	5,0	4,3	2,6	2,9
Tensión al 300 %	53504	12,8	8,8	7,3	7,6	5,8	5,5	3,9	3,8
Tensión de rotura	53504	28,9	24,2	16,8	23,1	14,9	7,9	9,3	10,5
Alargamiento a la rotura	53504	462	622	655	561	878	556	931	913
Graves	53515	42,77	45,7	45,06	34,46	25	20	17	23
Elasticidad de choque	53512	43	44	39	49	65	70	61	67
Abrasión	53516	63	77	124	80	98	104	168	111
Densidad	53420	1,108	1,109	1,108	1,089	1,065	1,062	1,063	1,051
DVR 22 °C	53517	20	31	35	44	16	13	33	50
DVR 70 °C	53517	47	66	78	72	41	34	77	89

- La Tabla 4 muestra que los prepolímeros de NCO según la invención pueden procesarse sin problemas (es decir, a baja viscosidad del prepolímero, con suficiente tiempo de colada y temperatura de procesamiento) en elastómeros de colada con extensores de cadena amínicos, pudiendo obtenerse elastómeros en el intervalo de durezas de aproximadamente 60 a 95 Shore A dependiendo de la elección del prepolímero y del extensor de cadena.
- 5 Correspondientemente también varían las restantes propiedades mecánicas. Los sistemas duros presentan los altos valores conocidos de otros elastómeros de colada, por ejemplo, respectivamente tensión de rotura, por el contrario tipos más blandos poseen altos valores, respectivamente su alargamiento a la rotura. En conjunto, el espectro de propiedades global que está establecido en el mercado para elastómeros de colada de PUR puede cubrirse bien con elastómeros de colada que se basan en los prepolímeros de TDI según la invención.
- 10 El procedimiento de colada manual también puede realizarse con extensores de cadena tales como, por ejemplo, DETDA que normalmente no pueden procesarse en el procedimiento de colada manual. Este es el resultado de la baja proporción de TDI libre en los prepolímeros de NCO según la invención.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de prepolímeros de NCO basados en toluilendiisocianato con un contenido de toluilendiisocianato monomérico libre de como máximo el 0,1 % en peso y una viscosidad medida a 50 °C de como máximo 5000 mPa·s en un modo de proceder de una sola etapa, caracterizado porque se hacen reaccionar

5 (a) polioléteres con al menos el 85 % de grupos OH secundarios con

(b) toluilendiisocianato con una proporción de 2,4-isómeros de más del 99,5 % en peso, manteniéndose una relación molar de grupos isocianato con respecto a grupos hidroxilo (valor característico) en el intervalo de 1,52:1 a 1,85:1 y con la condición de que el valor característico no supere el valor definido por la fórmula (I)

$$\text{Valor característico}_{\text{máx}} = 1,5982 + 7 / \text{índice de hidroxilo del poliéter} \quad (I)$$

10 a temperaturas de reacción de 40 a 95 °C.

2.- Uso de los prepolímeros de NCO obtenidos según la reivindicación 1 para la preparación de elastómeros de colada de poliuretano mediante reacción de los prepolímeros de NCO con extensores de cadena amínicos aromáticos.

15 3.- Uso según la reivindicación 2, en el que como extensores de cadena amínicos aromáticos se usan éster isobutílico de ácido 3,5-diamino-4-clorobenzoico, 3,5-bis(metiltilio)-2,4-diaminotolueno, 4,4'-diamino-2,2'-dicloro-5,5'-dietildifenilmetano y 2,4-diamino-3,5-dietiltolueno, así como sus isómeros.

4.- Uso de los prepolímeros de NCO obtenidos según la reivindicación 1 para el curado con humedad del aire.

5.- Uso de los prepolímeros de NCO obtenidos según la reivindicación 1 para la preparación de poliuretanos espumados y no espumados.