

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 109**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.10.2007 E 07020566 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2012 EP 1918315**

54 Título: **Procedimiento para la producción de polímeros estables**

30 Prioridad:

02.11.2006 US 591779

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

25.03.2013

73 Titular/es:

**BAYER MATERIALSCIENCE AG (100.0%)
51368 Leverkusen , DE**

72 Inventor/es:

**BARNES, JAMES-MICHAEL;
NEFZGER, HARTMUT, DR.;
GRACIK, CHARLES S.;
BAUER, ERIKA;
PENNINGER, STEFAN DR.;
LURZ, HEINRICH;
MEWS, HORST y
SCHUETZ, THOMAS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 399 109 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de polímeros estables

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de prepolímeros estables y la producción de elastómeros de poliuretano a partir de tales prepolímeros.

5 Los prepolímeros son polímeros terminados en el grupo NCO que se obtienen haciendo reaccionar un poliol con un poliisocianato en un exceso molar, basado en grupos funcionales, a una temperatura que va de temperatura ambiente a aproximadamente 100 °C (en casos especiales también por encima de 100 °C) hasta que se alcanza un valor de NCO constante.

10 Una aplicación importante para tales prepolímeros terminados en NCO es la producción de elastómeros mediante el procedimiento de colada. En la producción de tales elastómeros, el prepolímero experimenta prolongación de cadena inmediatamente después de la producción (es decir, reacción con un poliol de cadena corta (por ejemplo, 1,4-butanodiol) o con una poliamina (por ejemplo, metileno bis(ortocloroanilina) o con agua), o el prepolímero de NCO se enfría (hasta el grado que es ventajoso y posible) a una menor temperatura (temperatura de almacenamiento) con el fin de una posterior prolongación de cadena y almacenamiento.

15 Los elastómeros que se producen con prepolímeros en base a poliisocianatos de alto punto de fusión presentan mejores propiedades que aquellos que están basados en poliisocianatos de bajo punto de fusión o aquellos que son líquidos a temperatura ambiente, tales como diisocianato de tolueno (TDI) o diisocianato de difenilmetano (MDI), por ejemplo.

20 Los elastómeros colados pueden obtenerse en principio no solo por el procedimiento de prepolímero sino también por el procedimiento de una sola etapa, en el que una mezcla de poliols de cadena larga y de cadena corta se hace reaccionar con uno o más poliisocianatos. Sin embargo, la desventaja del procedimiento de una sola etapa es que solo se obtienen elastómeros de calidad inferior, especialmente si se usan poliisocianatos de alto punto de fusión, porque los intermedios formados mediante el poliol de cadena corta (prolongador de cadena) y el poliisocianato de alto punto de fusión en algunos casos precipitan en el fundido de reacción y, por lo tanto, experimentan una reacción adicional, evitando el desarrollo de un peso molecular ordenado adicional. Esta es una razón por la que el procedimiento de prepolímero normalmente conduce a mejores productos.

25 Otra característica favorable de la ruta de síntesis de prepolímero es que una porción del calor de reacción ya se ha retirado en la etapa de prepolímero, por lo que el calor exotérmico de reacción generado durante el procedimiento de formación de polímero real es menor. Esto tiene un efecto favorable sobre la velocidad de desarrollo de peso molecular y permite mayores tiempos de colada - una ventaja de procesamiento.

30 La ruta de síntesis de prepolímero es particularmente ventajosa para sistemas basados en MDI (punto de fusión del isómero 4,4' aproximadamente 42 °C) porque el punto de fusión del poliisocianato se reduce con la prepolimerización. El MDI puede llevarse a una forma que es líquida a temperatura ambiente por prepolimerización (es decir, formación de prepolímero de NCO), que hace de forma natural al procesamiento significativamente más simple en comparación con la forma sólida. La prepolimerización de MDI ralentiza también la dimerización indeseable del poliisocianato monomérico notablemente.

35 La Patente de Estados Unidos 6.515.125 enseña que los prepolímeros de poliisocianato parcialmente trimerizados de diisocianato de tolueno (TDI) o diisocianato de difenilmetano (MDI) son estables en forma líquida sin formación de sólidos.

40 También es posible incorporar grupos alofanato en los prepolímeros de NCO de tipo MDI (Patente de Estados Unidos 5.440.003), como resultado de lo cual la capacidad de almacenamiento puede conseguirse análogamente en el estado líquido a 25 °C. Esto se consigue de una manera análoga a la desvelada en la Patente de Estados Unidos 4.738.991.

45 Sin embargo, ni la trimerización ni la incorporación de grupos alofanato puede usarse para un poliisocianato de alto punto de fusión tal como NDI porque, a diferencia del MDI, el NDI muestra una tendencia notablemente menor hacia la trimerización y los grupos alofanato incorporados en sistemas basados en NDI conducen a un aumento muy brusco en la viscosidad.

50 En la bibliografía se describe también un número de posibilidades para proporcionar MDI a temperatura ambiente en forma de prepolímeros de NCO líquidos y estables. En las Patentes de Estados Unidos 4.115.429 y 4.118.411 este objeto se consiguió haciendo reaccionar (a) cantidades específicas de isómeros 2,4' mezcladas con isómeros 4,4' con (b) propilenglicol o poli-1,2-propilenglicol. Sin embargo, en los sistemas prolongados con glicol, el uso de mezclas de isómeros conduce a elastómeros que tienen propiedades inferiores. Esto mismo se aplica a mezclas de isómeros de diisocianato de fenileno. Sin embargo, el uso de mezclas de isómeros debe estar descartado para NDI, debido a la ausencia de disponibilidad comercial.

55

- 5 En la Patente de Estados Unidos 4.490.300, la cristalización de MDI se evita por reacción con un diol que lleva grupos voluminosos, tales como 2-metil-2-fenil-1,3-propanodiol o fenil-1,2-etanodiol. Sin embargo, la desventaja de este enfoque, es que los segmentos rígidos se forman de una manera menos ordenada, dando como resultado el deterioro de las propiedades que, para elastómeros de poliuretano basados en NDI (PU) es inaceptable debido a las aplicaciones extremadamente exigentes para las que se usan.
- En el caso de MDI, puede conseguirse una reducción del punto de fusión de 14 °C a 40 °C o de 0 °C a 25 °C, por ejemplo por reacción con un diol. Por lo tanto, el objeto se consigue satisfactoriamente para sistemas que contienen MDI y también se usa en la industria.
- 10 Sin embargo, en el procedimiento de prepolímero, son críticas una serie completa de condiciones límite que deben observarse. Son, en particular, la capacidad de almacenamiento del prepolímero y la viscosidad del prepolímero. Además, como se ha mencionado anteriormente, las medidas tomadas para licuar el poliisocianato, es decir, reducir el punto de fusión del poliisocianato, no deben afectar negativamente a las propiedades del PU en las aplicaciones particulares en ningún grado.
- 15 Es deseable que los prepolímeros de NCO sean estables a la temperatura de almacenamiento, es decir, tanto como sea posible para que no tengan lugar reacciones secundarias y para que la viscosidad cambie solo ligeramente con el tiempo y permanezca dentro del intervalo de procesamiento.
- 20 En algunos sistemas, además, altas concentraciones de poliisocianato monomérico libre son indeseables debido a problemas toxicológicos. Los poliisocianatos monoméricos libres pueden retirarse en gran medida del prepolímero por evaporación de película fina o trayectoria corta. Sin embargo, este procedimiento es muy caro y también conduce a elastómeros que tienen propiedades inferiores debido a que la longitud de los segmentos rígidos permanece restringida a bloques de construcción fabricados solo de dos moléculas de diisocianato y una molécula de prolongador de cadena.
- 25 En el caso de NDI, sin embargo, esta medida no solo es absolutamente necesaria debido a su mayor punto de ebullición en comparación con TDI y diisocianato de parafenileno (PPDI), por ejemplo, sino que solo puede implementarse a escala industrial a un coste significativamente mayor, aunque resolviera el problema de estabilidad de sedimentación como se analiza más adelante.
- 30 Los prepolímeros que tienen un contenido relativamente bajo de poliisocianato libre pueden producirse de una manera comparativamente fácil, particularmente si se usan poliisocianatos que tienen grupos NCO de diferente reactividad, debido a que el grupo NCO más reactivo en cada caso se fija preferentemente al polioli. Los ejemplos de tales prepolímeros son prepolímeros de NCO basados en diisocianato de 2-4-toluileno o diisocianato de isoforona (IPDI). Adicionalmente, los grupos NCO de diferente reactividad también permiten que la estequiometría de los grupos NCO a OH se reduzca bastante por debajo de 2:1, debido a la pre-prolongación limitada del polioli, que restringe el aumento de viscosidad.
- 35 En el caso de 1,5-NDI, los grupos NCO son prácticamente idénticos en términos de su reactividad. Por lo tanto, si la estequiometría se reduce por debajo de 2:1, la proporción de poliisocianato monomérico libre en el prepolímero de NCO es menor, aunque a un mayor nivel que con sistemas análogos de 2,4-TDI y 2,4'-MDI, pero el grado de pre-prolongación y aumento resultante en la viscosidad son mucho más evidentes. Una viscosidad que aumenta bruscamente es muy desventajosa para aplicaciones de PU. Una viscosidad elevada es una desventaja de procesamiento considerable, por lo que la estequiometría de los grupos NCO y OH, particularmente en el caso de
- 40 prepolímeros basados en NDI, debe elegirse con especial cuidado.
- Se sabe también que la viscosidad de prepolímeros de NCO basados en propilenglicoles es menor que la de los prepolímeros de NCO basados en poliadipato polioles en condiciones por lo demás idénticas. La estructura química de los componentes estructurales tiene un efecto evidente sobre las propiedades.
- 45 Se sabe también que la viscosidad del prepolímero puede mantenerse baja si el poliisocianato se usa en un gran exceso molar.
- 50 Los prepolímeros de NCO basados en TDI o MDI, por ejemplo, se producen preparando el poliisocianato líquido, opcionalmente fundido, y añadiendo lentamente el polioli. Este procedimiento asegura que en cualquier fase de la reacción, los grupos NCO están en exceso en comparación con los grupos hidroxilo. Esta medida evita la pre-prolongación del polioli y tiene un efecto favorable sobre la viscosidad del prepolímero de NCO. Sin embargo, este procedimiento no puede usarse para prepolímeros de MDI, debido a que el uso de poliisocianato fundido en este caso significaría que la reacción tendría que realizarse por encima del punto de fusión de NDI (aproximadamente 127 °C), que aparte de todos los problemas técnicos de la planta significaría también que todas las trayectorias de reacción que conducen a elementos estructurales que aumentan la viscosidad estarían abiertas al desarrollo de prepolímeros de NCO durante algún tiempo.
- 55 Queda claro a partir del análisis anterior que los prepolímeros basados en poliisocianatos de alto punto de fusión, tales como NDI, presentan un problema técnico muy particular. Sería deseable retirar (por ejemplo, por procedimientos de destilación) los poliisocianatos de alto punto de fusión que, como monómeros, tienen una

tendencia particular a cristalizar a partir de los prepolímeros. Tal retirada no es factible o es factible únicamente con una dificultad técnica considerable debido al alto punto de ebullición asociado con el alto punto de fusión de tales poliisocianatos. Las medidas adecuadas para otros poliisocianatos, tales como variar la estequiometría, incorporar aditivos que inhiben la cristalización, etc. son imposibles o posibles solo dentro de ciertos límites por las razones ya especificadas.

La producción de prepolímeros de NCO utilizables y estables basados en NDI, por lo tanto, es insatisfactoria con las medidas mencionadas anteriormente.

Como ya se ha indicado anteriormente, los prepolímeros de NCO que no se han sometido a una etapa de evaporación de película fina o de trayectoria corta, siempre contienen moléculas de poliisocianato monomérico no reaccionadas. En el caso de NDI, están caracterizados por una mala solubilidad en el prepolímero de NCO, de manera que cristalizan a bajas temperaturas. Adicionalmente, debido a su alta densidad, el poliisocianato de alto punto de fusión cristalizado sedimenta en el fondo del recipiente de almacenamiento. Esto significa que los contenedores de almacenamiento tendrían que estar agitados con una rueda de paletas anclada al fondo. Los prepolímeros que contienen sedimentos no solo son inadecuados para la reacción de prolongación de cadena debido a que la prolongación no puede tener lugar, o no puede tener lugar en una extensión suficiente, sino que también presentan riesgo de bloqueos en tuberías y máquinas. Hasta ahora, tales prepolímeros de NCO por lo tanto han experimentado un procesamiento adicional inmediatamente después de la producción, puesto que permiten periodos de almacenamiento solo extremadamente cortos a las altas temperaturas necesarias.

Adicionalmente, los prepolímeros de NCO basados en NDI no pueden convertirse al estado líquido por calentamiento sin un efecto negativo correspondiente sobre la viscosidad y el contenido de NCO.

Para los fines de homogeneización antes de la prolongación de cadena, los prepolímeros basados en poliisocianatos de alto punto de fusión tendrían que calentarse a una temperatura adecuada para disolver o fundir el poliisocianato sólido en el prepolímero de NCO. Este procedimiento no solo es costoso sino que, debido a la elevada temperatura, también conduce a un aumento en las reacciones secundarias y, por lo tanto, a un aumento brusco en la viscosidad y una reducción en el contenido de NCO, de manera que los prepolímeros son o resultan inutilizables.

Estos problemas, en particular respecto a los prepolímeros de NDI, se resumen en "Solid Polyurethane Elastomers", P. Wright y A.P.C. Cummings, Maclaren and Sons, Londres 1969, página 104 et seq./capítulo 6.2, de la siguiente manera:

6.2.1. Sistemas de prepolímero inestables (Vulkollan)

El Vulkollan se fabrica mediante una ruta de prepolímero, aunque el prepolímero no es almacenable y debe hacerse reaccionar adicionalmente en un corto intervalo de tiempo ... El prepolímero formado de esta manera es relativamente inestable puesto que pueden tener lugar reacciones secundarias indeseables adicionales. Para reducir la posibilidad de que ocurran estas reacciones secundarias, la siguiente etapa en el procedimiento, es decir, la prolongación de cadena, debería tener lugar tan pronto como sea posible pero dentro de un máximo de 30 minutos".

En vista de los problemas analizados anteriormente y del hecho de que no hay prepolímeros de NCO disponibles en el mercado producidos a partir de NDI y que, como consecuencia, hasta ahora se ha tenido que renunciar a las ventajas de los prepolímeros de NCO producidos previamente en la producción de elastómeros colados de poliuretano, da lugar al objeto de la presente invención.

Sumario de la invención

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento que no presente las desventajas descritas anteriormente y que proporcione prepolímeros de NCO que sean estables y homogéneos o capaces de formar un fundido estable y transparente y que tengan viscosidades indeseables a la temperatura de procesamiento.

Un objetivo adicional de la presente invención era proporcionar un procedimiento para producción de elastómeros a partir de tales prepolímeros, en el que las propiedades de estos elastómeros corresponden tanto como sea posible a las propiedades de aquellos elastómeros colados obtenidos con los procedimientos conocidos.

Sorprendentemente, estos objetivos se consiguen mediante el procedimiento para la producción de prepolímeros estables basado en poliisocianatos de alto punto de fusión, más preferentemente NDI, descrito en mayor detalle a continuación. Aunque el procedimiento de la presente invención se describe con mayor detalle con referencia específica a NDI, el procedimiento de la presente invención puede realizarse de forma práctica también usando otros poliisocianatos de alto punto de fusión (es decir, poliisocianatos con puntos de fusión o intervalos de fusión mayores de 70 °C) tales como diisocianato de p-fenileno (PPDI) y diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenilo (TODI).

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para producir prepolímeros de NCO estables que tienen un contenido de NCO del 2,5 al 6 % en peso y una viscosidad media a 100 °C de <5000 mPas, que están basados en

un poliisocianato de alto punto de fusión, preferentemente diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI) en el que

a) un poliisocianato de alto punto de fusión, preferentemente diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI), se hace reaccionar (de forma continua o en una base discontinua) con

5 b) uno o más polioles que tienen un peso molecular promedio de 1000 a 3000 g/mol, una viscosidad de <700 mPas (medida a 75 °C) y una funcionalidad de 1,95 a 2,15, preferentemente seleccionada entre el grupo que comprende poliésteres polioles, poli-ε-caprolactona polioles, policarbonato polioles, poliéter polioles y α-hidro-ω-hidroxi poli(oxitetrametilen)polioles en una proporción de grupos de NCO a OH de 1,55:1 a 2,35:1, preferentemente de 1,60:1 a 2,15:1, a una temperatura de 80 °C a 240 °C,

10 c) opcionalmente, en presencia de una o más sustancias auxiliares y aditivos, con enfriamiento rápido de la mezcla de reacción, en la que el NDI no reaccionado aún presente después de la reacción de conversión no se retira (por evaporación de película fina o de trayectoria corta, por ejemplo).

15 Cuando, de acuerdo con la invención, el NDI no reaccionado no se retira, está presente en cantidades de más del 0,3 % en peso, preferentemente de más del 1 % en peso y de menos del 5 % en peso basado en el peso del prepolímero.

20 Los poliéster polioles adecuados incluyen aquellos producidos de acuerdo con la técnica anterior, normalmente por policondensación de ácido policarboxílico con un exceso molar de poliol. Los poli-ε-caprolactona polioles se obtienen mediante polimerización con apertura de anillo de ε-caprolactona usando moléculas iniciadores bifuncionales, incluyendo agua, aunque normalmente polioles alifáticos. Los policarbonato polioles son compuestos que contienen grupos terminales hidroxilo y, como promedio, al menos 3 grupos carbonato. Los poliéter polioles son predominantemente óxidos de polipropileno o propileno co-etileno polimerizados con iniciadores bifuncionales. Los α-hidro-ω-hidroxi poli(oxitetrametilen)polioles se obtienen por la polimerización con apertura de anillo de tetrahidrofurano.

25 La producción de prepolímeros de acuerdo con la presente invención tiene lugar, al contrario que en los procedimientos conocidos, calentando el poliol a una temperatura de 80 a 160 °C y mezclando el poliol calentado con el poliisocianato de alto punto de fusión. La temperatura de partida exacta para la formación del prepolímero depende del tamaño del lote y la naturaleza del recipiente, y se determina fácilmente en ensayos preliminares para establecer que las temperaturas alcanzadas debido a la naturaleza exotérmica de la reacción son suficientes para fundir el poliisocianato sólido de alto punto de fusión que se usa en la mezcla de reacción, o para obtener un fundido homogéneo y transparente. Si se usa 1,5-NDI, la temperatura necesaria está en el intervalo de aproximadamente 30 120 a 135 °C, preferentemente de 125 a 130 °C. Después de obtener un fundido homogéneo y transparente (final de la reacción), el prepolímero de NCO se enfría rápidamente por debajo de 70 °C, se transfiere a contenedores de almacenamiento o transporte y después se almacena a temperatura ambiente. El enfriamiento rápido (de la temperatura al final de la reacción) a por debajo de 70 °C significa, en relación con el procedimiento de acuerdo con 35 la invención, lo siguiente:

A) un tiempo de residencia máximo de ½ horas en el intervalo de temperatura desde la temperatura al final de la reacción hasta una temperatura de 130 °C y

B) un tiempo de residencia máximo de 1,5 horas en el intervalo de temperatura desde la temperatura al final de la reacción hasta una temperatura de 110 °C y

40 C) un tiempo de residencia máximo de 7,5 horas en el intervalo de temperatura desde la temperatura al final de la reacción hasta una temperatura de 90 °C y

D) un tiempo de residencia máximo de 72 horas en el intervalo de temperatura desde el final de la reacción hasta una temperatura de 70 °C.

45 Cuanto menor es la cantidad de prepolímero de NCO a enfriar, más fácil es adherirse técnicamente a las especificaciones anteriores. A escala de laboratorio, es decir, en el caso de cantidades hasta aproximadamente 10 kg, en algunos casos puede ser suficiente realizar el procedimiento de enfriamiento con aire, o posiblemente con medios líquidos, tales como un baño de agua o aceite. A escala industrial, es decir, en el caso de cantidades tales como 100 kg o 5 toneladas, es posible usar no solo sistemas de intercambio de calor eficaces sino también la alternativa normalmente menos costosa de descargar el producto de reacción caliente en un material más antiguo, ya enfriado, acompañado de agitación intensa o circulación por bombeo. En este caso, el material ya enfriado está contenido en un recipiente agitado cuya temperatura se selecciona dependiendo de la proporción cuantitativa de material nuevo a antiguo, de manera que la temperatura en la mezcla de final de la etapa de descarga no sea mayor de 100 °C. El propio procedimiento de descarga debe estar diseñado para posibilitar que todos los parámetros con respecto a la velocidad de enfriamiento se adhieran a todas las porciones del producto antiguo y nuevo. La mezcla 55 resultante de porciones de producto antiguo y nuevo, que se ha enfriado a temperaturas no mayores de 100 °C, se enfría después adicionalmente a una temperatura por debajo de 70 °C, posiblemente por enfriamiento del recipiente.

En esta fase del procedimiento, el procedimiento para llenar los contenedores de almacenamiento se realiza de una manera que asegura no solo que sigue habiendo producto suficiente en el contenedor de descarga a una temperatura tal que el siguiente lote parcial de prepolímero se enfríe a la temperatura mencionada anteriormente, sino también que la exposición a temperatura global se minimiza.

- 5 Para la producción de cantidades dimensionables de prepolímero, sin embargo, a menudo es más fácil y más barato realizar la producción continuamente usando extrusoras de reacción en lugar de recipientes de reacción discontinuos.

La producción de prepolímeros de NCO en extrusoras de reacción es conocida. En la producción de poliuretanos termoplásticos, el procedimiento con extrusora se usa de manera análoga. En la extrusión de poliuretanos termoplásticos, el prepolímero de NCO no se aísla sino que se hace reaccionar adicionalmente directamente en la extrusora de reacción para formar el poliuretano termoplástico. El documento DE-A 42 17 367 describe cómo poliéster polioles sustancialmente lineales que tienen pesos moleculares de 500 a 5000 g/mol se hacen reaccionar con diisocianatos que tienen la fórmula OCN-Z-NCO en una proporción NCO/OH de 1,1 a 5,0 para formar prepolímeros de NCO. Se usan aquí, preferentemente, diisocianato de 4,4'-difenilmetano y diisocianato de 1,5-naftaleno.

En una realización del procedimiento de la presente invención, el prepolímero de NCO está continuamente en una extrusora de reacción. La mezcla de reacción compuesta de polioliol y diisocianato aromático se calienta en una de las primeras zonas de la extrusora a temperaturas de al menos 180 °C hasta como máximo 240 °C y en las zonas posteriores de la extrusora, con aplicación de un vacío parcial para conseguir una desgasificación extensiva, se enfría rápidamente a temperaturas preferentemente por debajo de 100 °C, preferentemente por debajo de 80 °C. El fundido obtenido se transfiere a recipientes cargados con gas inerte.

Cuando se usa la realización con extrusora de la presente invención, generalmente se introduce un agente anti-envejecimiento en la mezcla de polioliol.

Cuando se usa una extrusora de reacción, por supuesto es relativamente fácil adherirse a las condiciones para el procedimiento de enfriamiento definidas anteriormente seleccionado un caudal adecuado además de ajustar las temperaturas en las zonas de calentamiento y enfriamiento individuales.

Los polioles usados para producir los prepolímeros de NCO preferentemente se almacenan en un recipiente de almacenamiento a una temperatura elevada antes de uso. Ha resultado ventajoso almacenar los poliéster polioles en un intervalo de temperatura de 100 a 140 °C y almacenar los poliéster polioles a temperaturas entre 80 y 120 °C.

30 Para producir elastómeros colados, los prepolímeros de NCO de la presente invención se calientan a temperatura elevada y se hacen reaccionar con uno o más prolongadores de cadena.

Los prolongadores de cadena adecuados son conocidos por los expertos en la materia.

Prolongadores de cadena adecuados incluyen: α,ω -dioles lineales y alifáticos que tienen a 2 a 12 átomos de C; poliaminas aromáticas y agua. Se prefieren butanodiol, hexanodiol, hidroquinona etoxilada y ciclohexanodiol, individualmente o mezclados entre sí. Otros componentes de reacción posibles, además de los prolongadores de cadena, son los polioles usados para producir los prepolímeros de NCO y también aquellos que no son un constituyente del prepolímero pero que tienen una fase compatible con ellos, por ejemplo, poliadipato polioles. Se prefiere que solo se usen combinaciones tales que no conduzcan a una separación de fases. Los polioles de mayor funcionalidad, tales como trioles (por ejemplo 1,1,1-trimetilol propano) pueden usarse también en pequeñas cantidades, adicional o exclusivamente, en la producción de elastómeros colados, preferentemente junto con agua como el prolongador de cadena.

Pueden incluirse también, por ejemplo, sustancias auxiliares y aditivos conocidos de la técnica anterior, tales como catalizadores, estabilizadores y emulsionantes.

Ejemplos de catalizadores adecuados son trialkilaminas, poliaminas peralkiladas, diazabicyclooctano, dioctoato de estaño, dilaurato de dibutil estaño, N-alkil morfolina, plomo, cinc, calcio, octoato de magnesio, los naftenantos correspondientes, p-nitrofenolato, etc.

Ejemplos de estabilizadores adecuados son ácidos de Brønsted y Lewis, tales como ácido clorhídrico, cloruro de benzoílo, ácidos organominerales (por ejemplo, dibutil fosfato), también tricloruro de boro, ácido adípico, ácido glutárico, ácido succínico y málico, ácido racémico, ácido cítrico, etc.

50 Pueden usarse también estabilizadores de UV, tales como 2,6-dibutil-4-metilfenol, estabilizadores de hidrólisis (por ejemplo, carbodiimidias) así como emulsionantes, estabilizadores de espuma, reguladores de celda, agentes de soplado, retardantes de llama y cargas. Las sustancias auxiliares adecuadas y aditivos se desvelan, por ejemplo, en G. Oertel, Polyurethane Handbook, 2ª edición, Carl Hanser Verlag, Munich, 1994, capítulo 3.4.

Los prepolímeros producidos de acuerdo con la presente invención son útiles para la producción de elastómeros

colados espumados o no espumados.

El procedimiento para producir los elastómeros colados basado en los prepolímeros producidos de acuerdo con la invención, en principio, es el mismo que para producir elastómeros colados basados en otros prepolímeros. En relación con esto se hace referencia a la técnica anterior.

5 La invención se ilustra con más detalle mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Producción y propiedades de los prepolímeros de NCO

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)

10 Se deshidrataron 100 partes en peso de una poli-ε-caprolactona iniciada con neopentil glicol, que tenía un valor de hidroxilo de 72 mg de KOH/g, y mezclaron a 118 °C con 26,03 partes en peso de Desmodur® 15 (diisocianato de naftaleno de Bayer MaterialScience AG). Después de 11 minutos, la temperatura de reacción subió 129 °C. La mezcla se enfrió en 10 minutos a 65 °C. El prepolímero se dividió en varias muestras y las muestras se ensayaron después de varios tiempos de almacenamiento. Se determinó la viscosidad (medida a 120 °C), el aspecto (evaluado a una temperatura de 50 °C) y el valor de NCO (véase la Tabla 1).

15 **Tabla 1** Condiciones de almacenamiento y propiedades del prepolímero

Prepolímero Nº	Temperatura de almacenamiento	Tiempo	Viscosidad	Valor de NCO	Aspecto
	[°C]	[h]	[mPas] a T	[% en peso NCO]	[a 50 °C]
1.1	65	16	1320 a 120°C	3,9	transparente
1.2	80	48	1440 a 120°C	3,8	transparente
1.3	100	24	1920 a 120°C	3,6	transparente
1.4	23	1000	1320 a 120°C	3,9	transparente
1.5	23	0	1320 a 120°C	3,9	transparente

20 Las condiciones de almacenamiento elegidas en la Tabla 1 cubren diversas cargas de temperatura concebibles a las que el prepolímero podría exponerse después de la producción. Por ejemplo, "16 h a 65 °C" (Prepolímero 1.1, Tabla 1) simula el procedimiento de enfriamiento que el polímero podría experimentar después de ser introducido en contenedores pequeños, por ejemplo latas de 60 litros, en el peor de los casos. "48 h a 80 °C" (Prepolímero 1.2, Tabla 1) y "24 h a 100 °C" (Prepolímero 1.3, Tabla 1) podrían ser operaciones de calentamiento antes del procesamiento adicional. "1000 h a 23 °C" (Prepolímero 1.4, Tabla 1) es un periodo de tiempo requerido entre la producción y el procesamiento adicional. Aquí, el valor de viscosidad es el mismo que al comienzo del almacenamiento a temperatura ambiente (Prepolímero 1.5, Tabla 1). Esto muestra que después de la producción, el almacenamiento y la conversión a un estado utilizable (calentamiento), los prepolímeros de la presente invención son adecuados para producir elastómeros colados.

Producción de elastómeros colados usando los prepolímeros del Ejemplo 1

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)

30 Se desgasificaron 100 partes en peso de prepolímeros de NCO del Ejemplo 1, almacenados durante diversas extensiones de tiempo y a diferentes temperaturas, calentados a 110 °C, y se mezclaron con 3,55 partes en peso de 1,4-butanodiol. La mezcla de reacción se vertió en un molde precalentado a una temperatura de 108 °C a 110 °C, se desmoldeó después de 18 minutos, y se acondicionó en un horno de secado con circulación de aire durante 16 horas a 110 °C. Se determinaron las propiedades mecánicas (véase la Tabla 2).

Tabla 2 Formulación, producción y propiedades de elastómeros colados usando los prepolímeros del Ejemplo 1

	Elastómero colado		A	B	C	D
	Prepolímero		1.1	1.2	1.3	1.4
Condiciones de almacenamiento del prepolímero:	Tiempo de almacenamiento	[h]	16	48	24	1000
	Temperatura de almacenamiento	[°C]	65	80	100	23
	NCO (teórico)	[% en peso]	3,98	3,98	3,98	3,98
	NCO (medido)	[% en peso]	3,9	3,8	3,6	3,9

(continuación)

	Elastómero colado		A	B	C	D
	Prepolímero		1.1	1.2	1.3	1.4
Formulación:	Prepolímero	[partes en peso]	100	100	100	100
	1,4-butanodiol	[partes en peso]	3,55	3,55	3,55	3,55
	Valor característico teórico		121	121	121	121
Procesamiento:	Temperatura del prepolímero	[°C]	110	110	110	110
	Temperatura del butanodiol	[°C]	23	23	23	23
	Tiempo de colada	[s]	195	255	240	210
	Tiempo de liberación	[min]	11	11	12	12
	Temperatura de molde	[°C]	108	108	108	110
	Después del desmoldeo	[min]	18	18	18	18
Propiedades mecánicas	Dureza, DIN 53505	[Shore A]	95	95	94	91
	Dureza, DIN 53505	[Shore D]	45	38	36	46
	Tensión 100 %, DIN 53504	[MPa]	10,55	10,67	9,54	11,31
	Tensión 300 %, DIN 53504	[MPa]	15,44	16,11	16	16,86
	Límite elástico, DIN 53504	[MPa]	42,4	47,7	46,6	44,14
	Alargamiento a rotura, DIN 53504	[%]	611	596	522	559
DIN 53515	Resistencia de propagación de desgarro	[kN/m]	47,97	44,12	33,28	54,6
DIN53516	Abrasión	[mm ³]	34	40	43	28
DIN53420	Densidad	[g/mm ³]	1,159	1,16	1,15	1,161
DIN53517	Deformación remanente, 70 °C	[%]	27,3	28,1	27,6	26

Producción de prepolímeros de NCO de acuerdo con la invención y que no están de acuerdo con la invención.

Ejemplo 3

5 Los prepolímeros se produjeron como se ha descrito en el Ejemplo 1. Las formulaciones y las propiedades de los prepolímeros pueden encontrarse en la Tabla 3.

Tabla 3

Formulación:		3.1 C	3.2 C	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7 C
Poli-ε-caprolactona ^{*)}	[partes en peso]	80	80	80	80	80	80	80
NDI	[partes en peso]	11,55	14,70	18,38	20,48	20,48	24,15	28,35
Proporción molar de NDI a poli-ε-caprolactona		1,1:1	1,4:1	1,75:1	1,95:1	1,95:1	2,3:1	2,7:1
NDI libre (teor.)	[% en peso]	0,60	1,00	1,49	2,38	2,38	3,50	4,00
Temperatura inicial del polioli	[°C]	112	116	118	117	117	122	125

(continuación)

Formulación:		3.1 C	3.2 C	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7 C
Exotérmica, T _{máx}	[°C]	129,5	128,1	129,5	127,6	127,3	125,9	125,7
Tiempo de reacción hasta T _{máx}	[min]	16	13	17	11	16	12	12
NCO, teor.	[% en peso]	0,46	1,77	3,20	3,98	3,98	5,24	6,58
NCO, encontrado	[% en peso]	0,28	1,58	2,95	3,66	3,72	5,03	6,32
Viscosidad ^{*)}	[mPas a 120 °C]	>100000	8700	1650	1110	1050	625	435
Viscosidad ^{*)}	[mPas a 100 °C]	>100000	18500	3100	2150	2050	1020	815
Viscosidad después del almacenamiento								
24 h a 100 °C	[mPas a 120 °C]	n.d.	15200	4550	2700	2600	1220	875
24 h a 100 °C	[mPas a 100 °C]	n.d.	38900	10400	4850	4700	2120	1700
48 h a 80 °C	[mPas a 120 °C]	n.d.	14700	2350	1350	1350	800	545
48 h a 80 °C	[mPas a 100 °C]	n.d.	35400	4700	2400	2430	1500	1035
1,5 meses / temp. ambiente	[mPas a 120 °C]	n.d.	10700	1900	1250	1100	700	540
1,5 meses / temp. ambiente	[mPas 100 °C]	n.d.	23000	3700	2450	2250	1405	1114
NCO después del almacenamiento								
24 h a 100 °C	[% en peso]	n.d.	1,38	2,63	3,37	3,32	4,54	5,79
48 h a 100 °C	[% en peso]	n.d.	1,47	2,78	3,56	3,59	4,72	5,97
1,5 meses / temp. ambiente	[% en peso]	n.d.	1,51	2,86	3,58	3,64	4,78	6,42
Condición del agregado a temp. ambiente:								
Después de 1 día		sólido	turbio	transpa- rente	transpa- rente	transpa- rente	transpa- rente	turbio
Después de 3 días		sólido	turbio	transpa- rente	transpa- rente	transpa- rente	transpa- rente ^{*)}	sólido
Después de 7 días		sólido	turbio	turbio	transpa- rente	transpa- rente	transpa- rente ^{*)}	sólido
Manchitas después de 1,5 meses		sólido	no	no	sí	sí	sí	sí
Forma un fundido transparente a	[°C]		50	50	60	50	85	>95
^{*)} poli-ε-caprolactona iniciada con neopentil glicol con un valor de hidroxilo de 72 mg KOH/g ^{**)} valores de viscosidad determinados con un viscosímetro Haake ^{*)} transparente, trazas de NDI sólido C comparación								

Los ejemplos de la Tabla 3 muestran que solo los prepolímeros en los que las proporciones molares de diisocianato a polioliol están dentro del intervalo requerido en la invención de los Solicitantes (formulaciones 3.3 a 3.6, Tabla 3) son utilizables, es decir, en términos tanto de sus características de fusión como de su reología, particularmente también la reología después del almacenamiento.

Producción de elastómeros colados de acuerdo con la invención y que no están de acuerdo con la invención usando prepolímeros de acuerdo con la invención y que no están de acuerdo con la invención a partir del Ejemplo 3

Ejemplo 4

Los elastómeros colados se produjeron usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 2.

10 La Tabla 4 expone las formulaciones, condiciones de procesamiento y propiedades mecánicas de los elastómeros

ES 2 399 109 T3

colados (F a K) producidos usando los prepolímeros correspondientes. Debido a su alta viscosidad, el Prepolímero 3.1 C (que no está de acuerdo con la invención) no pudo convertirse en un elastómero colado. Esto fue aún posible con los Prepolímeros 3.2 C y 3.7 C, que tampoco están de acuerdo con la invención, aunque solo aceptando una mayor temperatura de partida en el caso del Prepolímero 3.2 C (elastómero colado F).

5

Tabla 4

			E	F	G	H	I	J	K
Condiciones de almacenamiento del prepolímero	Tiempo de almacenamiento	[h]	16	16	16	16	16	16	16
	Temperatura de almacenamiento	[°C]	65	65	65	65	65	65	65
Formulación:	Prepolímero N°	[100 partes]	3,1 C	3,2 C	3,3	3,4	3,5	3,6	3,7 C
	NCO (teor.)	[% en peso]	0,50	1,77	3,20	3,98	3,98	5,24	6,58
	Reticulante B	[partes en peso]	n/a	1,65	2,98	3,71	3,71	4,88	6,13
	Valor característico			115	115	115	115	115	115
Procesamiento:	Temperatura prep.	[°C]		130	110	110	110	110	110
	Temperatura reticulante	[°C]		23	23	23	23	23	23
	Tiempo colada	[s]			150	135	140	105	60
	Tiempo liberación	[min]			18	10	10	8	6
	Temperatura tabla	[°C]			125	125	125	125	125
	Temperatura molde	[°C]			116	116	116	116	116
	Después del desmoldeo	[min]		18	25	18	18	18	18
Propiedades mecánicas:	Dureza (DIN 53505)	[Shore A]		80	91	92	91	93	93
DIN 53504	Tensión 100 %	[MPa]		4,86	8,02	9,85	10,23	12,7	14,38
DIN 53504	Tensión 300 %	[MPa]		8,14	12,07	15,08	16	18,87	21,62
DIN 53504	Límite elástico	[MPa]		18,93	31,56	45,5	46,15	42,92	33,51
DIN 53504	Alargamiento a rotura	[%]		551	633	570	541	523	437
DIN 53515	Resistencia a propagación desgarro	[kN/m]		43,9	39,6	43,8	47,5	55,6	57,2
DIN 53516	Abrasión	[mm ³]		96	49	33	44	33	41

(continuación)

			E	F	G	H	I	J	K
DIN 53420	Densidad	[g/mm ³]		1,141	1,153	1,158	1,159	1,167	1,176
DIN 53517	CS 22 °C	[%]		30,8	22,7	21,1	22,2	32,4	7,2
DIN 53517	CS 70 °C	[%]		66,1	48,3	31,5	36,6	34,7	28,9
DIN 53517	CS 100 °C	[%]		83,9	58,1	42,3	43,4	41,8	39
DIN 53517	CS 120 °C	[%]		113,5	97,2	81,4	80,4	74,4	77,1
C = comparación Reticulante B = 1,4-butanodiol CS = deformación remanente (E): la producción del elastómero colado correspondiente no fue posible.									

Ejemplo 5 Producción de un prepolímero estable en una extrusora

Equipo y dispositivos usados:

Extrusora de doble husillo de Werner y Pfleiderer con 9 zonas y árboles co-rotatorios de 53 mm.

5 Materias primas usadas:

Poliéster 1: policaprolactona iniciada con neopentilglicol (valor de hidroxilo 72)

Poliéster 2: adipato de polibutileno modificado, con un valor de hidroxilo de 45 (documento EP 1 274 758) 1,4-butanodiol

10 NDI: diisocianato de 1,5-naftaleno disponible en el mercado en Bayer MaterialScience AG con el nombre Desmodur[®] 15.

BHT (hidroxitolueno butilado): 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol.

Preparación: se introdujo NDI (Desmodur[®] 15) a temperatura ambiente en la tolva de un alimentador de dosificación de polvo K-Tron. La dosificación se ajustó a la velocidad de dosificación deseada.

15 Un policaprolactona poliéster iniciado con neopentilglicol (valor de hidroxilo 72; Poliéster 1) se puso en un recipiente de almacenamiento y se añadieron 500 ppm de antioxidante (BHT). Una bomba de engranajes de la serie Zenith B (5,6 ml/rev) se ajustó con un controlador Accurison. Los caudales se exponen en la Tabla 5 y se comprobaron mediante un caudalímetro (caudalímetro de masas Micro-motion).

El perfil de temperatura de la extrusora se ajustó usando un controlador de temperatura Partlow y se muestra análogamente en la Tabla 5. El equipo se calentó durante aproximadamente 1 hora a la temperatura deseada.

20 La extrusora después se puso en marcha y la velocidad se ajustó a 290 rpm.

Las dos corrientes de producto se dosificaron al interior de la zona 1 de la extrusora y la velocidad de la extrusora se ajustó a los valores mostrados en la Tabla 5. El fundido de reacción se retiró de la extrusora de reacción usando una válvula hidráulica (Trendelkamp) y se recogió para ensayos adicionales.

Tabla 5: Parámetros de ensayo; producción de un prepolímero de NCO en una extrusora

Ejemplo		5
Formulación:		
Proporción en peso de polioliol a NDI		80 : 21,625
BHT en el polioliol	[ppm]	500
Contenido de NCO teórico	[% en peso de NCO]	4,43
Parámetros de la máquina:		
Caudal	[lb ³ /h]	200

25

(continuación)

Ejemplo		5
Velocidad de rotación del árbol	[rpm]	250
Temperatura del árbol	[°C]	200
Temperatura de la zona 1	[°C]	200
Temperatura de la zona 2	[°C]	200
Temperatura de la zona 3	[°C]	100
Temperatura de la zona 4	[°C]	70
Temperatura de la zona 5	[°C]	70
Temperatura de la válvula de descarga	[°C]	75
Propiedades del prepolímero:		
Temperatura del prepolímero en la descarga	[°C]	aprox. 100
Contenido de NCO después del almacenamiento durante 16 horas a 60 °C	[% en peso de NCO]	4,22
Aspecto		transparente
Contenido de NCO después del almacenamiento durante 24 horas a 80 °C	[% en peso de NCO]	4,22
Contenido de NCO después del almacenamiento durante 24 horas a 23 °C	[% en peso de NCO]	4,26
Viscosidad (100 °C)	[mPas]	1612
x [lb: 1 lb corresponde a 453 g]		

Producción de elastómeros colados usando el prepolímero del Ejemplo 5**Ejemplo 6** (de acuerdo con la invención)

- 5 100 partes en peso del prepolímero NCO del Ejemplo 1, almacenado durante 3 meses a temperatura ambiente, se calentaron a 100 °C y se desgasificaron. Se añadieron entonces 3,95 partes en peso de 1,4-butanodiol, con agitación. La mezcla de reacción se vertió en moldes precalentados de 108 °C a 110 °C, se desmoldó después de 18 minutos y se acondicionó en un horno de secado con circulación de aire durante 16 horas a 110 °C. Se determinaron las propiedades mecánicas (Véase la Tabla 6).

Ejemplo 7 (de acuerdo con la invención)

- 10 100 partes en peso del prepolímero NCO del Ejemplo 5, almacenado durante 3 meses a temperatura ambiente y calentado a 100 °C, se desgasificaron y mezclaron con 27,5 partes en peso del poliéster 2. Después de 15 minutos, se añadieron 2,95 partes en peso adicionales de 1,4-butanodiol, con agitación. La mezcla de reacción se vertió en moldes precalentados de 108 °C a 110 °C, se desmoldó después de 18 minutos y se acondicionó en un horno de secado con circulación de aire durante 16 horas a 110 °C. Se determinaron las propiedades mecánicas (Véase la Tabla 6).
- 15

Ejemplo 8 (de acuerdo con la invención)

El ensayo 8 se realizó exactamente de la misma manera descrita en el Ejemplo 7. Las cantidades y resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6 Elastómeros colados de poliuretano

Formulación:	Ejemplo:		6	8	7
	Prepolímero de NCO	[partes en peso]	100	100	100
	NDI	[partes en peso]			
	Poliéster 2	[% en peso]		13,8	27,5
	Valor de NCO, calculado	[% en peso]	4,43	3,48	2,75
	Valor de NCO, experimental	[% en peso]	4,21		
	1,4-butanodiol	[% en peso]	3,95	3,45	2,95
Procesamiento:					
	Temperatura del prepolímero	[°C]	100	100	100
	Temperatura del reticulante	[°C]	23	80	80
	Tiempo de colada	[s]	165	255	285
	Tiempo de liberación	[min]	9	17	20
	Temperatura del molde	[°C]	110	110	110
	Después del desmoldeo	[min]	18	30	30
Propiedades mecánicas:					
DIN 53505	Dureza Shore A	[Shore A]	94	92	89
DIN 53505	Dureza Shore D	[Shore D]	43	42	38
DIN 53504	Tensión 50 %	[MPa]	9,68	6,51	5,15
DIN 53504	Tensión 100 %	[MPa]	11,7	8,2	6,5
DIN 53504	Tensión 300 %	[MPa]	16,8	13,2	10,6
DIN 53504	Límite elástico	[MPa]	37,5	40,6	43,1
DIN 53504	Alargamiento a rotura	[%]	556	544	577
	Grabado	[kN/m]	53,9	33,7	28,2
	Elasticidad de impacto	[%]	72	72	73
DIN 53516	Abrasión (DIN)	[mm ³]	28	31	34
DIN 53420	Densidad	[g/mm ³]	1,160	1,15	1,15
DIN 53517	CS 22 °C	[%]	17,3	14,0	13,9
DIN 53517	CS 70 °C	[%]	25,8	22,7	24,3
DIN 53517	CS100 °C	[%]	35,7	36,0	35,1
	módulo G', 0 °C	[MPa]	37,11	19,2	23,1
	módulo G', 20 °C	[MPa]	36,9	19,6	23,6
	módulo G', 50 °C	[MPa]	35,97	19,8	23,5
	módulo G', 80 °C	[MPa]	34,57	19,1	22,9
	módulo G', 110 °C	[MPa]	34,69	19,4	23,2
	tan δ, 0 °C		0,028	0,02	0,02
	tan δ, 20 °C		0,015	0,01	0,01
	tan δ, 50 °C		0,015	0,01	0,01
	tan δ, 80 °C		0,011	0,01	0,01

(continuación)

Formulación:	Ejemplo:		6	8	7
	tan δ , 110 °C		0,008	0,01	0,01
	tan δ , máx. a	[°C]	-37	-38	-38
	tan δ , mín. a	[°C]	125	105	105
	módulo G", 0 °C	[MPa]	1,03	0,56	0,45
	módulo G", 20 °C	[MPa]	0,57	0,34	0,27
	módulo G", 50 °C	[MPa]	0,52	0,34	0,28
	módulo G", 80 °C	[MPa]	0,37	0,26	0,22
	módulo G", 110 °C	[MPa]	0,27	0,22	0,20
	Temp. de reblandecimiento	[°C]	175	170	170

Los resultados expuestos en la Tabla 6 muestran que después de varios meses de almacenamiento, el prepolímero de NCO basado en el NDI Desmodur® 15 y producido en la extrusora de reacción se puede procesar para formar elastómeros de colada de PU valiosos.

- 5 Los elastómeros de colada con una dureza incluso inferior (que en el Ejemplo 6) se obtuvieron por agitación de Poliéster 2 adicional en el diol de cadena corta poco antes de la reacción (Ejemplos 7 y 8).

Ejemplo 9

Usando el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, se deshidrataron 100 partes en peso de una poli- ϵ -caprolactona iniciada con neopentilglicol que tenía un valor de hidroxilo de 72 mg KOH/g, y se mezclaron a 118 °C con 26,03 partes en peso de Desmodur® 15 (diisocianato de naftaleno de Bayer MaterialScience AG). Después de 11 minutos la temperatura de reacción se elevó a 130 °C (el final de la reacción). Después, la mezcla se dividió en varios lotes que se expusieron a diferentes temperaturas y tiempos de almacenamiento. El tiempo requerido hasta que se alcanzó la temperatura de almacenamiento establecida estaba en el intervalo de minutos, puesto que las cantidades eran relativamente pequeñas. Para poder comparar los resultados medidos se midió la viscosidad a 100 °C, independientemente de la temperatura de almacenamiento ajustada anteriormente, usando un viscosímetro "Physica MCR 51" de la compañía Anton Paar. La medición del contenido de NCO se realizó usando el procedimiento conocido por un experto en la materia (es decir, haciendo reaccionar el producto con exceso de dibutilamina, seguido de valoración inversa).

Tabla 7

Ensayo	Temperatura al final de la reacción [°C]	Tiempo para alcanzar			Temperatura de almacenamiento [°C]	Tiempo de almacenamiento hasta determinación de la viscosidad [h]	Viscosidad [mPas] _a 100 °C	Contenido de NCO [% en peso de NCO]	Tiempo de residencia en el segmento de temperatura				Satisface el requisito de enfriamiento ¹
		110 °C [min]	90 °C [min]	70 °C [min]					A) [h]	B) [h]	C) [h]	D) [h]	
9.0	130				130	0	1450	3,86	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	
9.1 (comp.)	130				130	0,5	1550	3,83	0,5				A)
9.2 (comp.)	130				130	1	1790	3,77	1				no
9.3 (comp.),	130				130	2	2150	3,70	2				no
9.4 (comp.)	130				130	4	4660	3,44	4				no
9.5 (comp.)	130	60			110	1,5	1640	3,82	0	1			A) y B)
9.6 (comp.)	130	60			110	2	1710	3,81	0	2			A)
9.7 (comp.)	130	60			110	4	2050	3,74	0	4			A)
9.8 (comp.)	130	60			110	24	4820	3,62	0	24			A)
9.9 (comp.)	130	7	55		90	1	1590	3,83	0	0,12	1		A), B) y C)
9.10 (comp.)	130	7	55		90	8	1680	3,79	0	0,12	8		A) y B)
9.11 (comp.)	130	7	55		90	24	1860	3,66	0	0,12	24		A) y B)

(continuación)

Ensayo	Temperatura al final de la reacción [°C]	Tiempo para alcanzar			Temperatura de almacenamiento [°C]	Tiempo de almacenamiento hasta determinación de la viscosidad [h]	Viscosidad [mPas] a 100 °C	Contenido de NCO [% en peso de NCO]	Tiempo de residencia en el segmento de temperatura				Satisface el requisito de enfriamiento ¹
		110 °C [min]	90 °C [min]	70 °C [min]					A) [h]	B) [h]	C) [h]	D) [h]	
9.12 (comp.)	130	7	55		90	72	3,43	0	0,12	72			A) y B)
9.13 inv.	130	4	12	50	70	8	3,83	0	0,07	0,2	8		A), B), C) y D)
9.14 inv.	130	4	12	50	70	24	3,80	0	0,07	0,2	24		A), B), C) y D)
9.15 inv.	130	4	12	50	70	48	3,74	0	0,07	0,2	48		A), B), C) y D)
9.16 inv.	130	4	12	50	70	72	3,68	0	0,07	0,2	72		A), B), C) y D)

inv. = de acuerdo con la invención
comp. = comparación

¹ Requisitos de enfriamiento =

A) el prepolimero en el intervalo de temperatura entre la temperatura al final de la reacción y 130 °C no supera 1/2 horas;

B) el prepolimero en el intervalo de temperatura desde la temperatura al final de la reacción hasta 110 °C no supera 1,5 horas;

C) el prepolimero en el intervalo de temperatura desde la temperatura al final de la reacción hasta 90 °C no supera 7,5 horas; y

D) el prepolimero en el intervalo de temperatura desde la temperatura al final de la reacción hasta 70 °C no supera 72 horas.

La Tabla 7 muestra que los prepolímeros de NCO tienen la menor viscosidad, es decir, pueden procesarse más fácilmente, si se enfrían tan rápido como sea posible a las menores temperaturas posibles. En los ejemplos 9.13 a 9.16, se cumplen los tiempos de residencia máximos, y se obtienen prepolímeros con viscosidades bajas.

5 Por tanto, es importante que se cumplan los 4 parámetros. Por ejemplo, si un prepolímero se mantiene a 130 °C durante 4 horas (ensayo 9.4), ya tiene una viscosidad inaceptable de 4.660 mPas.

Aunque la invención se ha descrito en detalle en lo anterior con el fin de ilustración, debe entenderse que tal detalle es únicamente con este fin y que los expertos en la materia pueden hacer variaciones a la misma sin alejarse del espíritu y alcance de la invención excepto lo limitado por las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de un prepolímero de NCO estable que tiene un contenido de NCO del 2,5 al 6 % en peso y una viscosidad a 100 °C de <5000 mPas, que comprende:
- a) hacer reaccionar
- 5 (1) un poliisocianato que tiene un punto de fusión mayor de 70 °C con
(2) uno o más polioles, que tienen un peso molecular promedio de 1000 a 3000 g/mol, una viscosidad medida a 75 °C de <700 mPas y una funcionalidad de 1,95 a 2,15, 1) opcionalmente en presencia de sustancias auxiliares y aditivos,
- 10 a una temperatura de 80 °C a 240 °C en una proporción de grupos NCO a OH de 1,55:1 a 2,35:1 para formar un prepolímero,
y
- b) después de obtener un fundido homogéneo y transparente (final de la reacción a)) enfriar rápidamente el prepolímero formado en a) por debajo de 70 °C de una manera tal que el tiempo de residencia del prepolímero
- 15 A) en el intervalo de temperaturas entre la temperatura al final de a) y 130 °C no supere 1/2 hora y
B) en el intervalo de temperaturas desde la temperatura al final de a) hasta 110 °C no supere 1,5 horas y
C) en el intervalo de temperaturas desde la temperatura al final de a) hasta 90 °C no supere 7,5 horas y
D) en el intervalo de temperaturas desde la temperatura al final de a) hasta 70 °C no supere 72 horas, en el que el poliisocianato no reaccionado aún presente después del enfriamiento no se retira.
- 20 2. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el poliisocianato que tiene un punto de fusión mayor de 70 °C es diisocianato de 1,5-naftaleno.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el polioliol se selecciona entre el grupo que consiste en poliéster polioles, poli-ε-caprolactona polioles, policarbonato polioles, poliéter polioles, α-hidro-ω-hidroxi poli(oxitetrametilen) polioles y combinaciones de los mismos.
4. El procedimiento de la reivindicación 1 que se realiza en una base continua.
- 25 5. El procedimiento de la reivindicación 1 que se realiza en una base discontinua.
6. Un elastómero colado producido haciendo reaccionar el prepolímero de NCO de la reivindicación 1 con un material reactivo con isocianato.
7. Un elastómero colado producido haciendo reaccionar el prepolímero de NCO de la reivindicación 2 con un material reactivo con isocianato.