



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 084**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/10** (2006.01)  
**C08G 18/73** (2006.01)  
**A63B 37/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03721570 .4**  
96 Fecha de presentación : **08.04.2003**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1499653**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.01.2005**

54 Título: **Elastómeros de poliuretano obtenidos a partir de prepolímeros HDI con un contenido reducido de monómeros HDI libres.**

30 Prioridad: **26.04.2002 US 133265**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**17.10.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**17.10.2011**

73 Titular/es: **CHEMTURA CORPORATION**  
**Benson Road**  
**Middlebury, Connecticut 06749, US**

72 Inventor/es: **Rosenberg, Ronald, O.;**  
**Zhu, Zhenya;**  
**Proctor, Glenn, C. y**  
**Litke, Brian, D.**

74 Agente: **Zea Checa, Bernabé**

ES 2 366 084 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).

## DESCRIPCION

Elástomeros de poliuretano obtenidos a partir de prepolímeros HDI con un contenido reducido de monómeros HDI libres.

5

ANTECEDENTES DE LA INVENCION1. Campo de la Invención

- 10 **[0001]** Esta invención se refiere de forma general a la preparación de prepolímeros de poliuretano moldeables que contienen niveles reducidos de monómero 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI). Más particularmente, esta invención se refiere a la producción de cadenas de elastómero de poliuretano moldeadas basadas en HDI de alto rendimiento prolongadas con dioles y/o diaminas. Estos sistemas proporcionan higiene industrial mejorada, moldeo más fácil y propiedades mecánicas mejoradas. Las cubiertas de pelotas de golf producidas a partir de dichos sistemas muestran una combinación sorprendente de elasticidad, durabilidad (resistencia a cizalla al ranurar) y permanencia del color. También pueden producirse rodillos, neumáticos y ruedas con baja histéresis a partir de dichos sistemas.

2. Descripción de la Técnica Relacionada

20

- [0002]** Los elastómeros de poliuretano moldeables se conocen bien y pueden formarse a partir de un prepolímero de poliuretano basado en una reacción de un exceso molar de monómero o monómeros de diisocianato, por ejemplo, diisocianatos aromáticos tales como diisocianato de difenilmetano (MDI), diisocianato de tolueno (TDI) o diisocianato de para-fenileno (PPDI) o diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de dicitohexilmetano (H<sub>12</sub>MDI),  
25 diisocianato de isoforona (IPDI) o trans-1,4-ciclohexanodiisocianato (CHDI), con un poliol orgánico, por ejemplo, éter de politetrametilenglicol (PTMEG), poliéster o policaprolactona glicol (PE), homopolímeros y copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno (E/PO) y un prolongador de cadena, por ejemplo, un diol alifático tal como 1,4 butanodiol (BD) o una diamina aromática tal como diamina de dietiltolueno (DETDA). Los catalizadores tales como trietilendiamina (TEDA) pueden usarse para aumentar la reactividad de los componentes. Pueden añadirse también  
30 componentes adicionales, tales como, por ejemplo, estabilizadores UV, antioxidantes, tintes y agentes antiestáticos.

- [0003]** El uso de un exceso molar de los monómeros de diisocianato en la formación de prepolímeros de poliuretano deja monómero sin reaccionar residual, dando como resultado problemas de higiene industrial potenciales. Por consiguiente, los esfuerzos se han realizado para convertir los monómeros de diisocianato a prepolímeros de  
35 poliuretano con un contenido reducido de monómero de diisocianato libre. Véase, por ejemplo, la Patente Británica Nº 1.101.410 y las Patentes de Estados Unidos Nº 4.182.825; 4.288.577; 4.892.920; 5.202.001 y 5.703.193. Es ventajoso tener prepolímeros de poliuretano con un contenido reducido de monómero de diisocianato libre en la preparación de elastómeros moldeados en que se consiguen una mejor higiene, procesamiento fácil y rendimiento mecánico de elastómero. Los prepolímeros a partir de aquellos monómeros de diisocianato con las presiones de  
40 vapor más altas, por lo tanto las mayores preocupaciones de higiene, por ejemplo, TDI, PPDI e IPDI, se han ofrecido en el mercado en forma de monómero libre inferior a partir de dichas fuentes como Crompton Corp., Baxenden y Air Products.

- [0004]** Es bien conocido que tanto el contacto con la piel como la inhalación de monómeros de diisocianato debe evitarse cuidadosamente. Se ha prestado mucha atención a la eliminación de TDI sin reaccionar de los  
45 prepolímeros. Varios métodos para reducir los niveles de TDI sin reaccionar en prepolímeros se conocen y se describen, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos Nº 3.248.372; 3.384.624 y 4.061.662. Están disponibles los prepolímeros de TDI comerciales con monómero residual por debajo de un 0,1%.

- [0005]** Entre los diversos procedimientos que se han desarrollado en los intentos para reducir la cantidad de niveles de diisocianato monomérico sin reaccionar en prepolímeros son procedimientos o métodos que usan evaporadores de película descendente, evaporadores de película agitada, técnicas de destilación, extracción de disolventes y tamices moleculares. Por ejemplo, la Patente de Estados Unidos Nº 4.182.825 describe un procedimiento para reducir la cantidad de diisocianato (TDI) destilando un producto de reacción de prepolímero en condiciones de vacío.  
50 La Patente de Estados Unidos Nº 4.385.171 describe un método para la eliminación de monómero diisocianato sin reaccionar (TDI) a partir de prepolímeros codestilando el producto de reacción de prepolímero con un compuesto que ebulle a una temperatura mayor que el punto de ebullición del diisocianato. La Patente de Estados Unidos Nº 5.703.193 describe un procedimiento para reducir la cantidad de monómero de diisocianato orgánico residual (PPDI) en prepolímeros codestilando el producto de reacción en presencia de una combinación de dos disolventes inertes,  
55 con el primer disolvente inerte que tiene el punto de ebullición por debajo del punto de ebullición del monómero de diisocianato y el segundo disolvente inerte que tiene una temperatura de punto de ebullición por debajo del punto de ebullición del monómero de diisocianato. La Patente de Estados Unidos Nº 4.061.662 describe un procedimiento para la eliminación de diisocianato de tolueno sin reaccionar de los prepolímeros haciendo pasar el producto de reacción de prepolímero a través de una columna que contiene tamices moleculares. La Patente de Estados Unidos

Nº 4.288.577 describe la eliminación de metilen bis(4-fenil isocianato) sin reaccionar (MDI) a través de la extracción de disolvente con hexano.

5 **[0006]** De estos procedimientos, la destilación es mucho más simple y más económica que la extracción de disolvente o adsorción por tamiz molecular. No hay necesidad de separar posteriormente el monómero del disolvente de hexano (inflamable) o de tamices moleculares. Sin embargo, en la destilación de monómeros de diisocianato a partir de prepolímeros de poliuretano, deben evitarse altas temperaturas para evitar las reacciones de descomposición en el prepolímero. La destilación sin el uso de disolventes es todavía más sencilla.

10 **[0007]** Otro diisocianato alifático es el monómero diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI). Sólo los monómeros aromáticos TDI y MDI se usan más ampliamente. Sin embargo, mientras que el HDI encuentra un uso comercial extenso en recubrimientos de poliuretano, se usa raramente en elastómeros moldeados ya que se conocen bien los riesgos de salud del monómero HDI sin reaccionar. Debido a que el HDI tiene un punto de ebullición bajo y alta presión de vapor similar a TDI, PPDI e IPDI, se convierte generalmente a un aducto de mayor peso molecular antes de la venta. Estos aductos tienen típicamente una alta funcionalidad, por ejemplo, aproximadamente 3. No son aductos de poliuretano, ya que no contienen enlaces de uretano. Preferentemente, contienen enlaces isocianurato o enlaces biuret. El monómero HDI volátil se elimina típicamente del aducto mucho menos volátil mediante destilación al vacío de película agitada. Véase, por ejemplo, la Patente de Estados Unidos Nº 4.888.442 que describe dichos aductos, con funcionalidad mayor de aproximadamente 2,5.

20 **[0008]** El documento EP 0 327 031 describe un prepolímero de uretano preparado haciendo reaccionar diisocianato de 1,6 hexametileno (HDI) y un politetrametilenglicol que tiene un valor de peso molecular medio de 1000 en una proporción equivalente de NCO/OH de 15 y eliminando por destilación el HDI sin reaccionar en un evaporador de película agitada, de manera que se obtiene un prepolímero que tiene un contenido de NCO de un 6,2% en peso y  
25 que contiene HDI sin reaccionar en una cantidad de un 0,1% en peso. Se extiende la cadena del prepolímero con un polioli acrílico.

**[0009]** Los prepolímeros de ambos diisocianatos aromáticos y alifáticos son termosensibles. Sin embargo, los prepolímeros basados en diisocianatos aromáticos son mucho más inestables térmicamente que los prepolímeros basados en diisocianatos alifáticos. Los prepolímeros de poliuretano preparados a partir de diisocianatos alifáticos son más resistentes a la degradación térmica que aquellos preparados a partir de diisocianatos aromáticos, haciendo que la eliminación de diisocianato monomérico alifático por destilación sea menos difícil. Sin embargo, los poliuretanos basados en diisocianatos alifáticos se acompañan generalmente por una disminución en las propiedades mecánicas. La presencia de un diisocianato aromático en el segmento duro produce típicamente una  
30 cadena de polímero más compacta con un punto de fusión mayor. Por ejemplo, la Patente de Estados Unidos Nº 6.046.297 describe la inferioridad de prepolímeros basados en H<sub>12</sub>MDI con respecto a aquellos a partir de TDI o mezclas de TDI y H<sub>12</sub>MDI.

**[0010]** Por consiguiente, sería deseable proporcionar prepolímeros de poliuretano basados en un diisocianato alifático que es adecuado para producir elastómeros de poliuretano moldeados que tienen propiedades mecánicas excelentes. Las aplicaciones dirigidas a cubiertas de pelotas de golf serían particularmente deseables, como existen cubiertas de poliuretano moldeadas a partir de diisocianatos aromáticos que muestran una tendencia no deseada a amarillarse con el tiempo.

45 **[0011]** Los elastómeros de poliuretanos sólidos basados en TDI se preparan más comúnmente haciendo reaccionar los prepolímeros líquidos con diaminas aromáticas, por ejemplo, 4,4'-metilen-bis(3-cloroanilina) (MBCA) proporcionando propiedades satisfactorias. Los productos de curado de diol proporcionan generalmente propiedades inferiores con prepolímeros de TDI. MBCA es un carcinógeno susceptible que requiere una atención cuidadosa con respecto a la higiene industrial durante el modelo.

50 **[0012]** Para la seguridad industrial, sería particularmente deseable tener prepolímeros que sean (a) bajos en nivel de diisocianato monomérico y (b) capaces de usarse con prolongadores de cadena de diol o prolongadores de cadena de diamina aromática que no se sospecha que produzcan cáncer. Los derivados de metilen dianilina que se alquilan completamente en las cuatro posiciones orto a los grupos amina se indican como una clase que es negativa en  
55 prueba de Ames y de sospecha reducida como carcinógenos potenciales. Ejemplos de dichas diaminas aromáticas incluyen 4,4'-metilen-bis(3-cloro-2,6-dietilanilina) y 4,4'-metilen-bis(2,6-dietilanilina), disponibles en Lonza, Inc. (Basel, Suiza) como Lonzacure MCDEA y Lonzacure MDEA respectivamente. (Véase, por ejemplo, Voelker *et al*, "Journal of Elastomers and Plastics", 20, 1988 y en la misma referencia, 30ª Annual Polyurethane/Technical Marketing Conference, 1986).

60 **[0013]** Para muchas aplicaciones, los prolongadores de cadena de amina aromática se prefieren a prolongadores de cadena de diol (glicol) - "Poliuretanos prolongados con glicol son más flexibles y menos duros que los análogos prolongados con amina" como se describe en Lamba *et al.*, página 17, en "Polyurethanes in Biomedical Applications", CRC Press LLC, página 17, (1998), y proporcionan generalmente mayor histéresis. Posteriormente,

los poliuretanos prolongados con amina se usan generalmente en aplicaciones tales como, por ejemplo, neumáticos y rodillos, que se someten al fallo de sobrecalentamiento por histéresis. Por lo tanto, sería deseable proporcionar un prepolímero basado en diisocianato alifático que sea capaz de prolongar su cadena mediante una diamina de curado para proporcionar elastómeros moldeados con histéresis baja.

5

#### DESCRIPCIÓN RESUMIDA DE LA INVENCION

**[0014]** Por consiguiente, es un objeto de esta invención proporcionar nuevos prepolímeros de poliuretano sustancialmente difuncionales de HDI que tienen un contenido reducido de HDI sin reaccionar de manera que los prepolímeros de poliuretano sean susceptibles de poder prolongar su cadena mediante un producto de curado de diamina, por ejemplo, di-*p*-aminobenzoato de trimetilenglicol o un producto de curado de diol.

**[0015]** Es otro objeto de la presente invención proporcionar un nuevo método de destilación para eliminar los monómeros HDI de una mezcla de producto de reacción de prepolímero preparada mediante la reacción de un monómero HDI con un poliol.

**[0016]** Otro objeto de la presente invención es proporcionar sistemas de elastómero de poliuretano moldeables que son seguros desde el punto de vista higiénico, que se moldean sin dificultad y proporcionan elastómeros con excelentes propiedades mecánicas.

20

**[0017]** Un objeto adicional es proporcionar cubiertas de pelotas de golf con excelentes propiedades mecánicas, por ejemplo, elasticidad y resistencia a cizalla, y con permanencia de color sobre el envejecido, permitiendo de este modo la eliminación de un recubrimiento de pintura sobre las cubiertas obtenidas a partir de dichos prepolímeros y sus elastómeros.

25

**[0018]** Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar ruedas, por ejemplo, aquellas usadas en carretillas elevadoras, neumáticos y rodillos con excelente rendimiento mecánico obtenidas a partir de dichos prepolímeros y sus elastómeros.

**[0019]** La presente invención está relacionada con la preparación de prepolímeros de poliuretano de HDI libres inferiores a partir de polioles difuncionales y su conversión lista a elastómeros moldeados a partir de productos de curado de hidroxilo o amina, por ejemplo, dioles alifáticos o diaminas aromáticas. Los elastómeros resultantes poseen sorprendentemente buenas propiedades mecánicas dinámicas en las cubiertas de pelotas de golf, por ejemplo, resistencia al daño mecánico a partir de la acción de cizalla de surcos en palos de golf, mientras que proporcionan una alta elasticidad para largos vuelos.

**[0020]** La presente invención también está relacionada con la reducción del contenido de monómero HDI sin reaccionar en un producto de reacción de prepolímero difuncional destilando el producto de reacción al vacío en un evaporador de película agitada. La proporción molar del monómero de diisocianato de HDI con respecto a uno o más polioles (es decir, la proporción de grupos NCO con respecto a grupos OH) puede variar de 2:1 a 30:1, prefiriéndose con 8:1 a 20:1. La funcionalidad OH del poliol o mezcla de poliol es de 1,9 a 2,3, preferentemente de 1,98 a 2,1 y más preferentemente 2,0.

**[0021]** En una realización preferida, dos o más etapas de destilación se usan en series con un vacío sucesivamente mayor para reducir sucesivamente el contenido de monómero en el prepolímero por debajo de un 2% en peso y más preferentemente por debajo de un 0,1% en peso.

**[0022]** Adicionalmente, la presente invención está relacionada con elastómeros de poliuretano obtenidos por la prolongación de la cadena del HDI monomérico inferior que contiene prepolímeros que contienen concentraciones bajas de HDI monomérico. Los prolongadores de cadena pueden ser hidroxilo o amino funcionales, tales como dioles alifáticos o diaminas aromáticas. La estequiometría del prolongador/prepolímero (es decir, la proporción molar de grupos hidroxilo o amina con respecto a grupos isocianato) puede variar de un 70% a un 120% y más preferentemente de un 90% a un 105%.

**[0023]** Por consiguiente, la presente invención se refiere a un procedimiento para reducir la cantidad de monómero diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI) residual en un producto de reacción de prepolímero de poliuretano que comprende la etapa de destilar el producto de reacción en uno o más evaporadores de película agitada en series al vacío para reducir el nivel de monómero HDI sin reaccionar por debajo de un 2% en peso.

**[0024]** En otra realización de la presente invención, se proporciona un prepolímero de poliuretano que comprende el producto de reacción de uno o más polioles y un exceso estequiométrico de monómero de diisocianato HDI en una proporción NCO:OH en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 30:1, en la que el monómero de diisocianato HDI sin reaccionar se elimina mediante un procedimiento que comprende la destilación del producto de reacción en uno o más evaporadores de película agitada en series al vacío.

**[0025]** Otra realización de la presente invención, es proporcionar un prepolímero de poliuretano que comprende el producto de reacción de uno o más polioles y un exceso estequiométrico de monómero de diisocianato HDI en una proporción NCO:OH en el intervalo de 2:1 a 30:1, en la que el monómero de diisocianato HDI sin reaccionar se elimina mediante un procedimiento que comprende la destilación del producto de reacción en uno o más evaporadores de película agitada en series al vacío.

**[0026]** En otra realización de la presente invención, un elastómero de poliuretano que comprende el producto de reacción de (a) un prepolímero terminado con HDI, dicho prepolímero que comprende no más de un 2% en peso de HDI libre y al menos un 70% de contenido de NCO teórico para una estructura ABA pura con (b) un prolongador de cadena hidroxilo o amino-funcional, en el que la proporción equivalente de prolongador de cadena con respecto al prepolímero está en el intervalo de 0,7:1 a 1,2:1.

**[0027]** Una realización preferida de la presente invención es un elastómero de poliuretano que comprende el producto de reacción de (a) un prepolímero terminado en HDI que comprende el producto de reacción de uno o más polioles que tienen una funcionalidad global de 1,9 a 2,3 con un exceso estequiométrico de monómero de diisocianato HDI en una proporción NCO:OH en el intervalo de 2:1 a 30:1; en la que el monómero de diisocianato HDI sin reaccionar se elimina del producto de reacción mediante un procedimiento que comprende la destilación del producto de reacción en uno o más evaporadores de película agitada en series al vacío; con (b) un prolongador de cadena seleccionado entre el grupo que consiste en dioles alifáticos, diaminas aromáticas o combinaciones de los mismos; en la que la proporción equivalente de prepolímero con respecto al prolongador de cadena está en el intervalo de 0,7:1 a 1,2:1.

**[0028]** Otra realización preferida de la presente invención es una cubierta de pelota de golf que comprende un núcleo y una cubierta, la cubierta que comprende un elastómero de poliuretano, el elastómero de poliuretano que comprende el producto de reacción de (a) un prepolímero terminado en HDI que comprende el producto de reacción de uno o más polioles con un exceso estequiométrico de monómero de diisocianato HDI en el que el monómero de diisocianato HDI sin reaccionar se elimina a menos de aproximadamente un 2% en peso y (b) al menos un prolongador de cadena hidroxilo o amino funcional.

**[0029]** Otra realización preferida de la presente invención es una rueda o rodillo que comprende un núcleo y una cubierta de poliuretano en la que la cubierta comprende un elastómero de poliuretano que comprende el producto de reacción de (a) un prepolímero terminado en HDI que comprende el producto de reacción de uno o más polioles con un exceso estequiométrico de monómero de diisocianato HDI en el que el monómero de diisocianato HDI sin reaccionar se elimina a menos de un 2% en peso y (b) al menos un prolongador de cadena hidroxilo o amino funcional.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

**[0030]** La presente invención se refiere a la eliminación del diisocianato monomérico HDI de los productos de reacción de prepolímero. La expresión "producto de reacción de prepolímero" como se usa en la presente memoria debe entenderse que significa el producto a partir de la reacción de uno o más polioles y uno o más diisocianatos. Los prepolímeros de poliuretano en la presente memoria pueden obtenerse haciendo reaccionar uno o más polioles con un monómero de diisocianato mediante procedimientos conocidos en la técnica. De acuerdo con la presente invención, se forma un prepolímero mediante la reacción de uno o más polioles, por ejemplo, poliéteres y/o poliésteres, con un gran exceso de monómero de diisocianato, tal como HDI.

**[0031]** La Patente de Estados Unidos Nº 4.888.442 describe la eliminación de monómeros alifáticos de bajo punto de ebullición, 4,4'-metilen-bis(ciclohexildiisocianato) y 1,6-diisocianatohexano a partir de mezclas de aducto de poliisocianato y disolventes de menor punto de ebullición por destilación. De acuerdo con el procedimiento, el aducto de poliisocianato se preparó sin disolvente. El nivel de diisocianato sin reaccionar se redujo en primer lugar destilando el producto de reacción sin disolvente una vez, y se redujo adicionalmente destilando el producto de reacción tratado en presencia de un 2 a un 30% de un disolvente inerte. Este procedimiento requirió la separación del disolvente inerte a partir de los diisocianatos si el disolvente y/o los diisocianatos se volvieron a usar, dando como resultado un coste innecesario adicional. Los aductos de HDI fueron de tipo isocianurato y biuret, pero no de tipo prepolímero de poliuretano; no contuvieron enlaces de uretano y no derivaron de polioles.

**[0032]** De acuerdo con la presente invención, es práctico preparar prepolímeros de poliuretano con un contenido de HDI reducido por debajo de un 2% en peso, preferentemente por debajo de un 0,5% en peso y más preferentemente por debajo de un 0,1% en peso sin el uso de disolventes. Preferentemente, el prepolímero se hace pasar a través de dos o más etapas de destilación al vacío de película agitada en series con un vacío progresivamente mayor para reducir el contenido de HDI por debajo de un 0,1% en peso.

**[0033]** Los prepolímeros de poliuretano de la presente invención pueden prepararse haciendo reaccionar un exceso estequiométrico de los monómeros de diisocianato de HDI con uno o más polioles. Si se desea, otros monómeros de

diisocianato pueden utilizarse en la presente memoria en cantidades menores, por ejemplo, cantidades de hasta aproximadamente el 15 por ciento en peso, preferentemente hasta aproximadamente el 5 por ciento en peso y más preferentemente aproximadamente el 0 por ciento en peso. Los ejemplos de otros diisocianatos incluyen diisocianatos aromáticos tales como TDI y MDI. El MDI está disponible en el mercado como el isómero puro de metano diisocianato de 4,4'-difenilo a partir de dichas fuentes como Mondur MP y Bayer y como mezclas de isómeros a partir de dichas fuentes como Mondur ML, Bayer, Lupranate MI y BASF. Otros monómeros de diisocianato aromático incluyen PPDI, diisocianato de tolideno (TODI), naftaleno-1, 5-diisocianato (NDI), difenil-4,4'-diisocianato, estilbena-4,4'-diisocianato, benzofenona-4,4'-diisocianato y mezclas de los mismos. Los monómeros de diisocianato alifáticos incluyen dibencil-4,4'-diisocianato, diisocianato de isofozona (IPDI), diisocianatos de 1,3 y 1,4-xileno, diisocianato de 1,3-ciclohexilo, diisocianato de 1,4-ciclohexilo (CHDI), los tres isómeros geométricos de 1,1'-metileno-bis(4-isocianatociclohexano) ( $H_{12}$ MDI) y mezclas de los mismos.

**[0034]** Los polioles adecuados para su uso en la presente memoria son típicamente polioles de alto peso molecular que incluyen, pero sin limitación, poliéteres, poliésteres tales como, por ejemplo, policaprolactonas, policarbonatos o polioles de hidrocarburo que tienen un peso molecular que varía de 100 a 12.000 para preparar prepolímeros para elastómeros moldeados. Se entiende en la presente memoria que los pesos moleculares y pesos equivalentes son valores medios. Si se desea, pueden incluirse glicoles o trioles de bajo peso molecular, aquellos glicoles o trioles que tienen un peso molecular de 62 a 400. Un prepolímero con un poliol o combinación de polioles que tienen una funcionalidad global de 1,9 a 2,3, preferentemente de 1,95 a 2,2, y más preferentemente de 1,98 a 2,1.

**[0035]** Los polioles de elevado peso molecular adecuados que tienen un valor de peso molecular medio de al menos 250, se usan para preparar el prepolímero de la presente invención. Preferentemente, los polioles tienen un peso molecular de 400 a 6000 y más preferentemente un peso molecular de 500 a 4000. Sin embargo, el peso molecular de los polioles de elevado peso molecular puede ser tan alto como 12.000 o tan bajo como 100.

**[0036]** Los polioles de poliéter preferidos son polioles de polialquilenéter representados por la fórmula general  $HO(RO)_nH$ , en la que R es un radical alquileo y n es un número entero lo suficientemente grande para que el poliol de poliéter tenga un valor de peso molecular medio de al menos 250. Estos polioles de polialquilenéter son componentes bien conocidos de productos de poliuretano y pueden prepararse mediante la polimerización de éteres cíclicos, por ejemplo, óxidos de alquileo y glicoles, dihidroxiéteres y similares mediante métodos conocidos en la técnica. Los ejemplos incluyen aquellos polioles de poliéter disponibles como polioles Terathane PTMEG a partir de Dupont y polioles Poly G de óxido de propileno y óxido de etileno a partir de Arch Chemical.

**[0037]** Los polioles de poliéster se preparan mediante la reacción de ácidos dibásicos, por ejemplo, ácido adípico, ácido glutárico, ácido sebácico o ácido ftálico, con dioles tales como, por ejemplo, etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y similares, en los que los segmentos de polímeros lineales se requieren. Pueden usarse cantidades menores de unidades de mayor funcionalidad, tales como glicerol o trimetilolpropano. Los polioles de poliéster están disponibles como polioles de poliéster Fomrez a partir de Crompton y como polioles de poliéster Rucoflex a partir de Bayer.

**[0038]** Algunos polioles de poliéster emplean caprolactona o ácidos grasos insaturados dimerizados en su preparación. Los polioles de caprolactona están disponibles como polioles TONE a partir de Dow. Los polioles de policarbonato están disponibles como Desmophen 2020E a partir de Bayer. Otros proveedores incluyen Daicel (Japón) y Ube (Japón). Los polioles de hidrocarburos adecuados incluyen aquellos producidos a partir de butadieno disponible como Poly-Bd a partir de Sartomer y Krasol de Kaucuk (República Checa).

**[0039]** Los polioles preferidos de la presente invención incluyen politetrametilen éter glicoles (PTMEG), policaprolactonas, policarbonatos y poliésteres a partir de ácido adípico.

**[0040]** La parte de mezcla de poliol total de la presente invención puede ser una combinación de poliol de elevado peso molecular, como se ha descrito anteriormente y poliol de bajo peso molecular. Un glicol alifático es el poliol de bajo peso molecular preferido. Los polioles alifáticos adecuados son etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol y similares. En general, el peso del poliol de bajo peso molecular debería no ser mayor de un 20% de la combinación de poliol de alto peso molecular y poliol de bajo peso molecular. El intervalo preferido es de un 0 a un 15% de la combinación; más preferido es de un 0-8%.

**[0041]** Cuando se forma el producto de reacción de prepolímero de poliuretano, se recomienda una proporción en mol que varía en circunstancias normales de 2:1 a 30:1 de HDI/poliol y preferentemente de 8:1 a 20:1 de HDI/poliol. Típicamente, la reacción se realiza a una temperatura de reacción que varía de 50 °C a 120 °C. Preferentemente, la reacción se realiza manteniendo la temperatura de reacción de 70 a 110 °C con agitación.

**[0042]** Cuando se utilizan las proporciones en mol preferidas de HDI con respecto a poliol, el producto de reacción puede ser de baja viscosidad y comprende en primer lugar el aducto unido a uretano de estructura HDI-poliole-HDI

(denominado en la presente memoria como una estructura "ABA", en la que A indica HDI y B indica un poliol). Los aductos de mayor peso molecular que contienen dos o más restos de poliol (denominados en la presente memoria como "oligómeros" de estructura unida a uretano "ABABA", "ABABABA", etc.) son típicamente menos deseables. Una proporción en mol de HDI:poliol de al menos 8:1 o mayor favorece la formación de un prepolímero final  
5 (después de la eliminación del monómero HDI libre) con un contenido de NCO de al menos un 70% del contenido de NCO teórico para una estructura ABA pura y preferentemente de al menos un 80% del contenido de NCO teórico para una estructura ABA pura.

**[0043]** Si el poliol B tiene una funcionalidad de 2, entonces cada aducto ABA y ABABA tiene dos grupos NCO sin reaccionar, uno en cada uno de los restos A terminales. El resto A interno en el aducto ABABA no tiene ningún grupo NCO sin reaccionar. Por consiguiente, el aducto ABABA tiene un contenido de NCO menor que el aducto ABA. Por consiguiente, en una mezcla de producto de reacción de prepolímero sustancialmente libre de A sin reaccionar, el contenido relativo de ABA con respecto a aductos de mayor peso molecular puede determinarse mediante el contenido de NCO de la mezcla. Empleando un gran exceso molar de HDI sobre poliol, se minimiza la  
10 formación de oligómero.  
15

**[0044]** Como ilustración, se considera un poliol difuncional que tiene un valor de peso molecular medio ("pm") de 1000 y HDI que tiene un pm de 168. El pm del aducto ABA es  $168 + 1000 + 168 = 1336$ . También tendría dos grupos extremos de NCO, teniendo cada uno 42 daltons. Por lo tanto, el contenido de NCO es  $2(42)/1336 = 6,3\%$  para la estructura ABA. De forma similar, una estructura ABABA posee un pm de 2504 y un contenido de NCO de  $2(42)/2504 = 3,35\%$ .  
20

**[0045]** El valor del peso equivalente medio de poliol ("pe") puede obtenerse mediante valoración de grupos hidroxilo (OH) como se describe en los métodos ASTM E222, E326 y D4274. Esta cantidad proporciona el número de gramos (u otra unidad de masa) requerida para un número de Avogadro de grupos OH. El valor del peso molecular medio se toma multiplicando el Pe mediante la funcionalidad del poliol. Por lo tanto, para un poliol que tiene una funcionalidad de 2 (es decir, 2 grupos OH por molécula de poliol), el valor del peso molecular medio (pm) es dos veces el pe.  
25

**[0046]** El contenido de NCO de prepolímeros puede obtenerse mediante métodos de valoración como se describe en el método ASTM D2572.  
30

**[0047]** El producto de reacción en bruto preparado de acuerdo con la presente invención contiene una gran cantidad de HDI sin reaccionar que se elimina por destilación. Cualquier equipo de destilación que pueda funcionar de forma eficiente en un gran vacío, temperatura moderada y corto tiempo de residencia puede usarse en esta etapa. Por ejemplo, uno puede usar un sistema de destilación de película agitada comercializado por dichas fuentes como Pope Scientific, Inc.; Artisan Industries, Inc.; GEA Canzler GmbH & Co.; Pfaudler-U.S., Inc.; InCon Technologies, L.L.C.; Luwa Corp.; UIC Inc.; o Buss-SMS GmbH para este propósito. Las unidades continuas con condensadores internos se prefieren debido a que pueden alcanzar vacíos de funcionamiento inferiores de 0,001 a 1 torr.  
35

**[0048]** Es práctico extraer el HDI en exceso a una presión de aproximadamente 0,04 Torr y a una temperatura que varía de 100 °C a 175 °C y preferentemente a una presión de 0,02 torr o inferior y a una temperatura de 150 °C o menor. La importancia de minimizar la degradación a alta temperatura de los prepolímeros de poliuretano se describe en la Patente Británica N° 1.101.410, que recomienda que la destilación se realice al vacío con una temperatura de evaporación preferentemente por debajo de 175 °C. La Patente de Estados Unidos N° 4.182.825 describe el uso de temperaturas de la camisa de evaporación de 150-160 °C para prepolímeros TDI. La Patente de Estados Unidos N° 5.703.193 recomienda una temperatura de la camisa de 120 °C.  
40  
45

**[0049]** Como regla general, se desea que, en el funcionamiento del equipo de destilación de película agitada, la temperatura del condensador para el destilado sea de al menos 100 °C por debajo de la temperatura de evaporación. El condensador también debe ser lo suficientemente frío para condensar eficientemente de forma sustancial todo el vapor de HDI. Se prefiere una temperatura del condensador de 20 °C o inferior.  
50

**[0050]** Si se observan las condiciones de extracción recomendadas, el residuo (prepolímero) puede contener menos de un 2% en peso de HDI libre, preferentemente menos de un 0,5% de HDI libre y más preferentemente menos de un 0,1% en peso de HDI libre y el destilado puede quedar limpio y permanecer transparente a temperatura ambiente. Después, el destilado puede reutilizarse para producir más prepolímero. Generalmente, los prepolímeros resultantes pueden tener baja viscosidad, bajo nivel de HDI monomérico y alto contenido de NCO (preferentemente un 80% o más de contenido de NCO teórico para la estructura ABA). Puede prolongarse fácilmente la cadena del prepolímero mediante diversos prolongadores de cadena a temperaturas de procesamiento moderadas. Los prolongadores de cadena pueden ser, por ejemplo, agua, dioles alifáticos, diaminas aromáticas o sus mezclas.  
55  
60

**[0051]** Representativos de los prolongadores de cadena preferidos son dioles alifáticos y diaminas aromáticas. Los dioles alifáticos adecuados para su uso en la presente memoria incluyen, pero sin limitación, 1,4-butanodiol (BDO), di (beta-hidroxietil) éter (HER), di (betahidroxipropil) éter (HPR), hidroquinona-bis-hidroxietil éter (HQEE), 1,3-

propanodiol; etilenglicol, 1,6-hexanodiol, dimetanol de 1,4-ciclohexano (CHDM) y similares y combinaciones de los mismos. Las diaminas aromáticas adecuadas para su uso en la presente memoria incluyen, pero sin limitación, 4,4'-metilen-bis(3-cloroanilina) (MBCA), 4,4'-metilen-bis(3-cloro-2,6-dietilanilina) (MCDEA), 4,4'-metilen-bis(2,6-dietilanilina) (MDEA), dietiltoluendiamina (DETDA, Ethacure™ 100 a partir de Albemarle Corporation), tert-butiltoluendiamina (TBTD), dimetiltiotoluendiamina (Ethacure™ 300 a partir de Albemarle Corporation), trimetilenglicol di-*p*-amino-benzoato (Vibracure® A 157 a partir de Uniroyal Chemical Company, Inc. o Versalink 740M a partir de Air Products and Chemicals), metilendianilina (MDA) y complejo de metilendianilina-cloruro sódico (Caytur® 21 y 31 a partir de Uniroyal Chemical Company, Inc.). Si se desea, también pueden usarse los trioles alifáticos y tetroles, por ejemplo, trimetilol propano y aductos de óxido de propileno y/u óxido de etileno que tiene un peso molecular de 190 a 500, tales como varios grados de Voranol (Dow Chemical), Pluracol (BASF Corp.) y Quadrol (BASF Corp.).

**[0052]** Los prolongadores de cadena más preferidos son BDO, HQEE, MBCA, MDEA, trimetilenglicol di-*p*-amino-benzoato, MCDEA y DETDA.

**[0053]** Los elastómeros de poliuretano de la presente invención pueden prepararse mediante la prolongación de la cadena de los prepolímeros que se han indicado anteriormente de bajo contenido de HDI monomérico con los prolongadores de cadena que se han indicado anteriormente mediante métodos conocidos en la técnica. Típicamente, el prolongador de cadena de amina o diol y el prepolímero se mezclan juntos para la polimerización. La temperatura de la prolongación de la cadena para la polimerización variará en condiciones normales de 20 °C a 150 °C. Las muestras así obtenidas se envejecen preferentemente durante 4 semanas a temperatura ambiente antes de que experimenten su uso o ensayo convencional pretendido para las propiedades mecánicas.

**[0054]** Para las operaciones industriales de moldeo, una vida útil (vida de vertido) de al menos sesenta segundos se requiere típicamente para mezclar el prepolímero y el prolongador de cadena y para verter la mezcla en moldes sin burbujas. En muchos casos, se prefiere una vida útil de 5 a 10 minutos. Para el propósito de esta invención, una vida útil (o vida de vertido) debe entenderse en la presente memoria que se refiere al tiempo para la mezcla de prepolímero y el prolongador de cadena para alcanzar una viscosidad en un viscosímetro Brookfield de 200 poise cuando cada componente se "precalienta" a una temperatura en la que la viscosidad es 15 poise o menor y preferentemente 10 poise o menor.

**[0055]** Los siguientes ejemplos no limitantes son ilustrativos de la presente invención.

#### EJEMPLOS

**[0056]** Los siguientes materiales se usaron en los ejemplos:

PTMEG 1000: pm = 951, pe = 476, Politetrametilen éter glicol (Funcionalidad 2,0) Fomrez 66-112: pm = 998, pe = 499, Crompton Corp., Poliéster de hexanodiol y ácido adípico (Funcionalidad 2,0) ("PHAG 1000")  
 Desmophen 2020E: pm = 2004, pe 1002, Bayer Corp., Diol carbonato de polihexametileno (Funcionalidad 2,0) ("PC 2000")  
 Luxate Aliphatic Isocyanate HM, Lyondell Chemical Company, diisocianato de 1,6-Hexametileno ("HDI")  
 Desmodur W, Bayer Corp., Diisocianato de dicitclohexil metano ("H<sub>12</sub>MDI")  
 Adiprene® LF 90: Crompton Corp., Prepolímero que consiste básicamente en PTMEG y TDI con TDI monomérico por debajo del 0,1%, aprox. 3,8% de NCO.  
 Adiprene® LF 95: Crompton Corp., Prepolímero que consiste básicamente en PTMEG y TDI con TDI monomérico por debajo del 0,1%, aprox. 6,1% de NCO.  
 Adiprene® LW 570: Crompton Corp., Prepolímero que consiste básicamente en PTMEG y H<sub>12</sub>MDI sin una etapa de eliminación del monómero para el monómero H<sub>12</sub>MDI sin reaccionar (10% en peso).  
 Lonzacure® MCDEA: Lonza, 4,4'-metilen-bis(3-cloro-2,6-dietilanilina)  
 Lonzacure® MDEA: Lonza, 4,4'-metilen-bis(2,6-dietilanilina)  
 MBCA: 4,4'-metilen-bis(3-cloroanilina)  
 1,4-Butanodiol: BASF Corporation  
 Vibracure® A250: Crompton Corp., Mezcla de 1,4-butanodiol y adyuvante de mezcla en traza;  
 HQEE: hidroquinona-bis-hydroxietil éter (Arch Chemical)  
 Ethacure™ 100, Albemarle Corporation, Dietiltoluendiamina ("DETDA")  
 Ethacure™ 300, Albemarle Corporation, Dimetiltiotoluendiamina  
 Vibracure® A157, Crompton Corp., di-*p*-amino-benzoato de trimetilenglicol ("TMGDAB") Trimetilolpropano: (Celanese Chemical Corporation)

#### EJEMPLOS COMPARATIVOS A – E

**[0057]** La preparación de Elastómeros a partir de producto de curado de MCDEA y los Ejemplos Comparativos de Prepolímeros A a E se toman de los Ejemplos O, P, R, S y 9 de la Patente de Estados Unidos N° 6.046.297, lo

indicado por la misma se incorpora en la presente memoria por referencia. Estos ejemplos se dirigieron a la preparación de rodillos industriales tales como rodillos de laminación de papel, ruedas industriales y neumáticos industriales con baja histéresis.

- 5 **[0058]** Los elastómeros curados se prepararon a partir de producto de curado Lonzacure MCDEA y los siguientes prepolímeros:

10 Ejemplo Comparativo A: Adiprene® LF 90: Prepolímero que consiste básicamente en PTMEG y TDI con TDI monomérico por debajo del 0,1% debido a la eliminación de TDI libre por destilación al vacío; aproximadamente 3,8% de NCO.

Ejemplo Comparativo B: Adiprene® LF 95: Prepolímero que consiste básicamente en PTMEG y TDI con TDI monomérico por debajo del 0,1% debido a la eliminación de TDI libre por destilación al vacío; aproximadamente 6,1% de NCO.

15 Ejemplo Comparativo C: Adiprene® LW 570: Prepolímero que consiste básicamente en PTMEG y H<sub>12</sub>MDI sin una etapa de eliminación del monómero para monómero H<sub>12</sub>MDI sin reaccionar (10%); aproximadamente 7,4% de NCO.

Ejemplo Comparativo D: Prepolímero H<sub>12</sub>MDI libre inferior. Producto de reacción de 10 moles de H<sub>12</sub>MDI con un mol de PTMEG, pm 650, después libre de monómero H<sub>12</sub>MDI sin reaccionar por destilación al vacío en un evaporador de película agitada. Contenido de NCO del 6,7%.

20 Ejemplo Comparativo E: Mezcla física de 86 partes en peso de Adiprene LF 90 (el prepolímero LFTDI de la Comp. A) con 14 partes en peso de monómero H<sub>12</sub>MDI sin reaccionar. Contenido de NCO del 7,8%.

**[0059]** Las propiedades mecánicas dinámicas de estos elastómeros se midieron como se establece en la Patente de Estados Unidos N° 6.0465.297 con los resultados exponiéndose en la Tabla I a continuación.

25 **[0060]** Los prepolímeros con contenido de HDI monomérico inferior de la presente invención se prepararon de acuerdo con el siguiente procedimiento general de síntesis de prepolímero.

#### EJEMPLO 1

#### 30 PREPARACIÓN DE PREPOPOLÍMERO DE HDI CON PTMEG 1000

**[0061]** Se preparó un prepolímero cargando en primer lugar 1680 partes de HDI, después 952 partes de PTMEG 1000 (pm 952) a un matraz para reacción discontinua equipado con un barrido de nitrógeno, un agitador, un termómetro, una manta calefactora y una fuente de vacío. La proporción molar de HDI con respecto a PTMEG (por lo tanto la proporción equivalente de grupos NCO con respecto a grupos OH) fue de 10:1. La mezcla de reacción se coció durante 6 horas a una temperatura de 80 °C con un vacío de 1-10 torr la última hora para eliminar los gases atrapados. El contenido de NCO de esta mezcla de reacción en bruto alcanzó el 28,4% a las 3 horas y permaneció ahí 6 horas.

40 **[0062]** La mezcla de reacción en bruto se procesó después a través de un evaporador de película agitada para eliminar el monómero HDI sin reaccionar. El vacío fue de 0,04 torr o menor. La temperatura de la camisa fue de 140 °C y la temperatura del condensador fue de 5 °C.

45 **[0063]** El prepolímero extraído contuvo menos del 0,1% de HDI libre. Tuvo un contenido de NCO del 6,12%, que era el 94% del valor teórico de 6,53% para el prepolímero de estructura ABA pura (pm 1288 cuando B es pm 952). El destilado tuvo un contenido de NCO del 50%, como se espera para el monómero HDI sustancialmente puro.

#### EJEMPLO 2

#### 50 PREPARACIÓN DE PREPOLÍMERO DE HDI CON PHAG 1000

**[0064]** Se preparó un prepolímero mediante los procedimientos del Ejemplo 1, usando adipato de polihexametilenglicol de pm 1000 como polioli en lugar de PTMEG 1000. Este poliéster de polioli está disponible en el mercado como Fomrez 66-112 (Crompton Corp.). El lote específico tuvo un pe de 499, por lo tanto un pm de 998 como funcionalidad es 2,0. Se añadió ácido fosfórico a 15 ppm.

60 **[0065]** El prepolímero resultante tuvo un contenido de NCO del 5,80%, que era el 92% del valor teórico de 6,30% para el prepolímero de estructura ABA pura (pm de 1166 cuando B es pm de 998). También, el prepolímero resultante tuvo un contenido de HDI libre del 0,14%.

#### EJEMPLO 3

#### PREPARACIÓN DE PREPOLÍMERO DE HDI CON POLICARBONATO 2000

**[0066]** Se preparó un prepolímero mediante los procedimientos del Ejemplo 1, usando carbonato de polihexametilenglicol de pm 2000 como polioli. Este polioli policarbonato está disponible como Desmophen 2020E (Bayer Corp.). El lote específico tuvo un pe de 1002, por tanto un pm de 2004 como funcionalidad es 2,0. Se añadió ácido fosfórico a 15 ppm. El prepolímero resultante tuvo un contenido de NCO del 3,84% y contuvo un contenido de HDI libre del 0,08%.

**[0067]** Los elastómeros de poliuretano formados a partir de los prepolímeros con contenido de HDI monomérico bajo de la presente invención se prepararon de acuerdo con el siguiente procedimiento general de síntesis.

10 EJEMPLO 4

UN ELASTÓMERO A PARTIR DE PREPOLÍMERO DE HDI/PTMEG Y MCDEA

15 **[0068]** Se preparó un elastómero mezclando el prepolímero de HDI del Ejemplo 1 con Lonzacure MCDEA mediante los procedimientos usados en los Ejemplos Comparativos A-E. Por lo tanto, se mezclaron 100 partes en peso de prepolímero con 27 partes en peso de MCDEA (98% del MCDEA necesario para proporcionar un grupo amina por grupo de isocianato en el prepolímero).

20 **[0069]** Las propiedades mecánicas dinámicas de este elastómero se midieron después. Los resultados de las medidas se exponen a continuación en la Tabla I.

**Tabla I**

Propiedades Mecánicas Dinámicas de Elastómeros a partir de Prepolímeros Basados en PTMEG y Producto de curado de MCDEA

<u>Ejemplo Comp./Ejemplo</u>	<u>Comp. A</u>	<u>Comp. B</u>	<u>Compo. C</u>	<u>Comp. D</u>	<u>Comp. E 4</u>	
Ejemplo de Patente de Estados Unidos N° 6.046.297	O	P	R	S	9	(Nuevo)
% de NCO en Prepolímero	3,8	6,1	9,4	6,7	7,8	6,1
Tipos de Isocianato	TDI	TDI	H <sub>12</sub> MDI	H <sub>12</sub> MDI	TDI-H <sub>12</sub> MDI	HDI
<u>G', MÓDULO DE ALMACENAMIENTO</u> (dinas/cm <sup>2</sup> x 10 <sup>8</sup> )						
30 °C	4,5	12	41	31	19	5,0
200 °C	2,2	5,1	0,93	Muestra ablandada	7,3	3,3
<u>% de Retención,</u> 200 °C/30 °C	50%	43%	2%	0	38%	66%
<u>TANGENTE DELTA</u>						
30 °C	0,036	0,066	0,089	0,12	0,051	0,037
150 °C	0,017	0,027	0,19	0,028	0,049	0,017
200 °C	0,032	0,034	0,14	Muestra ablandada	0,076	0,027

25 **[0070]** Las propiedades mecánicas dinámicas se determinaron en un espectrómetro mecánico dinámico Rheometrics en condiciones de tensión al 1% y 10 Hz de frecuencia. Las propiedades medidas incluyeron módulo de almacenamiento, módulo de pérdida y tangente delta. A partir de estas propiedades, puede calcularse también una pérdida de potencia comparativa.

30 **[0071]** Los Módulos de Almacenamiento, G' en la Tabla I, se dan en unidades de dinas/cm<sup>2</sup>. En las aplicaciones prácticas, tales como rodillos de laminación de papel y otras aplicaciones dinámicas, es deseable que G' permanezca constante sobre el intervalo de 30 °C a 230 °C, y especialmente de 30 °C a 150 °C. Si G' disminuye mucho sobre este intervalo, los artículos en servicio dinámico pueden fallar a partir de la acumulación de calor.

35 **[0072]** La Tangente Delta es un número adimensional que indica histéresis. Los valores inferiores se desean típicamente por todo el intervalo de temperatura de 30 °C a 200 °C y especialmente de 30 °C a 150 °C.

**[0073]** Como muestran los datos, las propiedades mecánicas dinámicas del elastómero dentro del alcance de esta invención (Ejemplo 4) son superiores a aquellas de los Ejemplos Comparativos A a E de la técnica anterior, incluso aquellos basados en TDI aromático. Por ejemplo, los módulos de almacenamiento (G') resistieron la caída por todo el intervalo de temperatura de 30-200 °C, reteniendo de este modo el 66% de su valor de 30 °C a 200 °C. También, la tangente delta permaneció baja a lo largo de este intervalo. Esto es altamente deseable y completamente inesperado.

EJEMPLO 5

UN ELASTÓMERO A PARTIR DE PREPOLÍMERO DE HDI/PHAG Y MCDEA

5 **[0074]** Se preparó un elastómero de poliuretano mezclando el prepolímero de HDI del Ejemplo 2 con Lonzacure MCDEA mediante los procedimientos usados en los Ejemplos Comparativos A-E. Por lo tanto, se mezclaron 100 partes en peso de prepolímero con 26 partes en peso de MCDEA (98% del MCDEA necesario para proporcionar un grupo amina por grupo de isocianato en el prepolímero).

10 EJEMPLO 6

UN ELASTÓMERO A PARTIR DE PREPOLÍMERO DE HDI/POLICARBONATO Y MCDEA

15 **[0075]** Se preparó un elastómero de poliuretano mezclando el prepolímero de HDI del Ejemplo 3 con Lonzacure® MCDEA mediante los procedimientos usados en los Ejemplos Comparativos A-E. Por lo tanto, se mezclaron 100 partes en peso de prepolímero con 17 partes en peso de MCDEA (98% del MCDEA necesario para proporcionar un grupo amina por grupo de isocianato en el prepolímero).

20 **[0076]** Las propiedades físicas para los elastómeros resultantes de los Ejemplos 4-6 se resumen a continuación en la Tabla II.

Tabla II  
Elastómeros de Poliuretano a partir de Prepolímeros de HDI y Producto de curado de MCDEA

<u>Ejemplo</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Tipo de poliol, pm	PTMEG 1000	PHAG 1000	PC 2000
% de NCO del prepolímero	6,1	5,8	3,8
Dureza, Shore A	97	98	93
Módulo al 100%, psi	2210	2320	1300
Alargamiento a Rotura, %	480	290	350
Resistencia a la tensión, psi	4210	4760	5130
<u>Conjunto de Compresión, %</u>			
22 horas @ 70 °C	45	33	--
22 horas @ 100 °C	62	59	--
<u>G', Módulos de Almacenamiento (dinas/cm<sup>2</sup> x 10<sup>8</sup>)</u>			
30 °C	5,0	6,9	3,0
200 °C	3,3	4,0	2,3
<u>% de Retención, 200 °C/30 °C</u>	66%	58%	77%
<u>TANGENTE DELTA</u>			
30 °C	0,037	0,08	0,07
150 °C	0,017	0,02	0,014
200 °C	0,027	0,02	0,017

EJEMPLOS 7-12

25

ELASTÓMEROS A PARTIR DE PREPOLÍMERO DE HDI/PTMEG Y VARIOS PRODUCTOS DE CURADO

30 **[0077]** Se prepararon los elastómeros mezclando el prepolímero de HDI del Ejemplo 1 con varias diaminas y productos de curado de diol. Las diaminas se usaron al 98% del peso necesario para proporcionar un grupo amina por grupo de isocianato en el prepolímero. Los dioles se usaron al 95% del peso necesario para proporcionar un grupo hidroxilo por grupo isocianato en el prepolímero. En todos los casos los elastómeros se dejaron curar 24 horas a 127 °C.

Tabla III

Elastómeros de Poliuretano a partir de Prepolímero de HDI/PTMEG y Varios Productos de Curado

Ejemplo	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>
Tipo de Producto de Curado	TMGDAB	DETDA	MDEA	Ethacure™ 300	Vibracure® A 250	HQEE
Pe de Producto de Curado	157	89	155	107	45	99
Producto de curado, g/100 g de prepolímero	22,4	12,7	22,1	15,3	6,2	13,7
Dureza, Shore A	90	95	97	81	96	96
Módulo al 100%, psi	900	1240	1860	660	1400	1500
Alargamiento a	520	950	340	820	780	320
Rotura, %						
Resistencia a la Tensión, psi	4130	5890	3440	3690	4280	2130

## 5 ENSAYO DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO COMO CUBIERTAS DE PELOTAS DE GOLF

**[0078]** Como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 5.334.673, los poliuretanos son ventajosos en la producción de cubiertas de pelotas de golf debido a que tienen la sensación y el sonido de golpeo de las pelotas cubiertas con balata con una resistencia al corte mucho mayor. Además, los poliuretanos son generalmente más elásticos que la balata, permitiendo que las pelotas que se van a fabricar tengan buena sensación y buena distancia. La elasticidad puede medirse como el porcentaje de rebote de una pelota de acero que rebota en una muestra de elastómero plana desde una altura de un metro, en la que la muestra es al menos de un espesor de 0,5 pulgadas y se monta de forma firme a fin de que se evite el movimiento. Las cubiertas de ionómero tales como SURLYN® tienen buena elasticidad, pero son más duras y no proporcionan el sonido de golpeo y la sensación de las cubiertas de poliuretano y balata.

**[0079]** Otra característica ventajosa de las formulaciones de poliuretano es la resistencia a cizalla, como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 5.908.358. La resistencia a cizalla mide el daño a una cubierta a partir del impacto del palo con surcos de cizalla, que puede arrancar trozos de la cubierta. En contraste, la resistencia al corte mide la resistencia al daño de la cubierta a partir de un golpeo de lanzamiento errado, en el que el borde de guía del hierro corta directamente en la cubierta. La resistencia a la cizalla de las formulaciones de poliuretano pueden variar. Uno de dichos métodos que puede usarse para mejorar la resistencia a cizalla de una formulación de poliuretano se describe en la Patente de Estados Unidos N° 5.908.358.

**[0080]** La Patente de Estados Unidos N° 6.309.313 describe los métodos convenientes para evaluar la elasticidad y la resistencia a cizalla al ranurar de las formulaciones de poliuretano como cubiertas de pelotas de golf, los contenidos de los cuales se incorporan en la presente memoria por referencia.

## EJEMPLO 13

30

## PREPARACIÓN DE PREPOLÍMERO DE HDI CON DESTILADO DE HDI RECICLADO

**[0081]** Se preparó un prepolímero mediante los procedimientos del Ejemplo 1, sustituyendo el destilado de HDI del Ejemplo 1 por el HDI recién preparado. Además, se usó un lote diferente de PTMEG 1000. Este lote tuvo un pm de 988.

**[0082]** El prepolímero extraído tuvo un contenido de NCO del 5,70%, que era el 90% del valor teórico de 6,35% para el prepolímero de estructura ABA pura (pm 1324 cuando B es pm 988).

## 40 EJEMPLO 14

## UNA PELOTA DE GOLF A PARTIR DE UN ELASTÓMERO DE PREPOLÍMERO DE HDI Y 1,4-BUTANODIOL

**[0083]** El prepolímero de HDI del Ejemplo 13 se mezcló con 1,4-butanodiol en una proporción en peso de 100/6,0, proporcionando una proporción 98/100 de grupos hidroxilo con respecto a grupos isocianato. Un concentrado de pigmento blanco disponible en el mercado se incluyó también en la mezcla en 2 partes por 100 partes de prepolímero. La mezcla resultante se desgasificó y se moldeó en una cavidad de molde que contiene un núcleo de

pelota de golf para formar una pelota de golf de tamaño convencional. La pelota de golf se curó a 70 °C durante 16 horas.

#### EJEMPLO 15

5

UNA PELOTA DE GOLF A PARTIR DE UN ELASTÓMERO DE PREPOLÍMERO DE HDI Y 1,4-BUTANODIOL CON TRIMETILOLPROPANO

**[0084]** Se preparó una pelota de golf mediante los procedimientos del Ejemplo 14, sustituyendo una mezcla al 80/20 en peso de 1,4-butanodiol y trimetilolpropano para el 1,4-butanodiol puro y mezclando la mezcla con el prepolímero de HDI del Ejemplo 13. (Cada uno de los dos componentes es particularmente ventajoso cuando se forman los elastómeros de poliuretano moldeados, para formar la mezcla que tuvo un  $\rho$  de 45). La proporción en peso de prepolímero/producto de curado fue de 100/6,0, proporcionando una proporción 98/100 de grupos hidroxilo con respecto a grupos isocianato. La mezcla resultante se desgasificó y se moldeó en una cavidad de molde que contiene un núcleo de pelota de golf para formar una pelota de golf de tamaño convencional. La pelota de golf se curó a 70 °C durante 16 horas.

**[0085]** Las pelotas de golf de los Ejemplos 14 y 15 se sometieron a ensayo conjuntamente con tres pelotas de golf disponibles en el mercado: (1) la Nike Tour Accuracy, que tiene una cubierta de poliuretano termoplástica; (2) la Strata Professional Balata, que tiene una cubierta de balata; y (3) la Nike Precision Distance, que tiene una cubierta de ionómero. Todas las pelotas se golpearon por un golfista profesional con una cuña de lanzamiento que tiene surcos afilados y se marcaron los puntos de contacto. El daño a las pelotas se evaluó en una escala del 1 al 10, en la que el 10 indicó que no había marcas en el punto de contacto y la pelota no se distingue de una pelota nueva. Un 5 indicó una pelota con un daño sustancial a la cubierta en el punto de contacto, pero no la pérdida de material. Un 1 indicó una pelota con una pérdida de material de cubierta en el punto de contacto. Tres observadores diferentes evaluaron las pelotas y las calificaciones se promediaron como se indica a continuación:

Ejemplo 14:	7,3
Ejemplo 15:	6,7
Nike Tour Accuracy	5,0
Strata Professional Balata	4,9
Nike Precision Distance	1,0

**[0086]** Las pelotas de golf de los Ejemplos 14 y 15 que contienen los elastómeros de poliuretano de esta invención también se sometieron a ensayo para su permanencia del color exponiendo las pelotas de golf en un climatómetro en una exposición ultravioleta de 5500 vatios durante 36 horas. Los resultados de este ensayo no indicaron un cambio en el color o decoloración a las cubiertas de elastómero de poliuretano de las pelotas de golf.

**[0087]** Las pelotas de golf de los Ejemplos 14 y 15 que contienen los elastómeros de poliuretano de esta invención también se sometieron a ensayo para elasticidad lanzando una pelota de acero sobre el elastómero y midiendo la altura del rebote. En este ensayo, la recuperación de al menos el 50% de la altura de lanzamiento se considera buena. Cada uno de los dos elastómeros mostró una elasticidad del 70%.

## REIVINDICACIONES

1. Un elastómero de poliuretano que comprende el producto de reacción de (a) un prepolímero terminado con HDI, dicho prepolímero que comprende no más de un 2% en peso de HDI libre y que tiene al menos un 70% de contenido de NCO teórico para la estructura ABA pura, en la que A indica HDI y B indica un poliol, con (b) uno o más prolongadores de cadena hidroxilo o amino-funcional, en el que el prolongador de cadena se selecciona entre el grupo que consiste en 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol, etilenglicol, 1,6-hexanodiol, éter de hidroquinona-bis-hidroxiethyl, resorcinol di(beta-hidroxiethyl)éter, resorcinol di(beta-hidroxiethyl)éter, 1,4-ciclohexano dimetanol, trioles alifáticos, tetroles alifáticos, 4,4'-metilen-bis(3-cloroanilina), 4,4'-metilen-bis(3-cloro-2,6-dietilanilina), 4,4'-metilen-bis(2,6-di-etilanilina), dietiltoluendiamina, tert-butiltoluendiamina, dimetiltoluendiamina, di-*p*-aminobenzoato de trimetilenglicol, metilendianilina, complejo de metilendianilina-cloruro sódico y mezclas de los mismos, en el que la proporción equivalente de prolongador de cadena con respecto al prepolímero está en el intervalo de 0,7:1 a 1,2:1.
2. El elastómero de poliuretano de la reivindicación 1, en el que el prepolímero terminado en HDI comprende menos de un 0,5% en peso de monómero HDI sin reaccionar.
3. El elastómero de poliuretano de la reivindicación 1, en el que el poliol se selecciona entre el grupo que consiste en poliésteres, policaprolactonas, poliéteres, policarbonatos, polioles de hidrocarburo y mezclas de los mismos.
4. El elastómero de poliuretano de la reivindicación 1, en el que el poliol se selecciona entre el grupo que consiste en un poliéster de ácido adípico, un poliéter de tetrahidrofurano, una policaprolactona, un policarbonato, un poliol de hidrocarburo y mezcla de los mismos, teniendo el poliol un peso molecular de 100 a 12.000 y una funcionalidad de 1,9 a 2,3.
5. El poliuretano de la reivindicación 3, en el que el poliol es éter de politetrametilenglicol.
6. Una pelota de golf que comprende un núcleo y una cubierta, la cubierta comprendiendo un elastómero de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1.
7. Una rueda o rodillo que comprende un núcleo y una cubierta, la cubierta comprendiendo un elastómero de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 1.

**REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN**

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden 5 excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.

**Documentos de patentes citados en la descripción**

- GB 1101410 A [0003] [0048]
- US 4182825 A [0003] [0005] [0048]
- US 4288577 A [0003] [0005]
- US 4892920 A [0003]
- US 5202001 A [0003]
- US 5703193 A [0003] [0005] [0048]
- US 3248372 A [0004]
- US 3384624 A [0004]
- US 4061662 A [0004] [0005]
- US 4385171 A [0005]
- US 4888442 A [0007] [0031]
- EP 0327031 A [0008]
- US 6046297 A [0009] [0057] [0069]
- US 60465297 B [0059]
- US 5334673 A [0078]
- US 5908358 A [0079]
- US 6309313 B [0080]

10

**Literatura diferente de patentes citadas en la descripción**

- **Voelker et al.** *Journal of Elastomers and Plastics*, 1988, vol. 20 [0012]
- *30th Annual Polyurethane/Technical Marketing Conference*, 1986 [0012]
- **Lamba et al.** *Polyurethanes in Biomedical Applications*, 1998, 17 [0013]