

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 732**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/10** (2006.01)

**C08G 18/12** (2006.01)

**C08G 18/76** (2006.01)

**C08G 18/42** (2006.01)

**C08G 18/48** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2011 E 11788106 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.10.2014 EP 2643377**

54 Título: **Piezas de moldeo de elastómero de poliuretano a partir de prepolímeros de NCO a base de diisocianato de difenilmetano y complejos de sales metálicas y un procedimiento para su fabricación**

30 Prioridad:

**23.11.2010 EP 10306284**

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

**11.12.2014**

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH  
(100.0%)  
Alfred-Nobel-Str. 10  
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**KRAUSE, JENS**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 524 732 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

Piezas de moldeo de elastómero de poliuretano a partir de prepolímeros de NCO a base de diisocianato de difenilmetano y complejos de sales metálicas y un procedimiento para su fabricación

5 La presente invención se refiere a nuevas piezas de moldeo de elastómero de poliuretano a partir de prepolímeros a base de diisocianato de difenilmetano NCO-funcional y difenilmetanodiamina (MDA) bloqueada con sales metálicas, designada en adelante también como complejo de MDA, y a un procedimiento para su fabricación.

10 El MDI (diisocianato de difenilmetano) es un grupo industrialmente importante de poliisocianatos. Respecto a su composición estructural, tiene una composición muy heterogénea y engloba tipos monoméricos, que se caracterizan porque presentan dos elementos estructurales aromáticos unidos únicamente por un puente de metileno, así como oligómeros superiores que disponen de más de dos elementos estructurales aromáticos y más de un puente de metileno, que se designan como MDI polimérico.

15 En el MDI monomérico, predominan condicionados por la síntesis los isómeros 4,4' y 2,4'. Aparece en medida secundaria también el isómero 2,2', menos frecuentemente y ampliamente inútil en la industria.

La relación de MDI monomérico a MDI polimérico, así como las proporciones de isómeros 2,4' y 4,4' en el MDI monomérico, pueden variar en amplios límites mediante la variación de las condiciones de síntesis en la fabricación de los precursores de amina.

20 La separación del MDI bruto producido en la síntesis de MDI se realiza en gran parte de forma destilativa, pudiendo separar según el coste industrial tanto fracciones casi isoméricamente puras con proporciones, por ejemplo, de 4,4'-MDI de más de 97,5 % en peso, como mezclas isoméricas con proporciones de 4,4' y 2,4' de aproximadamente 50 % en peso. Las mezclas comercialmente obtenibles contienen como máximo un 60 % en peso de 2,4'-MDI.

25 El isómero 2,4' puro se obtiene mediante un procedimiento de destilación especial. Se prefiere fabricar y usar 2,4'-MDI con una baja proporción de 2,2'-MDI según el procedimiento según el documento EP-A 1.561.746.

30 Los complejos de MDA (difencilmetanodiamina) fueron descritos por DuPont en el año 1973. Es una ventaja de estos complejos (MDA bloqueada) que reaccionan solo a una temperatura determinada, por ejemplo con isocianatos (termolatencia). Por ello, pueden obtenerse mezclas de reacción estables al almacenamiento que solo pueden procesarse después de varias horas o incluso días, a condición de que no se superen determinadas temperaturas en el almacenamiento. Solo cuando se supera esta temperatura, ocurre el endurecimiento de la mezcla de reacción.

35 Es sin embargo una gran desventaja en el empleo de dichas aminas bloqueadas para la fabricación de poliuretanos que las piezas de pared gruesa no se endurezcan, de modo que solo pueden fabricarse recubrimientos de poliuretano (por ejemplo, tejidos textiles impregnados) de grosor < 5 mm. No pueden fabricarse productos elastoméricos de colada típicos, como por ejemplo tamices, ruedas o rodillos, con grosores de pared > 10 mm, ya que la mezcla de reacción no se endurece totalmente. Preferiblemente, estas mezclas de reacción se endurecen solo en contacto directo con el molde, que normalmente presenta la temperatura máxima en una capa de 1-2 mm. Esto explica por qué hasta ahora solo se han fabricado recubrimientos de grosores < 5 mm. Se supone que el endurecimiento insuficiente se debe en gran medida al isocianato libre no reaccionado en los prepolímeros de NCO. Se han emprendido grandes esfuerzos desde entonces para resolver este problema. Se ha intentado por tanto fabricar prepolímeros de NCO pobres en monómero. La práctica corriente no consiste sin embargo a este respecto en fabricar como habitualmente un prepolímero de NCO típico y eliminar entonces el isocianato libre no reaccionado del prepolímero de NCO por destilación. Dichos prepolímeros de NCO pobres en monómero serían demasiado altamente viscosos. Por tanto, se obtienen prepolímeros de NCO pobres en monómero mediante otra técnica. En el caso de la fabricación de un prepolímero de NCO no pobre en monómero, se hacen reaccionar entre sí como es conocido en general isocianato y polioliol, encontrándose la proporción del isocianato libre no reaccionado en el caso de empleo de MDI como isocianato habitualmente al menos al 5 % en peso del prepolímero de NCO. El índice (la relación de grupos NCO a grupos OH) se encuentra normalmente entre 1,5 y 3. En caso de fabricación de prepolímeros de NCO pobres en monómero, se fabrica en cambio en primer lugar un producto intermedio ("prepolímero de NCO") a partir de isocianato y polioliol que presenta un exceso extremadamente alto de isocianato libre. El índice de este producto intermedio se encuentra normalmente entre 5 y 8. El isocianato libre presente claramente en exceso se separa entonces en una segunda etapa por destilación. No solo el procedimiento para la fabricación de prepolímeros de NCO pobres en monómero y no pobres en monómero son distintos, sino también las composiciones de los prepolímeros de NCO respectivos y sus propiedades.

Una estructura típica en el caso de prepolímeros de NCO pobres en monómero consiste en el producto de

reacción de dos isocianatos A y un poliol B, o sea ABA. A causa del gran exceso de isocianato a poliol (alto índice), la probabilidad de estructuras de varias unidades, como por ejemplo ABABA, es muy baja. En estos prepolímeros de NCO pobres en monómero se presentan solo unidades ABA, de modo que el índice de OH del poliol B determina el contenido de NCO del prepolímero. La variación de propiedades de dichos prepolímeros de NCO es por tanto limitada.

Los prepolímeros de NCO no pobres en monómero (también llamados prepolímeros de cargas, lotes o no de capa fina) presentan en cambio una distribución de ABA, ABABA, ABABABA, y demás, así como isocianato A libre. Ya que se presenta solo un pequeño exceso de isocianato a poliol (índice de 1,5-3) en la fabricación de prepolímeros de NCO no pobres en monómero, se llega al denominado prealargamiento (ABA reacciona con otro poliol B, que a continuación reacciona con otro isocianato A, de modo que se presenta entonces ABABA). Se encuentra una revisión sobre la estructura de dichos prepolímeros de NCO en el documento US2008/0146765.

Son técnicas típicas para la eliminación de isocianato libre de prepolímeros de NCO la destilación de película descendente, de capa fina así como destilación con agente de arrastre (agente de arrastre: gas y/o disolventes) a vacío, extracción con disolvente, filtración por membrana y eliminación por tamices moleculares. La técnica más corriente es la destilación de capa fina. Estas destilaciones se emplearon a causa de la presión de vapor del diisocianato de toluileno (TDI) al principio solo en prepolímeros de NCO a base de TDI. Sin embargo, es una gran desventaja que los poliuretanos obtenidos por reacción de complejos de MDA con el prepolímero de NCO posean propiedades mecánicas claramente más empeoradas que los correspondientes poliuretanos a partir de prepolímeros de NCO destilados de capa fina, que se endurecen con reticulantes aminicos clásicos no bloqueados (como, por ejemplo, 4,4'-metileno-bis(2-cloroanilina (MOCA)) o butanodiol) (documento US2008/0146765). No obstante, pueden fabricarse en la reacción de prepolímeros pobres en monómeros a base de TDI con complejos de MDA piezas elastoméricas de pared gruesa.

La fuerza impulsora de la fabricación de prepolímeros de NCO de pobres en monómero a prácticamente exentos de monómero se encuentra justificada, además de por los problemas mencionados anteriormente en la reacción con otros complejos de MDA, en el caso de 2,4/2,6-TDI por su alta presión de vapor y los peligros para la salud acompañantes. Han de considerarse aún más críticos en este contexto los prepolímeros de NCO a base de diisocianatos alifáticos, por ejemplo diisocianato de hexametileno (HDI) o diisocianato de isoforona (IPDI). En principio, este aspecto de riesgo para la salud está también presente en MDI, pero a causa de su presión de vapor menor en comparación con TDI, en una medida claramente reducida. Además, el MDI, en contraposición con el TDI, no se sospecha que sea cancerígeno. Ya que los complejos de MDA no reaccionan suficientemente con prepolímeros no liberados de isocianatos monoméricos, los prepolímeros de NCO a base de MDI deben tratarse también en este caso mediante destilación de capa fina (documento US2008/0146765). Solo mediante destilación de capa fina de los prepolímeros de NCO a base de 4,4'-MDI y su reacción posterior con MDA bloqueada, pueden obtenerse poliuretanos con propiedades comparables o mejores (documento US2008/0146765).

La proporción de isocianato libre en prepolímeros de NCO a base de 4,4'-MDI, que no se han sometido a destilación de capa fina, se encuentra por encima del 5 %. No es posible una proporción menor de isocianato libre, ya que la viscosidad del prepolímero sería demasiado alta para un procesamiento posterior. Por tanto, deben evitarse los prepolímeros de NCO pobres en monómero con una estructura ABA (isocianato-poliol-isocianato). Los prepolímeros de NCO no pobres en monómero con un contenido menor de isocianato libre y muchos segmentos de estructura prepolimérica (por ejemplo, ABABA) tendrían viscosidades demasiado altas.

La gran desventaja de la fabricación de prepolímeros de NCO a base de MDI pobre en monómero es el alto punto de fusión del 4,4'-MDI. Para evitar esta desventaja, se han añadido disolventes tóxicos como ftalato de dioctilo como agentes de arrastre (documento US2008/0146765), para reducir el punto de fusión para que el 4,4'-MDI no cristalice en la destilación de capa fina. Sería otra alternativa manejar el recipiente de destilación por encima del punto de fusión del MDI (o sea por encima de 40 °C) en lugar de a temperatura ambiente, pero entonces en contrapartida la instalación de destilación a 140 °C debería manejarse mejor a 160 °C, lo que conduciría a una degradación del prepolímero de NCO (documento US2008/0146765). También los prepolímeros de NCO contienen a continuación siempre restos del disolvente (aproximadamente 0,1-0,2 % en peso). Dichos prepolímeros de NCO que contienen disolvente son sin embargo indeseables. Es otra desventaja de la destilación de capa fina los altos costes, ya que se trata de un procedimiento que consume energía. También las instalaciones son muy costosas, así que la producción es posible solo con altas inversiones en lugares estándares correspondientemente equipados. Es otra gran desventaja la vulnerabilidad de las instalaciones complejas. Es también una gran desventaja que se trate de instalaciones continuas. Mientras que los prepolímeros de NCO que contienen monómero se fabrican normalmente en un procedimiento de tanque agitado, con el empleo de instalaciones de capa fina debe trabajarse continuamente, a causa de la dosificación por evaporador a vacío. Una instalación de capa fina es aproximadamente 50-250 veces más cara que una instalación de tanque agitado.

Con los prepolímeros de NCO pobres en monómero a disposición actualmente a base de 4,4'-MDI o prepolímeros de NCO pobres en monómero a base de TDI, no pueden fabricarse productos que presenten propiedades similares en todas sus regiones, ya que por ejemplo la dureza en el centro varía en comparación con la superficie del producto (elastómero de poliuretano).

- 5 Los prepolímeros de NCO que contienen monómero a base de 4,4'-MDI presentan viscosidades demasiado altas y pueden reticularse solo con dioles a causa de sus altas reactividades. Una reticulación con diaminas, como por ejemplo MOCA (4,4'-metileno-bis(2-cloroanilina) o Ethacure® 300 (mezcla isomérica de 3,5-dimetiltio-2,6-toluenodiamina y 3,5-dimetiltio-2,4-toluenodiamina) sería demasiado reactiva. Los prepolímeros de NCO a base de TDI o 2,4'-MDI pueden reticularse ciertamente con aminos sin destilación de capa fina en tiempos de procesamiento razonablemente largos de > 1 minuto hasta elastómeros, sin embargo las correspondientes mezclas de reacción de prepolímero de NCO y reticulante no son suficientemente estables al almacenamiento.

15 Era por tanto el objetivo poner a disposición un sistema de poliuretano que, al mismo tiempo que presenta una alta estabilidad al almacenamiento de la mezcla de poliuretano, y por tanto largas vidas útiles, pueda fabricar piezas de pared gruesa al mismo tiempo y con el que pueda prescindirse de una costosa destilación de capa fina. Al mismo tiempo, debería prescindirse de sistemas a base de TDI. Además, el sistema de poliuretano debería conducir a productos que no presentaran, o solo insignificadamente, diferencias en sus propiedades físicas por todo el producto de poliuretano de pared gruesa fabricado ("homogeneidad del producto"). También, los materiales de partida deberían presentar una baja viscosidad de procesamiento, de modo que se obtengan productos o elastómeros sin burbujas sin alteraciones del mezclado, y los productos de poliuretano así fabricados presenten un alto nivel de propiedades. Debería ser posible también fabricar un amplio espectro de elastómeros de poliuretano personalizados con buenas propiedades finales a partir de los materiales de partida.

25 Sorprendentemente, ha podido conseguirse el objetivo mediante piezas de moldeo de poliuretano basadas en prepolímeros de 2,4'-MDI y complejos de MDA.

Son objeto de la presente invención piezas de moldeo de poliuretano obtenibles según el procedimiento de colada, obtenibles mediante reacción de

- 30 a) prepolímeros de NCO con una viscosidad a 80 °C de < 3000 mPas, con un contenido de NCO de 3 a 7 % en peso y con una proporción de diisocianato de 2,4'-difenilmetano monomérico libre de 1 a 6 % en peso, preferiblemente de 1 a 5 % en peso, referida al prepolímero de NCO, obtenibles mediante reacción de diisocianato de difenilmetano con un contenido de isómero 2,4' de al menos un 95 % en peso, preferiblemente de al menos un 97,5 % en peso, y polioles con índices de OH de 50 a 180 mg de KOH/g y una funcionalidad de 2, ascendiendo el índice (relación de grupos NCO a grupos OH) a 1,6:1 a 2,1:1, con

- 35 b) complejos de 4,4'-diaminodifenilmetano (MDA) y sales metálicas

en presencia de

- c) dado el caso coadyuvantes y aditivos y  
d) dado el caso plastificantes.

40 El prepolímero de NCO usado según la invención no es pobre en monómero. Contiene una alta proporción de prepolímeros con estructuras de ABABA y superiores correspondientes (A= isocianato y B= poliol).

El diisocianato de difenilmetano (MDI) usado para la fabricación del prepolímero está compuesto por al menos un 95 % en peso de 2,4'-MDI. El resto es 4,4'-MDI y 2,2'-MDI.

45 Se entiende por 2,4'-MDI en adelante MDI monomérico que presenta un contenido de isómero 2,4' de al menos un 95 % en peso, con especial preferencia de al menos un 97,5 % en peso.

Las mezclas de reacción mezcladas a partir de los compuestos de partida anteriormente citados a) y b) son fluidas o estables al almacenamiento a 70 °C y temperaturas menores durante al menos 1 mes.

50 Preferiblemente, se trata en los polioles de politetrametilenglicoles, policaprolactonas, poliadipatos y sus mezclas, usándose con especial preferencia politetrametilenglicoles con masas molares medias numéricas de 650 g/mol a 1400 g/mol, policaprolactonapoliolios con masas molares medias numéricas de 800 a 1700 g/mol, poliadipatos con masas molares medias numéricas de 700 a 2000 g/mol y sus mezclas.

En los complejos, se trata preferiblemente de complejos de halogenuros metálicos, con especial preferencia de cloruro de sodio y MDA.

## ES 2 524 732 T3

Se usa con especial preferencia un complejo a base de 4,4'-MDA con NaCl en adipato de dioctilo, en el que el complejo presenta una proporción de 4,4'-MDA no complejo de < 0,5 %.

Sorprendentemente, las piezas de moldeo de poliuretano según la invención muestran una distribución homogénea de las propiedades por todo el cuerpo.

- 5 Es otro objeto de la invención un procedimiento para la fabricación de piezas de moldeo de poliuretano según el procedimiento de colada, en el que
- (i) en una primera etapa se mezclan entre sí
    - 10 a) prepolímeros de NCO con una viscosidad a 80 °C de < 3000 mPas, con un contenido de NCO de 3 a 7 % en peso y con una proporción de diisocianato de 2,4'-difenilmetano exento de monómero de 1 a 6 % en peso, preferiblemente de 1 a 5 % en peso, referido al prepolímero de NCO, obtenibles mediante reacción de diisocianato de difenilmetano con un contenido de isómero 2,4' de al menos un 95 % en peso, preferiblemente de al menos un 97,5 % en peso, y polioles con índices de OH de 50 a 180 mg de KOH/g y una funcionalidad de 2, ascendiendo el índice (relación de grupos NCO a grupos OH) a 1,6:1 a 2,1:1, y
    - 15 b) complejos de 4,4'-diaminodifenilmetano (MDA) y sales metálicas, así como
    - c) dado el caso coadyuvantes y aditivos y
    - d) dado el caso plastificantes,
  - (ii) se almacena la mezcla de reacción dado el caso obtenida en la etapa (i) a temperaturas de 70 °C o menos,
  - 20 (iii) se añade la mezcla de reacción a un molde,
  - (iv) se endurece la mezcla de reacción a temperaturas de más de 80 °C, preferiblemente más de 100 °C, con especial preferencia más de 110 °C, como máximo hasta 160 °C, preferiblemente como máximo a 150 °C, hasta poliuretano,
  - (v) se saca el poliuretano endurecido del molde.
- 25 El índice se define como la relación de grupos NCO a OH o NH<sub>2</sub>. La estequiometría es la relación de grupos OH o NH<sub>2</sub> a grupos NCO. Además de índice y estequiometría del prepolímero, están el índice y estequiometría del elastómero. La estequiometría del elastómero es la relación de grupos OH o NH<sub>2</sub> del agente reticulante a grupos NCO del prepolímero. El índice de elastómero es la relación de grupos NCO del prepolímero a grupos OH o NH<sub>2</sub> del agente reticulante.
- 30 Como polioles, pueden usarse polieterpolioles, poliesterpolioles, policaprolactonapoliol, policarbonatopoliol y polieteresterpolioles con índices de hidroxilo de 50 a 180 mg de KOH/g. Se usan preferiblemente polioles con una funcionalidad de 2.
- Los polieterpolioles se fabrican por ejemplo mediante catálisis alcalina o mediante catálisis de cianuro bimetálico o dado el caso en un curso de reacción por etapas, mediante catálisis alcalina y catálisis de cianuro bimetálico a partir de una molécula de partida y epóxidos, preferiblemente óxido de etileno y/o propileno, y presentan grupos hidroxilo terminales. Se tienen en consideración como iniciadores a este respecto los compuestos conocidos por el especialista con grupos hidroxilo y/o amino, así como agua. La funcionalidad del iniciador asciende a este respecto al menos a 2 y como máximo a 4. Por supuesto, pueden usarse también mezclas de varios iniciadores. Además, pueden usarse como polieterpolioles también mezclas de varios polieterpolioles.
- 35 40 Además, pueden usarse como polieterpolioles oligómeros de terminación hidroxilo de tetrahidrofurano, denominados poliéteres C4/politetrahidrofuranos/politetrametilenglicoles. Estos se fabrican mayoritariamente por catálisis ácida.
- Los poliesterpolioles se fabrican de modo en sí conocido mediante policondensación de poli(ácidos carboxílicos) alifáticos y/o aromáticos de 4 a 16 átomos de carbono, dado el caso a partir de sus anhídridos así como dado el caso a partir de sus ésteres de bajo peso molecular, incluyendo ésteres de anillo, empleándose como componentes de reacción predominantemente polioles de bajo peso molecular de 2 a 12 átomos de carbono. La funcionalidad de los componentes estructurales para poliesterpolioles se encuentra a este respecto preferiblemente en 2. Los polieteresterpolioles se fabrican mediante el uso conjunto de polieterpolioles en la síntesis de poliesterpolioles. Los policarbonatopoliol se obtienen correspondientemente al estado de la técnica a partir de derivados de ácido carbónico, por ejemplo, carbonato de dimetilo o difenilo o fosgeno y polioles mediante policondensación.
- 45 50

Se entienden por complejos de MDA compuestos como se describen en los documentos US 3.755.261, US 3.876.604, US 4.029.730 así como US2008/014765. A este respecto, se trata de productos de reacción de MDA con sales metálicas como, por ejemplo, cloruro de sodio, bromuro de sodio, yoduro de sodio, cloruro de litio, bromuro de litio, yoduro de litio así como cianuro de sodio. Se describen igualmente  
 5 Preferiblemente, se trata de complejos de sales metálicas de MDA, con especial preferencia de complejos de halogenuros metálicos de MDA. Con muy especial preferencia, se usan complejos a base de 4,4'-MDA, usándose con especial preferencia complejos de cloruro de sodio. Estos se presentan como complejos de MDA x 3NaCl. Habitualmente, los complejos se presentan como dispersiones, por ejemplo, en plastificantes como, por ejemplo, ftalato de dioctilo o adipato de dioctilo.  
 10 Preferiblemente, se usan complejos con una baja proporción de MDA libre (no complejado). Dado el caso, se elimina el MDA libre mediante técnicas conocidas (recristalización, filtración, capa fina, extracción, etc.). Son comercialmente obtenibles los complejos de la compañía Chemtura de marca Caytur® o Duracure™.

Además, pueden usarse coadyuvantes y aditivos como catalizadores, estabilizadores, protectores de UV, protectores de hidrólisis, siliconas, emulsionantes, colorantes preferiblemente integrables así como pigmentos coloreados.

Son ejemplos de catalizadores trialkilaminas, diazabicyclooctano, dioctoato de estaño, dilaurato de dibutylestaño, N-alkuilmorfolina, octoato de plomo, cinc, calcio o magnesio y los correspondientes naftenatos y p-nitrofenolato.

Además de los catalizadores conocidos, la reacción entre el prepolímero y el complejo de MDA se cataliza mediante compuestos polares, por ejemplo, glicerina o urea. Estos catalizadores especiales no catalizan la reacción entre los grupos NCO y NH<sub>2</sub>, sino que debilitan en bloqueo del MDA por la sal metálica, de modo que el complejo puede reaccionar ya a temperaturas bajas.

Pueden usarse como plastificantes, por ejemplo, compuestos como ftalatos (por ejemplo, ftalatos de dibutilo, ftalatos de diisononilo), trimelitados, adipatos (por ejemplo, adipatos de dioctilo), organofosfatos (por ejemplo, fosfatos de tributilo), fosfatos de cloro y/o bromo, carbonatos (por ejemplo, carbonato de propileno), lactonas (por ejemplo, butirolactona) o similares.

Son ejemplos de estabilizadores ácidos de Broenstedt y Lewis como, por ejemplo, ácido clorhídrico, cloruro de benzoilo, ácidos minerales orgánicos, por ejemplo, fosfato de dibutilo, además ácido adípico, ácido málico, ácido succínico, ácido tartárico o ácido cítrico.

Las siliconas se añaden a menudo para degasificar y/o como reductoras de la abrasión. Son obtenibles aditivos comunes, por ejemplo, de las compañías Byk (Altana) o Evonik (Tegostab, Ortegol, u otros).

Son ejemplos de protectores de UV y protectores de hidrólisis 2,6-dibutil-4-metilfenol y carbodiimidias estéricamente impedidas.

35 Son colorantes integrables aquellos que disponen de átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff, o sea que pueden reaccionar con grupos NCO.

Otros coadyuvantes y aditivos engloban emulsionantes, estabilizadores de espuma, reguladores de celda y cargas. Se incluye una revisión en G. Oertel, "Polyurethane Handbook", 2ª edición, Carl Hanser Verlag, Múnich, 1994, cap. 3.4.

40 Los elastómeros de poliuretano según la invención pueden emplearse en los campos más distintos: por ejemplo, como piezas de moldeo elásticas que se fabrican según el procedimiento de colada. Son aplicaciones típicas, por ejemplo, tamices, rollos y ruedas, rodillos e hidrociclones.

Además del endurecimiento térmico hasta elastómero en la etapa de procedimiento (iv), es también posible el endurecimiento a base de microondas.

45 La invención se ilustrará detalladamente mediante los siguientes ejemplos.

**Ejemplos**

Procedimientos de medida usados:

Propiedad	Dimensión	Norma
Dureza	[Shore]	ISO 868
Esfuerzo	[MPa]	DIN 53504
Esfuerzo de desgarro	[MPa]	DIN 53504

## ES 2 524 732 T3

Alargamiento al desgarro	[%]	DIN 53504
Resistencia al desgarro progresivo	[kN/m]	DIN 53515
Abrasión	[mm <sup>3</sup> ]	DIN 53516
Grosor	[g/mm <sup>3</sup> ]	ISO 1183
Deformación permanente por compresión, DPC	[%]	ISO 815
Viscosidad	mPas	USO 3219/A.3
Contenido de NCO	% en peso	ISO 11909

Materiales de partida usados:

5	Poliol 1	Politetrametilenglicol (de la compañía Invista, Terathane® 650) peso molar 650 g/mol, funcionalidad nominal 2,0, índice de OH 173 mg de KOH/g
	Poliol 2	Politetrametilenglicol (de la compañía Invista, Terathane® 1000) peso molar 1000 g/mol, funcionalidad nominal 2,0, índice de OH 112 mg de KOH/g
10	Poliol 3	Policaprolactonapoliol (de la compañía Perstop, Capa 2101A) peso molar 1000 g/mol, funcionalidad nominal 2,0, índice de OH 112 mg de KOH/g
	Poliol 4	Policaprolactonapoliol (de la compañía Perstop, Capa 2201A) peso molar 2000 g/mol, funcionalidad nominal 2,0, índice de OH 56 mg de KOH/g
15	Isocianato 1:	Diisocianato de 4,4'-difenilmetano (Desmodur® VP.PU 0118B de la compañía Bayer MaterialScience AG) con 98,5 % en peso de proporción de isómero 4,4'
	Isocianato 2:	Diisocianato de 2,4'-difenilmetilo (Desmodur® 24 MI de la compañía Bayer MaterialScience AG) con 99,0 % en peso de proporción de isómero 2,4'
20	Isocianato 3:	Mezcla de 60 % de diisocianato de 2,4'-difenilmetano y 40 % de diisocianato de 4,4'-difenilmetano (Desmodur® VP.PU 0129 de la compañía Bayer MaterialScience AG)
25	Caytur® 31 DA:	Mezcla de 47 % en peso de 4,4'-difenilmetanodiamina con NaCl (presente según el fabricante como MDA3 x NaCl) y 53 % en peso de adipato de dioctilo, obtenible en Chemtura Corporation
30	Adiprene® Duracast™ C930:	Prepolímero de NCO pobre en monómero a base de 4,4'-MDI y policaprolactonapoliol con un contenido de NCO de 4,35-4,55 % en peso y una viscosidad a 80 °C de 1000 mPas; se trata de un prepolímero de ABA, designado en adelante como prepolímero 8.

### Instrucciones generales de fabricación de prepolímero:

Se calentó en un matraz agitado la correspondiente cantidad de isocianato a 50 °C y se agitó rápidamente con la correspondiente cantidad de mezcla de polioliol a 70 °C. Se dejó reaccionar posteriormente durante 3 h a vacío a 85 °C y se determinaron las propiedades. Ya que los grupos NCO son sensibles a la humedad, se llevaron a cabo todas las investigaciones/ensayos adicionales, sobre todo los ensayos de almacenamiento, en lo posible con exclusión de humedad (por ejemplo, a vacío o con atmósfera de gas protector, como por ejemplo aire seco o nitrógeno seco).

### Instrucciones generales de fabricación de piezas de moldeo de elastómero con Caytur® 31 DA como reticulante:

Se desgasificó el prepolímero a 80 °C con agitación lenta a vacío hasta liberación de las burbujas. Se removió en tanque Caytur® 31 DA durante 24 h a 30 °C antes de su empleo. A continuación, se añadió la correspondiente cantidad al prepolímero a 25 °C. Se desgasificó durante 5 minutos. Se vertió la mezcla en

moldes a 125 °C. Se desmoldeó el elastómero y se templó posteriormente durante 16 horas a 115 °C.

**Instrucciones generales de fabricación de elastómeros de colada con MOCA como reticulante:**

Se desgasificó el prepolímero a 80 °C con agitación lenta a vacío hasta liberación de las burbujas. Se añadió Moca a 120 °C al prepolímero. Se vertió inmediatamente en moldes a 100 °C. Se desmoldeó el elastómero y se templó posteriormente durante 16 h a 100 °C.

Se determinó la vida útil (pot life) fabricando una mezcla de 400 g de prepolímero y reticulante. Se termina la vida útil cuando la mezcla empieza a gelificar.

**Tabla 1:** Formulaciones de prepolímeros a base de MDI

Prepolímero		1(E)	2(E)	3(E)	4(E)	5(V)	6(V)	7(V)	8(V)*
Poliol 1	[% en peso]	37,61				37,61	37,61		
Poliol 2	[% en peso]	25,07	70,0			25,07	25,07	65,7	
Poliol 3	[% en peso]			54,75	39,37				Sí
Poliol 4	[% en peso]			13,69	32,21				Sí
Isocianato 1	[% en peso]					37,32			Sí
Isocianato 2	[% en peso]	37,32	30,0	31,56	28,42			34,3	
Isocianato 3	[% en peso]						37,32		
Contenido de NCO (teórico)	[% en peso de NCO]	5,57	4,20	5,43	4,89	5,57	5,57	6,0	4,35-4,55
Contenido de NCO (exp.)	[% en peso de NCO]	5,57	4,05	5,25	4,67	5,30	5,55	5,95	
Índice de prepolímero	Grupos NCO/OH	1,8	1,72	2,05	2,05	1,8	1,8	2,09	
MDI libre	[% en peso]	3,1	1,1	5,0	4,6	6,15	5,03	6,5	<0,1
Viscosidad a 80 °C	[mPas]	900	1350	1400	1600	2250	1700	650	1000
E- según la invención; V- comparativo									
*Los valores para el ejemplo 8 se sacaron de la bibliografía									

10 Se fabricaron los prepolímeros 1, 5 y 6 respectivamente a partir de politetrahydrofurano y MDI y presentan el mismo índice y el mismo contenido de NCO. El prepolímero 1 según la invención se fabricó basándose en 2,4'-MDI puro y tiene una proporción de MDI libre claramente menor, así como una viscosidad claramente menor, que los prepolímeros 5 y 6. El prepolímero 2 según la invención tiene un contenido de NCO menor que el prepolímero 1 con una menor viscosidad. No pudieron fabricarse los correspondientes prepolímeros con un bajo contenido de NCO análogos al prepolímero 2 a base de 4,4'-MDI o mezclas de 4,4'-MDI y 2,4'-MDI, ya que la viscosidad era demasiado alta. La fabricación de prepolímeros análogos a los ensayos 3 y 4 a base de 4,4'-MDI o mezclas de 4,4'-MDI y 2,4'-MDI no pudieron realizarse igualmente sin embargo a causa de las viscosidades demasiado altas. Por tanto, el uso de 2,4'-MDI puro para fabricar prepolímeros con bajo contenido de MDI libre y con baja viscosidad se manifiesta como sorprendentemente ventajoso.

El prepolímero 7 tiene ciertamente en comparación con el prepolímero 1 una viscosidad mucho menor, pero el índice es mayor y el contenido de MDI libre claramente mayor. A partir de estos prepolímeros, no pueden fabricarse ya piezas de elastómero con grandes grosores, como se muestra a continuación.



## ES 2 524 732 T3

**Tabla 2a:** Formulaciones, fabricación y propiedades de piezas de moldeo de elastómero (influencia del templado)

<b>Formulación y fabricación</b>							
Prepolímero	Nº	3	3	3	8	8	4
	[partes en peso]	100	100	100	100	100	100
Caytur® 31 DA	[partes en peso]	29,1	29,1	29,1	24,7	24,7	25,9
Temperatura de Caytur® 31 DA	[°C]	25	25	25	25	25	25
Temperatura de prepolímero	[°C]	80	80	80	90	90	80
Estequiometría del elastómero		0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95
Temperatura del molde	[°C]	125	125	125	127-140	127-140	125
Temperatura de postcalentamiento	[°C]	100	115	140	127	140	115
Tiempo de postcalentamiento	[h]	24	24	24	24	24	24
Propiedades homogéneas de un bloque de 30 x 30 x 10 cm <sup>3</sup>		Sí	Sí	Sí	No	No	Sí
Bloque de 30 x 30 x 10 cm <sup>3</sup> fabricable		Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
Endurecimiento de capas > 10 mm		Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
<b>Propiedades mecánicas:</b>							
Dureza	[Shore A]	93	93	93	93-95	93-95	90
	[Shore D]						
Esfuerzo al 10 %	[MPa]	4,4	4,2	4,5			3,6
Esfuerzo al 100 %	[MPa]	8,4	8,9	8,8	9,1	9,65	7,5
Esfuerzo al 200 %	[MPa]	10,0	10,3	10,2			8,9
Esfuerzo al 300 %	[MPa]	12,4	12,3	12	12,76	11,72	10,7
Esfuerzo de desgarro	[MPa]	49	46	45	43,44	42,05	49
Alargamiento de desgarro	[%]	570	585	615	525	600	585
Resistencia al desgarro progresivo (no estriado)	[kN/m]	106	108	110			100
Resistencia al desgarro progresivo (estriado)	[kN/m]	75	75	78			63
Resistencia al desgarro progresivo según la ASTM D-1938					57,8	81,3	
Resiliencia	[%]	38	36	35	60	60	42
Abrasión (DIN)	[mm <sup>3</sup> ]	65	60	70			50
Grosor	[g/mm <sup>3</sup> ]	1,16	1,16	1,17			1,16
DPC 20 °C/72 h	[%]	27	25	26			20
DPC 70 °C/72 h	[%]	42	42	40	24	23	33

Los elastómeros según la invención no muestran casi alteraciones en sus propiedades con distintos procedimientos de templado. Los elastómeros a base de 4,4'-MDI de los correspondientes prepolímeros, que se han sometido a una destilación de capa fina (prepolímero 8), presentan una resistencia al desgarro progresivo muy alta a 140 °C de templado posterior que es un 40 % mayor que la de los elastómeros que se templaron posteriormente a 127 °C. Esto es tanto más asombroso cuanto que la temperatura en el templado posterior se elevó únicamente 13 °C. Los elastómeros según la invención no muestran alteraciones de propiedades en el intervalo de temperatura de 100-140 °C. Esto es particularmente entonces de gran importancia cuando deben fabricarse piezas grandes. El poliuretano es un aislante, y en el núcleo de la pieza de moldeo de poliuretano se presentan temperaturas esencialmente superiores que en la superficie en contacto con el molde. Por ejemplo, puede alcanzarse fácilmente a una temperatura de molde de 100 °C una temperatura en el núcleo de 140 °C. Los elastómeros de prepolímeros que se han sometido a una destilación de capa fina (prepolímero 8) no presentan propiedades homogéneas.

Tabla 2b: Formulaciones, fabricación y propiedades de elastómeros de colada según la invención (mezclas de reacción estables al almacenamiento en comparación con mezclas no estables al almacenamiento (con MOCA como reticulante amina))

Formulación y fabricación	Nº	3	3	3	3	1	1	1	1	1	2	2
Prepolímero												
	[partes peso]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Caytur® 31 DA	[partes peso]	29,1	29,1	29,1	30,9	30,9	30,9	30,9	30,9	22,4		
MOCA	[partes peso]			15,9					16,8			12,2
Temperatura de Caytur® 31 DA	[°C]	25	25	25	25	25	25	25	25	25		
Temperatura de MOCA	[°C]			120					120			120
Temperatura del prepolímero	[°C]	90	90	90	90	90	90	90	90	80		80
Estéquiometría del elastómero		0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95		0,95
Vida útil de prepolímero a 70 °C		>3 meses	>3 meses	>3 meses	>3 meses	>3 meses	>3 meses	>3 meses	>3 meses	>3 meses		5 min
Vida útil de prepolímero a 90 °C		1 h	1 h	1 h	1 h	1 h	1 h	1 h	1 h	1 h		2 min
Vida útil de prepolímero a 125 °C		8 min	8 min	< 1 min	8 min	8 min	8 min	8 min	< 1 min	< 1 min		< 1 min
Preparación de colada después de	[h]	0	7	24	0	7	24	0	0	0		0
Temperatura de molde	[°C]	125	125	110	125	125	125	125	110	125		110
Temperatura de postcalentamiento	[°C]	115	115	115	115	115	115	115	115	115		115
Tiempo de postcalentamiento	[h]	24	24	24	24	24	24	24	24	24		24
Propiedades homogéneas de un bloque de 30 x 30 x 10 cm <sup>3</sup>		SI	SI	N.D.	SI	SI	SI	SI	N.D.	SI		N.D.



## ES 2 524 732 T3

como máximo a una dureza Shore A, entonces corresponde a homogeneidad. Las mezclas de reacción fabricadas con un reticulante como, por ejemplo, MOCA, tienen una ventana de procesamiento de 2 minutos, mientras que las mezclas de reacción según la invención siguen colables/fluidas después de varios meses.

5 **Tabla 2c:** Formulaciones, fabricación y propiedades de elastómeros de colada no según la invención (comparativos)

<b>Formulación y fabricación</b>				
Prepolímero	Nº	5	6	7
	[partes en peso]	100	100	100
Caytur® 31 DA	[partes en peso]	29,4	30,8	33,0
Temperatura de Caytur® 31 DA	[°C]	25	25	25
Temperatura de prepolímero	[°C]	90	90	90
Estequiometría de elastómero		0,95	0,95	0,95
Vida útil de prepolímero a 70 °C		Después de 24 h empieza a gelificar	Después de 24 h empieza a gelificar	Después de 24 h empieza a gelificar
Temperatura de molde	[°C]	125	125	125
Temperatura de postcalentamiento	[°C]	115	115	115
Tiempo de postcalentamiento	[h]	16	16	1
Propiedades homogéneas de un bloque de 30 x 30 x 10 cm <sup>3</sup>		No	No	No
Bloque de 30 x 30 x 10 cm <sup>3</sup> fabricable		No pueden fabricarse bloques. Por tanto se desecharon la preparaciones		
Endurecimiento de capas > 10 mm		No		

10 Por los ejemplos, resulta evidente que los prepolímeros no solo deben estar a base de 2,4'-MDI, sino que deben presentar también un bajo contenido de MDI libre, para posibilitar el endurecimiento en un bloque. Por tanto, las mezclas de reacción de prepolímeros de NCO que se han fabricado a partir de mezclas de 2,4'-MDI y 4,4'-MDI no consiguen el objetivo. Tampoco las mezclas de reacción basadas en prepolímeros de NCO de 2,4'-MDI con más de un 6 % en peso de 2,4'-MDI libre consiguen el objetivo.

**REIVINDICACIONES**

1. Piezas de moldeo de elastómero de poliuretano obtenibles según el procedimiento de colada, obtenibles mediante reacción de
- 5 a) prepolímeros de NCO con una viscosidad a 80 °C de < 3000 mPas, con un contenido de NCO del 3 al 7 % en peso y con una proporción de diisocianato de 2,4'-difenilmetano monomérico libre del 1 al 6 % en peso, referida al prepolímero de NCO, obtenibles mediante reacción de
- 10 diisocianato de difenilmetano con un contenido de isómero 2,4' de al menos un 95 % en peso y polioles con índices de OH de 50 a 180 mg de KOH/g y una funcionalidad de 2, en los que el índice asciende a de 1,6:1 a 2,1:1, con
- b) complejos de 4,4'-diaminodifenilmetano y sales metálicas,
- en presencia de
- c) dado el caso coadyuvantes y aditivos y
- d) dado el caso plastificantes.
- 15 2. Procedimiento para la fabricación de piezas de moldeo de elastómero de poliuretano según el procedimiento de colada, en el que
- (i) en una primera etapa se mezclan entre sí
- 20 a) prepolímeros de NCO con una viscosidad a 80 °C de < 3000 mPas, con un contenido de NCO del 3 al 7 % en peso y con una proporción de diisocianato de 2,4'-difenilmetano monomérico libre del 1 al 6 % en peso, referida al prepolímero de NCO, obtenibles mediante reacción de diisocianato de difenilmetano con un contenido de isómero 2,4' de al menos un 95 % en peso y polioles con índices de OH de 50 a 180 mg de KOH/g y una funcionalidad de 2, ascendiendo el índice a de 1,6:1 a 2,1:1, y
- b) complejos de 4,4'-diaminodifenilmetano (MDA) y sales metálicas, así como
- 25 c) dado el caso coadyuvantes y aditivos y
- d) dado el caso plastificantes,
- (ii) se almacena la mezcla de reacción obtenida dado el caso en la etapa (i) a temperaturas ≤ 70 °C,
- (iii) se añade la mezcla de reacción a un molde,
- (iv) se endurece la mezcla de reacción a temperaturas de más de 80 °C, como máximo hasta 150 °C,
- 30 hasta poliuretano,
- (v) se saca el poliuretano endurecido del molde como pieza de moldeo.