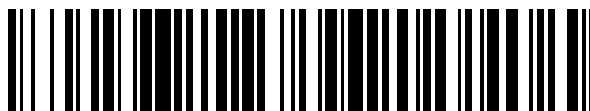


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 502**

51 Int. Cl.:
C08G 75/28 (2006.01)
C08G 18/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07000975 .8**
96 Fecha de presentación: **28.04.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1806378**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.07.2007**

54 Título: **POLITIOURETANO.**

30 Prioridad:
28.04.2004 JP 2004132766

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2012

73 Titular/es:
UBE INDUSTRIES, LTD.
1978-96, OAZA KOGUSHI
UBE-SHI, YAMAGUCHI 755-8633, JP

72 Inventor/es:
Watanabe, Masanori;
Watanabe, Masahiko;
Morikami, Atsushi y
Hirakawa, Takahumi

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 375 502 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

Politiuretano

Campo técnico

5 La presente invención se relaciona con un politiuretano que es útil como un material de plástico óptico. Más particularmente, la presente invención se relaciona con un politiuretano que contiene un politiocarbonato politiol como un componente de politiol de este. Un politiuretano de la presente invención tiene características ópticas superiores en la forma de tener un alto índice de refracción y baja dispersión, y es útil como una materia prima de lentes, prismas, fibras ópticas, soportes para registrar la información, filtros coloreados, filtros de absorción de infrarrojos de plástico y similares.

10 Antecedentes de la técnica

Debido a que los materiales de plástico son generalmente ligeros, tienen una dureza considerable y se tiñen con facilidad, han sido utilizados en lentes y varias otras aplicaciones ópticas en los últimos años. Sin embargo, en el caso del uso de materiales de plástico en aplicaciones tales como lentes de anteojos, si el índice de refracción es bajo, el espesor de los lentes correspondientes aumenta considerablemente con un incremento en el valor de dioptría deseado. Como esto también aumenta el peso, existe el problema de que sea difícil tomar la ventaja de la característica de materiales de plástico de ser ligeros. Además, como los materiales de plástico también tienen la característica del número de Abbe cada vez menor cuanto mayor el índice de refracción, que tiende a aumentar la aberración del color, existe el problema que esta gran aberración del color hace que los objetos vistos se vuelvan coloreados y parezcan borrosos. En consideración de estos problemas, existe la necesidad de desarrollar un material para su uso como un material de plástico óptico que tenga ambos un alto índice de refracción y un alto número de Abbe.

15 Los ejemplos de tales materiales de plástico ópticos incluyen un politiuretano obtenido, por la reacción de un politiol y poliisocianato como se revela en Japanese Examined Patent Publication No. H4-58489, y el uso de un componente de politiol de un politiuretano que tiene un alto contenido de azufre como se revela en Japanese Unexamined Patent Publication No. H5-148340. Además, Japanese Unexamined Patent Publication No. 2001-11182 revela un politiuretano obtenido, mediante la polimerización de anillo abierto de un compuesto cíclico de tiocarbamato. Dado que estos politiuretanos del oficio previo generalmente tienen un alto índice de refracción de 1.6 o más, y un alto número de Abbe de aproximadamente 30, se utilizan frecuentemente en lentes de anteojos delgados, ligeros.

20 Sin embargo, el politiuretano tenía problemas, que no se pueden ignorar en términos de uso práctico tales como la resistencia con respecto a una carga tal como tensión, flexión o impacto (rendimiento dinámico) que llega a ser menor cuanto mayor el índice de refracción de este. Por ejemplo, como los lentes de anteojos y similares están obligados a tener un rendimiento óptico en términos de alto índice de refracción y alto número de Abbe como se describe previamente, también como rendimiento dinámico en términos de características a la tracción superiores y alta elasticidad (alto porcentaje de alargamiento, alta recuperación de la forma), ha habido un deseo de desarrollar un material de plástico capaz de satisfacer estos dos tipos de resultados.

25 Por otra parte, los materiales de plástico de tiocarbonato han sido propuestos como materiales de plástico ópticos que tienen ambos un alto índice de refracción y un alto número de Abbe. Por ejemplo, Japanese Unexamined Patent Publication No. H6-116337, revela un polímero de un compuesto de tiocarbonato que tiene un grupo vinilfenilo sobre un terminal de estos y un compuesto politiol, mientras que Japanese Unexamined Patent Publication No. H11-228697, revela un polímero que contiene tiocarbonato azufre obtenido mediante la polimerización de anillo abierto de un compuesto cíclico de tiocarbonato. Sin embargo, el primero tiene problemas tales como el proceso de producción por sí mismo de la materia prima tiocarbonato que es complejo, siendo el índice de refracción del polímero resultante sólo ligeramente superior a 1.6, y el índice de refracción del politiuretano no se mejora, mientras que el último tiene problemas tales como que las propiedades físicas específicas del polímero resultante que contiene azufre se desconocen y que los tipos de polímeros resultantes que contienen azufre son limitados porque la materia prima se limita a compuestos cíclicos específicos (es decir, compuestos cíclicos específicos que tienen un pequeño número de átomos de carbono).

30 Además, Japanese Unexamined Patent Publication No. H11-292969, revela un polímero de tiocarbonato obtenido mediante la polimerización de anillo abierto de un compuesto heterocíclico obtenido por la reacción de un disulfuro de carbono con un compuesto epoxi (tal como óxido de propileno), un polímero de tiocarbonato obtenido mediante la polimerización de anillo abierto de un compuesto heterocíclico obtenido por la reacción de un éster de ácido carbónico con un compuesto que tiene un grupo hidroxilo y un grupo tiol en una molécula de este, y un polímero de tiocarbonato obtenido por la reacción del compuesto heterocíclico mencionado anteriormente con un compuesto de hidrógeno de poli activo, como ejemplos de materiales de plástico de tiocarbonato que tienen un alto índice de

refracción y una resistencia mecánica superior. Sin embargo, como todos estos polímeros utilizan un compuesto heterocíclico como la materia prima, existen restricciones en el tipo de materia prima, lo que también resulta en el problema de limitaciones en los tipos de polímeros que pueden ser obtenidos. Además, Japanese Unexamined Patent Publication No. H11-292969, sólo revela específicamente el polímero de anillo abierto inicial del compuesto heterocíclico, mientras que las propiedades físicas de otros polímeros se desconocen.

Por otra parte, un politiocarbonato obtenido por la reacción del fosgeno y un alcano ditiol se revela como un material de plástico que tiene un alto índice de refracción en el Polymer, 35, 7, 1564 (1994) and Polymer Communications, 1990, 31, 431. Sin embargo, este politiocarbonato no fue apropiado como una materia prima para obtener politiuretano que tenga un rendimiento dinámico y óptico superior dado que el politiocarbonato se produce utilizando el fosgeno que es altamente tóxico, como una materia prima, tiene un alto peso molecular y se proporciona con átomos de cloro sobre los terminales de este.

Divulgación de la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar un politiuretano provisto con el rendimiento necesario de un material de plástico óptico que sea para lentes de anteojos y aplicaciones similares, y un rendimiento óptico particularmente superior (alto índice de refracción y alto número de Abbe), también como un rendimiento dinámico superior tales como características a la tracción y de alta elasticidad superiores (alto porcentaje de alargamiento y recuperación de la forma). Además, un politiocarbonato politiol utilizado como una materia prima para producir un politiuretano de la presente invención también es un compuesto novedoso.

Como resultado de la realización de estudios amplios para resolver los problemas mencionados anteriormente, los inventores de la presente invención encontraron que utilizando, por ejemplo, un diaril carbonato como un compuesto de carbonato, y llevando a cabo una reacción de transesterificación entre este compuesto de carbonato y un compuesto politiol, un politiocarbonato politiol correspondiente al compuesto politiol se puede obtener fácilmente y que, utilizando este compuesto de politiocarbonato politiol, se puede obtener un poliuretano provisto del rendimiento deseado, lo que conduce al cumplimiento de la presente invención.

Un politiuretano de la presente invención se produce mediante la reacción de un componente de politiol que comprende al menos un politiocarbonato politiol con un componente de poliisocianato que comprende al menos un miembro seleccionado de los poliisocianatos y los poliisotiocianatos.

En un politiuretano de la presente invención, el politiocarbonato politiol para el componente de politiol preferiblemente comprende unidades repetitivas representadas por la fórmula química (I):

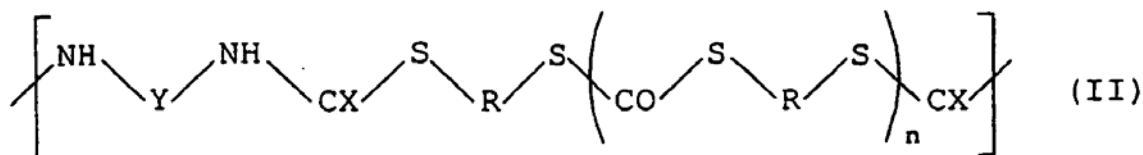


en donde, R representa un grupo hidrocarburo divalente, y dicho grupo hidrocarburo R puede tener uno o más sustituyentes que no toman parte en una reacción con el componente de poliisocianato, y la cadena carbono de dicho grupo hidrocarburo R puede contener uno o más miembros seleccionados de un heteroátomo y un grupo -OCO-, y preferiblemente tienen un peso molecular medio en número de 200 a 2,500.

En un politiuretano de la presente invención, el componente de politiol preferiblemente comprende al menos dos tipos de politiocarbonato politioles que tienen unidades repetitivas representadas por la fórmula química (I) y que tienen un peso molecular medio en número de 200 a 2,500.

En un politiuretano de la presente invención, el contenido de grupos ariloxi terminales en el politiocarbonato politiol es preferiblemente 0 a 5 % molar, basándose en la cantidad molar total de todos los grupos terminales.

Un politiuretano de la presente invención preferiblemente tiene unidades repetitivas representadas por la fórmula química (II):



(en donde, R es igual a como se define previamente, Y representa un grupo hidrocarburo divalente, este grupo hidrocarburo divalente Y puede tener uno o más sustituyentes que no toman parte en la reacción con el componente de politiol, y la cadena carbono del grupo hidrocarburo divalente Y puede contener uno o más heteroátomos, X representa un átomo de oxígeno o un átomo de azufre, y n representa un número entero de 1 o más).

5 En un politiuretano de la presente invención, el componente politiocarbonato politiol preferiblemente en el estado de un líquido a temperatura ambiente.

En un politiuretano de la presente invención, el color del politiocarbonato politiol según se mide de acuerdo con JIS K 1557 es preferiblemente APHA No. 60 o menos.

10 En un politiuretano de la presente invención, el contenido molar de las estructuras de tioeter formadas por una reacción de eliminación de COS de las porciones de estructura de tiocarbonato en el politiocarbonato politiol es preferiblemente 3% o menos de la cantidad molar total de las estructuras de tiocarbonato sin reaccionar y las estructuras de tioeter formadas.

15 En un politiuretano de la presente invención, el politiocarbonato politiol preferiblemente se produce por una reacción de transesterificación entre el difenil carbonato y un compuesto politiol que tiene un grupo hidrocarburo divalente que contiene de 4 a 14 átomos de carbono, en la presencia de un catalizador de transesterificación.

En un politiuretano de la presente invención, el catalizador de transesterificación preferiblemente comprende un compuesto básico.

20 De acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar un politiuretano que tiene un rendimiento óptico superior (alto índice de refracción, alto número de Abbe), rendimiento dinámico superior tal como características a la tracción y alta elasticidad superiores (alto porcentaje de alargamiento y alta recuperación de la forma), y es útil como un material de plástico óptico. Por ejemplo, un politiuretano de la presente invención es útil en materiales ópticos tales como lentes plásticos de alta intensidad, delgados, prismas, fibras ópticas, soportes para registrar la información, filtros coloreados, filtros de absorción de infrarrojos y similares. Por otra parte, como un politiuretano de la presente invención no solo tiene rendimiento óptico superior, sino también rendimiento dinámico superior, es capaz de contribuir para aumentar la resistencia de varios tipos de materiales ópticos.

25 Por otra parte, el compuesto de politiocarbonato politiol utilizado en la presente invención es un compuesto novedoso, y un politiuretano de la presente invención obtenido utilizando dicho compuesto tiene un alto nivel de rendimiento que no puede ser obtenido por el oficio previo en términos de rendimiento dinámico y óptico.

Mejor modo para llevar a cabo la invención

30 Un politiuretano de la presente invención se obtiene por la reacción de un componente de politiol que comprende al menos un politiocarbonato politiol, y un componente de poliisocianato que comprende un poliisocianato y/o poliisotiocianato. Además, el politiocarbonato politiol contenido en el componente de politiol preferiblemente se obtiene por una reacción de transesterificación entre un compuesto de carbonato y un compuesto politiol.

35 Los ejemplos del compuesto de carbonato utilizado como una materia prima para producir un politiocarbonato politiol incluyen dialquil carbonatos tales como dimetil carbonato, dietil carbonato, di-n-butil carbonato y diisobutil carbonato; diaril carbonatos tales como difenil carbonato; alquileo carbonatos tales como etileno carbonato y propileno carbonato; y, alquil aril carbonatos tales como metil fenil carbonato. Entre estos compuestos de carbonatos, se utilizan preferiblemente los diaril carbonatos, y más preferiblemente se utiliza el difenil carbonato.

40 Los ejemplos del compuesto politiol utilizados como una materia prima para producir un politiocarbonato politiol incluyen los compuestos politiol correspondientes a los compuestos poliol utilizados en la producción de conocidos policarbonato polioles y así sucesivamente, ejemplos específicos de los que se incluyen los compuestos en los que el grupo terminal de un grupo hidrocarburo polivalente (y al menos divalente) se compone de un grupo mercapto. Este grupo hidrocarburo puede ser un grupo hidrocarburo alifático (incluyendo alicíclico) (que preferiblemente tiene de 2 a 14 átomos de carbono), o un grupo hidrocarburo aromático (incluyendo sustituyentes de hidrocarburo alifático o estructuras de hidrocarburo alifático) (que preferiblemente tiene de 6 a 14 átomos de carbono). Además, el grupo hidrocarburo polivalente también puede tener sustituyentes (tales como grupos alquilo o grupos nitro) que no toman parte en la reacción para formar el politiocarbonato politiol. Además, la principal cadena de hidrocarburo del grupo hidrocarburo polivalente puede contener uno o más miembros seleccionados de uno o más heteroátomos (tales como átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno) y un grupo -OCO-. En el caso de que el grupo hidrocarburo polivalente sea un grupo hidrocarburo divalente, el grupo R en las fórmulas químicas (I) y (II) corresponde a este grupo hidrocarburo divalente.

Los ejemplos de compuestos politiol que contienen un grupo hidrocarburo alifático para el grupo hidrocarburo incluyen alcano ditioles tales como 1,2-etano ditiol, 1,3-propano ditiol, 1,4-butano ditiol, 1,5-pentano ditiol, 1,6-hexano ditiol, 1,7-heptano ditiol, 1,8-octano ditiol, 1,9-nonano ditiol, 1,10-decano ditiol, 1,12-dodecano ditiol, 2,2-dimetil-1,3-propano ditiol, 3-metil-1,5-pentano ditiol y 2-metil- 1,8-octano ditiol; cicloalcano ditioles tales como 1,4-ciclohexano ditiol y 1,4-bis(mercaptometil) ciclohexano; alcano ditioles que contienen heteroátomos tales como 2-mercaptoetil éter, 2-mercaptoetil sulfuro, 2-mercaptoetil disulfuro y 2,2'-(etilenodiotio) dietanotiol; cicloalcano ditioles que contienen heteroátomos tales como 2,5-bis(mercaptometil)-1,4-dioxano y 2,5-bis(mercaptometil)-1,4-ditiano; alcano tritioles tales como 1,1,1-tris(mercaptometil) etano y 2-etil-2-mercaptometil-1,3-propano ditiol; alcano tetratioles tales como tetraquis(mercaptometil) metano, 3,3'-tiobis(propano- 1,2-ditiol) y 2,2'-tiobis(propano-1,3-ditiol); y, alcano tetraquis(mercaptoalquilatos) tales como pentaeritritol tetraquis(mercaptopropionato) y pentaeritritol tetraquis (mercaptoacetato).

Además, ejemplos de compuestos politiol que contienen un grupo hidrocarburo aromático utilizado para el grupo hidrocarburo polivalente incluyen ditioles arenos (ditioles aromáticos) tales como 1,2-benceno ditiol, 1,3-benceno ditiol, 1,4-benceno ditiol, 1,2-bis(mercaptometil) benceno, 1,3-bis(mercaptometil) benceno, 1,4-bis(mercaptometil) benceno y tolueno-3,4-ditiol; y, tritioles arenos (tritioles aromáticos) tales como 1,3,5-benceno tritiole y 1,3,5-tris (mercaptometil) benceno.

El componente de politiol para producir el politiocarbonato politiol puede estar compuesto de sólo un tipo de compuesto politiol, o una pluralidad (al menos dos tipos) de compuestos politiol puede ser utilizada en combinación. En el caso del último, cuando el grupo hidrocarburo polivalente en el compuesto politiol es un grupo hidrocarburo divalente, el politiocarbonato politiol resultante tiene una pluralidad de tipos (al menos dos tipos) de unidades repetitivas representadas por la fórmula química (I) (copolímero), y si una combinación de compuestos politiol como se indica a continuación se utiliza, se puede obtener un politiocarbonato politiol que tiene un bajo punto de fusión y temperatura de cristalización, y está en un estado líquido a temperatura ambiente (10 a 40°C). Los ejemplos de combinaciones de los compuestos politiol se indican a continuación. Este tipo de politiocarbonato politiol líquido puede ser polimerizado, mediante la polimerización de inyección líquida a temperatura ambiente, lo que lo hace extremadamente útil en términos prácticos.

(1) Combinaciones de dos tipos de compuestos ditiol lineales alifáticos que tienen diferentes longitudes de cadena de carbono tales como una combinación de 1,5-pentano ditiol y 1,6-hexano ditiol, y una combinación de un mercaptoalquil sulfuro (tales como 2-mercaptoetil sulfuro) y 1,6-hexano ditiol;

(2) Combinaciones de ditioles lineales alifáticos y politioles ramificados alifáticos tales como una combinación de 1,6-hexano ditiol y 3-metil-1,5-pentano ditiol;

(3) Combinaciones de ditioles lineales alifáticos o ditioles ramificados alifáticos y alcano ditioles que tienen un anillo hidrocarburo alifático tal como una combinación de 1,6-hexano ditiol y 1,4-bis(mercaptometil) ciclohexano; y

(4) Combinaciones de ditioles lineales alifáticos o ditioles ramificados alifáticos y alcano ditioles que tienen un heteroátomo y un anillo hidrocarburo alifático tal como una combinación de 1,6-hexano ditiol y 2,5-bis(mercaptometil)-1,4-ditiano.

El politiocarbonato politiol preferiblemente se produce por una reacción de transesterificación entre un compuesto de carbonato (y particularmente un diaril carbonato) y un compuesto politiol en la presencia de un catalizador de transesterificación mientras que se eliminan los subproductos alcoholes producidos (y particularmente aril alcoholes) fuera del sistema. En este momento, el compuesto politiol preferiblemente se utiliza en una cantidad igual a 0.8 a 3.0 veces, más preferiblemente a 0.85 a 2.5 veces, y aún más preferiblemente a 0.9 a 2.5 veces, en moles, la cantidad del compuesto de carbonato de modo que todos o casi todos los terminales de la cadena molecular del politiocarbonato politiol resultante se componen de grupos mercapto. Además, la cantidad de catalizador de la transesterificación utilizada es preferiblemente 1 a 5000 ppm, y más preferiblemente 10 a 1000 ppm, basándose en la cantidad molar del compuesto politiol.

En la reacción de transesterificación, el difenil carbonato preferiblemente se utiliza para el diaril carbonato, y en este caso, un compuesto politiol que tiene un grupo hidrocarburo divalente por grupo hidrocarburo polivalente R se utiliza preferiblemente. Además, el número de átomos de carbono del grupo hidrocarburo divalente R es preferiblemente 4 a 14. En este momento, la cantidad utilizada del compuesto politiol que tiene un grupo hidrocarburo divalente R que contiene de 4 a 14 átomos de carbono es preferiblemente 1.05 a 3 veces y más preferiblemente 1.1 a 2.5 veces, en moles, la cantidad molar de difenil carbonato. Como resultado, se puede obtener fácilmente un politiocarbonato politiol que tiene bajo color (es decir un APHA No. de preferiblemente 60 o menos, más preferiblemente 40 o menos y aún más preferiblemente 20 o menos), y en el que todos o casi todos los terminales de la cadena del compuesto politiol molecular son grupos mercapto (es decir, la relación de contenido de los grupos ariloxi (y particularmente los grupos fenoxi) que forman grupos terminales es preferiblemente 0 a 5%, más preferiblemente 0 a 2%, y particularmente preferiblemente 0 a 1%). Un politiouretano que tiene rendimiento óptico superior también como rendimiento dinámico superior se puede obtener controlando la relación de contenido de grupos ariloxi entre los

grupos terminales que están cerca de cero, de esta manera. Además, el número APHA indica el color del politiocarbonato politiol cuando se funde por calentamiento, y la relación de contenido de grupos ariloxi de este compuesto se determina sobre la base de moles (para aplicar de manera similar en lo sucesivo).

5 Aunque no existen limitaciones extraordinarias en las condiciones (temperatura, presión, tiempo) de la reacción de transesterificación proporcionó la sustancia objetivo se puede producir, el compuesto de carbonato y el compuesto politiol preferiblemente se suministran a una reacción multi-etapa en la presencia de un catalizador de transesterificación con el fin de permitir que la sustancia objetivo se produzca eficientemente, la reacción se lleva a cabo, por ejemplo, por aproximadamente 1 a 24 horas a presión normal o presión reducida y a una temperatura de 110 a 200°C, luego por aproximadamente 0.1 a 20 horas bajo presión reducida a una temperatura de 110 a 240°C (y particularmente 140 a 240°C), y finalmente por aproximadamente 0.1 a 20 horas a la misma temperatura mientras que gradualmente aumenta el grado de vacío de tal manera que la presión final sea 2.7 kPa (20 mm de Hg) o menos. Además, en el caso del uso de una pluralidad, por ejemplo x, tipos de compuestos politiol, la reacción de transesterificación se puede llevar a cabo entre el componente de carbonato y, y (<x) tipos de compuestos politiol bajo las mismas condiciones como se describe anteriormente para producir el politiocarbonato politiol, seguido por la reacción de los tipos de compuestos politiol restantes (x-y) con este para producir un politiocarbonato politiol deseado. En este momento, en el caso de que el compuesto de carbonato sea difenil carbonato, una reacción de transesterificación en primer lugar se lleva a cabo entre el difenil carbonato y un compuesto politiol que tiene un grupo hidrocarburo R que contiene de 4 a 14 átomos de carbono, después se lleva a cabo una reacción de transesterificación entre el politiocarbonato politiol resultante y un compuesto politiol que tiene un grupo hidrocarburo R que contiene de 2 a 4 átomos de carbono, para producir el compuesto diana. Además, el reactor preferiblemente se provee con un dispositivo de destilación para retirar los subproductos alcoholes, y más preferiblemente, la reacción se lleva a cabo, mientras que se deja fluir un gas inerte (tales como nitrógeno, helio o argón) en el reactor.

25 No hay limitaciones extraordinarias en el catalizador de transesterificación siempre que sea un compuesto catalizador efectivo para una reacción de transesterificación. Los ejemplos de compuestos catalizadores que se pueden seleccionar incluyen compuestos básicos tales como carbonato de potasio, alcóxidos de sodio (tales como metóxido de sodio y etóxido de sodio) y sales de amonio cuaternario (tales como hidróxido de tetrabutil amonio y otros hidróxidos de tetraalquil amonio); compuestos de titanio tales como tetracloruro de titanio y tetraalcoxi de titanio (tales como tetra-n-butoxititanio y tetraiso-propoxititanio); y, compuestos de estaño tales como estaño metálico, hidróxido de estaño, cloruro de estaño, dibutil estaño dilaurato, óxido de dibutil estaño y butil estaño tris(2-
30 etilhexanoato).

Entre los catalizadores de transesterificación, los compuestos básicos tales como carbonato de potasio, alcóxidos de sodio (tales como metóxido de sodio y etóxido de sodio) y las sales de amonio cuaternario (tales como hidróxido de tetrabutil amonio y otros hidróxidos de tetraalquil amonio), y tetraalcoxi de titanio (tales como tetra- n-butoxititanio y tetraisopropoxititanio, etc.) se utilizan preferiblemente. En particular, aquellos compuestos básicos capaces de proporcionar un politiocarbonato politiol de alta calidad para los que la velocidad de reacción es rápida, el compuesto producido resultante tiene bajo color de un APHA No. de 60 o menos, y la relación de contenido de estructuras de tioeter (-R-S-R-) formadas por una reacción de eliminación de COS de porciones (-CO-S-) de estructura de tiocarbonato basada en la cantidad molar (para aplicar de manera similar en lo sucesivo) es 3% o menos de la cantidad molar total de estructuras de tiocarbonato sin reaccionar y las estructuras de tioeter, particularmente se prefieren. Entre los compuestos básicos, las sales de amonio cuaternario (y particularmente los hidróxidos de tetraalquil amonio tales como hidróxido de tetrabutil amonio) son más preferibles dado que proporcionan los policarbonato politolos que tienen un APHA No. 60 o menos y una relación de contenido de las estructuras de tioeter de 1% o menos, y que son libres de componentes metálicos. El rendimiento dinámico y óptico del politiouretano resultante se puede mantener a un nivel alto mediante el control de la relación de contenido de las estructuras de tioeter para que sea tan baja como sea posible.

Un politiocarbonato politiol que tiene un peso molecular medio en número (Mn) de 200 a 2,500 preferiblemente se selecciona por el politiocarbonato politiol utilizado en la presente invención, mientras que tiene un peso molecular medio en número de aproximadamente 400 a 2,000 se selecciona más preferiblemente. Si el peso molecular está fuera del rango de 200 a 2,500, un politiouretano obtenido a partir de este politiocarbonato politiol es inadecuado en términos del rendimiento dinámico de estos. Es decir, si el peso molecular medio en número del politiocarbonato politiol es inferior de 200, el porcentaje de alargamiento de la rotura del politiouretano resultante es inadecuado, mientras que en el caso que el peso molecular medio en número sea superior de 2500, la recuperación de la forma del politiouretano resultante disminuye. En consecuencia, las cantidades respectivas de compuesto de carbonato y compuesto politiol utilizado se ajustaron adecuadamente para obtener el peso molecular diana. En el caso el peso molecular medio en número como se calcula a partir del valor del grupo mercapto del producto de la reacción está fuera del rango mencionado anteriormente de 200 a 2500, es decir, en el caso de que el peso molecular sea menor de 200, es preferible dejar la reacción de transesterificación prosiga al mismo tiempo de la destilación de los compuestos politiol bajo presión reducida, y en el caso de que el peso molecular exceda 2500, es preferible ajustar el peso molecular a un valor apropiado, realizando la reacción de transesterificación mediante la adición de un compuesto politiol. Como resultado, el politiocarbonato politiol se puede ajustar al peso molecular diana. Además, "n"

en la fórmula química (II) mencionada anteriormente representa un número entero, de 1 o más, que representa el grado de polimerización del compuesto de politiocarbonato politiol, y se relaciona con el peso molecular de estos.

Como fue descrito previamente, el catalizador de transesterificación restante en el politiocarbonato politiol es preferiblemente desactivado después de ajustar el peso molecular, según sea necesario. En el caso del uso de tetraalcoxi de titanio, la desactivación del catalizador de transesterificación se puede llevar a cabo por un método conocido que consiste de la adición de un compuesto de fósforo (tal como ácido fosfórico, butil fosfato o dibutil fosfato). En el caso del uso de un compuesto básico para el catalizador, la desactivación se puede llevar a cabo mediante la adición de un ácido inorgánico u orgánico (tales como ácido sulfúrico o ácido para-tolueno sulfónico) en una cantidad equimolar para el catalizador mientras que se calienta entre 40 a 150°C. Además, cuando una sal insoluble precipita como resultado de esta adición de ácido, preferiblemente se elimina mediante el lavado.

Además, el color (APHA No.) del politiocarbonato politiol se puede bajar mediante el lavado. Por ejemplo, en el caso del uso de hidróxido de tetraalquil amonio para el catalizador, aunque el número APHA del politiocarbonato politiol resultante ya es 60 o menos, este se puede bajar a 40 o menos, o incluso 20 o menos (y preferiblemente 10 o menos) mediante el lavado mencionado anteriormente. Además, en el caso del uso de un compuesto de titanio para el catalizador así, aunque el número APHA del politiocarbonato politiol resultante normalmente exceda 100, este se puede bajar de la misma manera como se describe anteriormente mediante el lavado. Además, el lavado se puede llevar a cabo disolviendo el politiocarbonato politiol en un buen solvente tal como cloruro de metileno, adicionando una cantidad apropiada de agua a este, y mezclar o agitar uniformemente. Este procedimiento se puede repetir una pluralidad de veces, según sea necesario. Además, independientemente de si un compuesto básico o un compuesto de titanio se utiliza para el catalizador, la cantidad de catalizador restante en el politiocarbonato politiol se puede reducir a 10 ppm o menos (e incluso a 2 ppm o menos) basándose en el peso (para aplicar de manera similar en lo sucesivo). Como resultado del control de la cantidad de catalizador restante a un nivel inferior, el rendimiento dinámico y óptico del politiocarbonato politiol resultante se puede mejorar.

Según lo descrito previamente, un deseado politiocarbonato politiol se puede producir fácilmente mediante la transesterificación de un compuesto de policarbonato y un compuesto politiol en la presencia de un catalizador de transesterificación. En este tipo de politiocarbonato politiol, particularmente cuando el compuesto politiol es un compuesto en el que los grupos mercapto se unen a ambos terminales de un grupo hidrocarburo divalente (es decir, un compuesto ditiol), el politiocarbonato politiol tiene uno o más tipos de unidades repetitivas representadas por la fórmula química (I) mencionada anteriormente, y el peso molecular medio en número de estos es preferiblemente 200 a 2500, y más preferiblemente 400 a 2000. Además, un politiocarbonato politiol utilizado en la presente invención tiene bajo color (un número APHA de preferiblemente 60 o menos, más preferiblemente 40 o menos e incluso más preferiblemente 20 o menos), y todos o casi todos los terminales moleculares están ocupados por grupos mercapto (la relación de contenido de grupos ariloxi presente en los terminales moleculares es preferiblemente 0 a 5%, más preferiblemente 0 a 2%, y se prefiere particularmente 0 a 1%, de la cantidad molar total de todos los grupos terminales). Por otra parte, un politiocarbonato politiol utilizado en la presente invención tiene una baja proporción de estructuras de tioeter formas por una reacción de eliminación de COS de porciones estructurales de tiocarbonato (la cantidad molar total de estructuras de tiocarbonato residuales y de las estructuras de tioeter mencionadas anteriormente es preferiblemente 3% o menos), y la cantidad de catalizador restante es preferiblemente 10 ppm o menos y más preferiblemente 2 ppm o menos.

Un poliuretano de la presente invención se obtiene por la reacción de un componente de politiol que comprende al menos uno de los politiocarbonato politioles mencionados anteriormente con un componente de poliisocianato que comprende al menos un miembro seleccionado de poliisocianatos y poliisotiocianatos (es decir, mediante una reacción para convertir un politiocarbonato politiol a un poliuretano). En este momento, el componente de poliisocianato puede estar compuesto de un solo compuesto o una mezcla de dos o más tipos de compuestos.

Un poliisocianato utilizado en la producción de poliuretano se puede utilizar para el poliisocianato del componente de poliisocianato, ejemplos específicos de los que se incluyen los compuestos en los que un grupo isocianato se une al terminal libre de un grupo hidrocarburo polivalente (y al menos divalente). El grupo hidrocarburo polivalente puede ser un grupo hidrocarburo alifático (que preferiblemente tiene 2 a 14 átomos de carbono, y que incluye grupos hidrocarburos alicíclicos), o un grupo hidrocarburo aromático (que preferiblemente tiene 6 a 14 átomos de carbono, y que puede contener un sustituyente hidrocarburo alifático o una estructura de hidrocarburo alifático). Además, el poliisocianato puede tener uno o más sustituyentes que no toman parte en la reacción con el componente de politiol (tales como grupos alquilo o grupos nitro), y uno o más heteroátomos (tales como un átomo de oxígeno, átomo de azufre o átomo de nitrógeno) puede ser contenido en la cadena carbono de estos. Cuando el grupo hidrocarburo es un grupo hidrocarburo divalente, "Y" en la fórmula química (II) mencionada anteriormente corresponde a un grupo hidrocarburo divalente derivado del componente de poliisocianato.

Los ejemplos de compuestos que se pueden utilizar para el poliisotiocianato para el componente de poliisotiocianato incluyen los compuestos de poliisotiocianatos correspondientes a los compuestos de poliisocianatos mencionados anteriormente.

- Los compuestos de poliisocianatos incluyen varios tipos de poliisocianatos alifáticos o aromáticos. Los ejemplos de poliisocianatos alifáticos incluyen alcanos poliisocianatos tales como 1,3- trimetileno diisocianato, 1,4-tetrametileno diisocianato, 1,6-hexametileno diisocianato, 2,2,4-trimetil-1,6-hexametileno diisocianato, 2,4,4-trimetil-1,6-hexametileno diisocianato, 1,9-nonametileno diisocianato y 1,10-decametileno diisocianato; cicloalcano poliisocianatos tales como 1,4-ciclohexano diisocianato, 4,4'-díciclohexilmetano diisocianato, xileno diisocianato hidrogenado y 1,3,5-tris(isocianometil) ciclohexano; alcanos poliisocianatos que contienen un heteroátomo tal como 2,2'- dietileter diisocianato, 2,2'-diethylsulfuro diisocianato, biuret de diisocianato de hexametileno, 2-isocianoetiltio-1,3-isocianopropano, 1,1-bis(isocianometiltio)-4- isocianobutano, 3,3-bis(isocianoetiltio)-1-isocianobutano y 2,3-bis(isocianoetiltio)-1-isocianometiltio-1,3-isocianopropano; y, cicloalcano poliisocianatos que tienen un heteroátomo tal como isoforona diisocianato, 1,4-ditiano-2,5-diisocianato, 2,3-bis(isocianometil)-1,4-ditiano, 2,5-bis(isocianometil)-1,4-ditiano, 2,5-bis(isocianoetil)-1,4-ditiano, ciclopentano-1,3-disulfuro-4,5-diisocianato, 4,5-bis(isocianometil) ciclopentano-1,3-disulfuro, 2- metil-4,5-bis(isocianometil)ciclopentano-1,3-disulfuro, 2,2-bis(isocianopropil)ciclopentano-1,3-disulfuro, tetrahidrotiofeno-2,5-diisocianato, 2,5-bis(isocianometil)tetrahidrotiofeno y 3,4-bis(isocianometil)tetrahidrotiofeno.
- Además, ejemplos de poliisocianatos aromáticos incluyen diisocianato del p-fenileno, 4,4'-difenil diisocianato, 1,5-naftaleno diisocianato, diisocianato de tolileno (TDI), diisocianato de xilileno (XDI), 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI), 3,3'-metilenoditolileno-4,4'- diisocianato, aducto de diisocianato de tolileno y trimetilol propano, 4,4'-difenileter diisocianato, tetraclorofenileno diisocianato, 3,3'-dicloro-4,4'- difenilmetano diisocianato, trifenilmetano triisocianato, 1,3,5-tris(isocianometil) benceno y triisocianato feniltiofosfato.
- Los compuestos de poliisocianatos utilizados en la presente invención incluyen los poliisotiocianatos correspondientes a los compuestos de poliisocianatos mencionados anteriormente.

En la producción de un poliuretano de la presente invención, uno o más tipos de alargadores de cadena se pueden utilizar como un segmento duro en la reacción de conversión del poliuretano. Los alargadores de cadena normalmente utilizados en la producción de poliuretano se pueden utilizar para el alargador de cadena. Los ejemplos de compuestos capaces de ser utilizados como un alargador de cadena incluyen compuestos de bajo peso molecular que tienen al menos dos átomos de hidrógeno con capacidad de reacción con los grupos de isocianatos y/o grupos de isotiocianato, ejemplos específicos de los que se incluyen los compuestos de poliol, los compuestos de politiol y los compuestos de poliamina.

Los ejemplos de compuestos de poliol utilizados como el alargador de cadena mencionado anteriormente incluyen polioles alifáticos tales como etileno glicol, 1,2-propileno glicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, neopentil glicol, 3-metil-1,5- pentanodiol, 3,3-dimetilol heptano, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexano dimetanol, 1,4-bis(hidroxietyl) ciclohexano, 2-hidroxietyl éter, 2-hidroxietyl sulfuro, 2,5-bis(hidroxietyl)-1,4-dioxano, 2,5-bis(hidroxietyl)- 1,4-dithane, trimetilol etano, trimetilol propano y pentaeritritol; y, polioles aromáticos tales como catecol, resorcinol, hidroquinona, 1,3,5- bencenotriol, 1,2-bis(hidroxietyl) benceno, 1,3-bis(hidroxietyl) benceno, 1,4-bis(hidroxietyl) benceno y 1,3,5-tris (hidroxietyl) benceno.

Los ejemplos de compuestos de politiol utilizados como el alargador de cadena mencionado anteriormente incluyen politioles alifáticos tales como 1,2-etano ditiol, 1,2-propano ditiol, 1,3-propano ditiol, 1,4-butano ditiol, 1,5-pentano ditiol, 1,6-hexano ditiol, 1,7-heptano ditiol, 1,8-octano ditiol, 1,9-nonano ditiol, 1,10-decano ditiol, 1,12-dodecano ditiol, 2,2-dimetil-1,3-propano ditiol, 3-metil-1,5-pentano ditiol, 2-metil-1,8-octano ditiol, 1,4-ciclohexano ditiol, 1,4-bis(mercaptometil) ciclohexano, 2-mercaptoetil éter, 2-mercaptoetil sulfuro, 2-mercaptoetil disulfuro, 2,5-bis(mercaptometil)-1,4- dioxano, 2,5-bis(mercaptometil)-1,4-ditiano, 1,1,1-tris(mercaptometil) etano, 2-etil-2-mercaptometil-1,3- propano ditiol, tetraquis(mercaptometil) metano, 3,3'- tiobis(propano-1,2-ditiol), 2,2'- tiobis(propano-1,3-ditiol), pentaeritritol tetraquis(mercaptopropionato) y pentaeritritol tetraquis(mercaptoacetato); y, politioles aromáticos tales como 1,2-benceno ditiol, 1,3-benceno ditiol, 1,4-benceno ditiol, 1,3,5-benceno tritio, 1,2-bis(mercaptometil) benceno, 1,3-bis(mercaptometil) benceno, 1,4-bis(mercaptometil) benceno, 1,3,5-tris(mercaptometil) benceno y tolueno-3,4-ditiol.

Los ejemplos de compuestos de poliamina utilizados como el alargador de cadena mencionado anteriormente incluyen poliaminas alifáticas tales como etileno diamina, 1,2-propileno diamina, 1,6-hexametileno diamina, isoforona diamina, bis(4- aminociclohexil) metano y piperazina; y, poliaminas aromáticas tales como meta- (y para-)xilileno diamina.

Por otra parte, otros ejemplos de compuestos capaces de ser utilizados como un alargador de cadena incluyen alcoholes amino alifáticos y aromáticos tales como 2-etanol amina, N-metildietanol amina y N-fenildipropanol amina; hidroxialquil sulfamidas tales como hidroxietil sulfamida y hidroxietil aminoetil sulfamida; mercaptoalcoholes tales como 2-mercaptoetanol, 1,2-dihidroxi-3- mercaptopropano, 2,3-dimercapto-1-propanol y 4-mercaptofenol; aminotioles tales como aminoetil mercaptanos; 2-aminotiofenol, 3-aminotiofenol y 4-aminotiofenol; urea; y, agua.

Además, en la reacción de conversión del politiuretano, uno o más tipos de policarbonato polioles producidos a partir de un compuesto poliol y un compuesto de carbonato puede ser utilizado en lugar de una porción (50% en peso o menos) del componente de politiol mencionado anteriormente. Un policarbonato poliol que tiene, en la fórmula (I) mencionada anteriormente, al menos una unidad repetidora en la que un átomo de azufre se sustituye con un átomo de oxígeno y dos o más grupos hidroxilo sobre los terminales moleculares de este, se utiliza para este tipo de policarbonato poliol.

Los ejemplos de compuestos de poliol que sirven como materias primas del policarbonato poliol mencionado anteriormente incluyen polioles alifáticos tales como etileno glicol, 1,2-propileno glicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, neopentil glicol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 3,3-dimetilol heptano, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexano dimetanol, 1,4-bis(hidroxiethyl) ciclohexano, 2-hidroxiethyl éter, 2-hidroxiethyl sulfuro, 2,5-bis(hidroxiethyl)-1,4-dioxano, 2,5-bis(hidroxiethyl)-1,4-dithane, trimetilol etano, trimetilol propano y pentaeritritol; y, polioles aromáticos tales como catecol, resorcinol, hidroquinona, 1,3,5-benzenotriol, 1,2-bis(hidroxiethyl)benceno, 1,3-bis(hidroxiethyl) benceno, 1,4-bis(hidroxiethyl) benceno y 1,3,5-tris(hidroxiethyl) benceno.

La reacción de conversión del politiuretano se puede llevar a cabo en la ausencia de un solvente, o en la presencia de un solvente inerte con respecto a los grupos isocianatos y/o los grupos de isotiocianato. En el caso de llevar a cabo la reacción en la ausencia de un solvente, el componente de poliisocianato constituido de un compuesto poliisocianato y/o un compuesto poliisotiocianato se mezcla en el componente de politiol, opcionalmente seguido por un mezclado con un alargador de cadena y la reacción de la cantidad total en una etapa única, o después de la preparación de un pre-polímero que contiene un grupo isocianato y/o grupo isotiocianato, mediante la reacción del componente de politiol con el componente de poliisocianato, un alargador de cadena se mezcla en este y se hace reaccionar, o una porción del componente de poliisocianato se mezcla en el componente de politiol y opcionalmente un alargador de cadena se mezcla en este y se hace reaccionar con este para preparar un pre-polímero que tiene un grupo mercapto, seguido por la mezcla y la reacción del remanente del componente de poliisocianato para completar la reacción de conversión del politiuretano. En el caso de una reacción llevada a cabo en la ausencia de un solvente, la temperatura de reacción es preferiblemente de 60 a 150°C. Además, en el caso del uso de una reacción multi-etapa que pasa a través de un pre-polímero, primero se obtiene un pre-polímero de bajo peso molecular, después de lo cual este se puede calentar para incrementar apropiadamente el peso molecular de este.

En el caso de una reacción llevada a cabo en la presencia de un solvente, después de disolver el componente de politiol en un solvente (y mezclando en un alargador de cadena, según sea necesario), el componente de poliisocianato se mezcla en este y la cantidad total se puede hacer reaccionar todo en el momento, o el componente de politiol se disuelve en un solvente, el componente de poliisocianato se mezcla en este y se hace reaccionar para producir un pre-polímero que tiene un grupo isocianato y/o un grupo isotiocianato seguido por la mezcla y la reacción de un alargador de cadena, o después de disolver el componente de politiol en un solvente (y mezclando en un alargador de cadena, según sea necesario), una porción del componente de poliisocianato se puede mezclar en este y se hace reaccionar para preparar un pre-polímero que tiene un grupo mercapto seguido por la mezcla y la reacción del remanente del componente de poliisocianato y llevando a cabo la reacción de conversión del politiuretano. En el caso de la reacción en la presencia de un solvente, la temperatura de reacción es preferiblemente de 20 a 100°C. Además, uno o más tipos de solventes tales como metil etil cetona, acetato de etilo, tolueno, dioxano, dimetilformamida, dimetilacetoamida o dimetilsulfóxido preferiblemente se utiliza como el solvente.

En la reacción de conversión del politiuretano, la relación de las cantidades de componente de politiol y el alargador de cadena utilizado está preferiblemente dentro de un rango de 0 a 10 moles del último con respecto a 1 mol del primero. Las cantidades utilizadas de estos componentes, se ajustan apropiadamente de acuerdo con las deseadas propiedades físicas del politiuretano objetivo. Además, un componente de poliisocianato constituido de un compuesto poliisocianato y/o un compuesto poliisotiocianato preferiblemente, se utiliza de tal manera que la cantidad total de grupos de isocianato y los grupos de isotiocianato es casi equimolar a la cantidad total de hidrógenos activos del componente de politiol y del alargador de cadena. Más específicamente, la relación equivalente de la cantidad total del contenido de hidrógenos activos en el componente de politiol y el alargador de cadena con la cantidad total de grupos isocianatos y grupos de isotiocianato se controla para que sea preferiblemente 1:0.8 a 1:1.2, y más preferiblemente de 1:0.95 a 1:1.05. Además, en la reacción de conversión del politiuretano, se puede utilizar un catalizador amina o estaño normalmente utilizado en las reacciones de conversión del poliuretano, para acelerar la reacción.

Un politiuretano de la presente invención obtenido de esta manera se puede formar de acuerdo con un terminal molecular de estos siendo un grupo mercapto o isocianato y/o un grupo isotiocianato, o de acuerdo con un grupo terminal de un alargador de cadena (grupo mercapto, grupo hidroxilo, grupo amino, etc.).

Además, un politiuretano de la presente invención puede ser polimerizado o reticulado por la reacción con un compuesto que tiene al menos dos átomos de hidrógeno que reaccionan con un grupo isocianato y/o un grupo isotiocianato (tal como un politiol o poliamina, o un compuesto que tiene al menos dos grupos funcionales o sustituyentes (tales como un grupo carboxilo o grupo halo) el cual reacciona con un grupo terminal molecular tal

como un grupo mercapto, grupo hidroxilo o grupo amino. Por otra parte, uno o más tipos de varios aditivos se pueden adicionar o mezclar con un politiouretano de la presente invención dentro de un rango que no altere los efectos de la presente invención, ejemplos de los cuales se incluyen polieter, politioeter, poliéster, politioester, poliamida, polimetacrilato, poliolefina y policarbonato.

- 5 A continuación, se proporciona una explicación más detallada de la presente invención utilizando los siguientes ejemplos. Además, las propiedades físicas del politiocarbonato politiol y politiouretano se determinan de acuerdo con los métodos indicados a continuación.

[Propiedades Físicas de Politiocarbonato Politiol]

- 10 (1) Valor del grupo mercapto (Valor SH: mg de KOH/g): Una muestra se colocó en un botella de muestra de 100 ml y se pesó (peso en gramos, leer con una precisión de 4 decimales), seguido por la adición a este de 5 ml de solución de anhídrido acético-tetrahidrofurano (que contiene 4 g de anhídrido acético en 100 ml de solución) y 10 ml de solución de 4-dimetilaminopiridina-tetrahidrofurano (que contiene 1 g de 4-dimetilaminopiridina en 100 ml de solución). Después de dejar la solución de muestra en reposo durante 1 hora a temperatura ambiente, 1 ml de agua ultra-pura se adicionó a esta solución de muestra y esta solución mixta se dejó en reposo durante 30 minutos a temperatura ambiente mientras que se agita ocasionalmente. Esta solución mixta fue sometida a la medición del Valor SH y se tituló con solución 0.25 M de hidróxido de potasio-etanol (indicador: fenoltaleína). El valor SH se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Valor SH (mgKOH/g)} = 14.025 \times (B-A) \times f/S$$

- 20 (en donde, S representa el peso de la muestra (g), A representa la cantidad de solución 0.25 M de hidróxido de potasio-etanol necesaria para titular la muestra (ml), B representa la cantidad de solución 0.25 M de hidróxido de potasio-etanol necesaria en un blanco de prueba (ml), y f representa el factor de la solución 0.25 M de hidróxido de potasio-etanol).

(2) Peso molecular medio en número (Mn): El peso molecular medio en número (Mn) fue calculado a partir del valor SH de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$M_n = 112200 / \text{Valor SH}$$

- 25 (3) Valor ácido (mg de KOH/g): Una muestra se disolvió en 200 ml de una solución tolueno-etanol (solución mixta de volúmenes iguales), y esta solución fue sometida a la medición del valor ácido y se midió utilizando la solución 0.1 M de hidróxido de potasio-etanol (indicador: fenoltaleína). El valor ácido fue calculado de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Valor ácido (mgKOH/g)} = 5.61 (C-D) \times f'/S'$$

- 30 (en donde, S' representa el peso de la muestra (g), C representa la cantidad de solución 0.1 M de hidróxido de potasio-etanol necesaria para titular la muestra (ml), D. representa la cantidad de solución 0.1 M de hidróxido de potasio-etanol necesaria en un blanco de prueba (ml), y f' representa el factor de la solución 0.1 M de hidróxido de potasio-etanol).

- 35 (4) Punto de fusión (°C) y temperatura de cristalización (°C): El punto de fusión y la temperatura de cristalización se determinan utilizando un calorímetro de barrido diferencial (Shimadzu: DSC-50) en una atmósfera de gas de nitrógeno bajo condiciones de un rango de temperatura de -100 a 100°C, velocidad de calentamiento de 10°C/min y velocidad de enfriamiento de 10°C/min.

- 40 (5) Viscosidad (mPa·seg): La viscosidad se midió a 100°C, utilizando un viscosímetro rotacional de tipo-E (Brookfield, Programmable Digital Viscometer Model DV-II+).

(6) Color (APHA No.): El color se midió de acuerdo con JIS-K1557. Una muestra de prueba se midió y colocó en un tubo de comparación que tiene un diámetro interno de 23 mm y volumen de aproximadamente 100 ml seguido por la comparación del color de estos con estándares APHA nos. 10 a 500. El color de la muestra fue indicado de acuerdo con el estándar APHA que más se aproxima al color de la muestra.

(7) Relación de contenido del grupo ariloxi (-OAr-) terminal (% mol): La relación molar del contenido de los grupos ariloxi terminales relativos con el número total de grupos terminales fue calculado a partir de los valores unitarios de $^1\text{H-NMR}$.

5 (8) Relación del contenido de estructuras de tioeter (-R-S-R-) formadas por la reacción de eliminación COS (%): El contenido total de estructuras de tioeter sin reaccionar y estructuras de tiocarbonato formadas por la reacción de eliminación COS (moles) se determinó a partir de los valores unitarios de $^1\text{H-NMR}$, y se determinó la relación de contenido de las estructuras de tioeter en relación con la cantidad total.

10 (9) Cantidad de catalizador residual (ppm): Una solución de cloroformo al 30% se preparó a partir de una muestra politiocarbonato politiol, el hidróxido de tetrabutil amonio en la solución fue extraído utilizando un volumen de agua de agua, y esta se sometió a cromatografía líquida de alta resolución para medir la cantidad de catalizador residual (ppm).

[Propiedades Físicas del Politiouretano]

15 (1) Características de tracción: Una pieza de prueba fue producida de acuerdo con JIS-K7311 y esta se colocó en un probador de la tracción (Orientec, Tensilon UCT-5T) seguido por la medición de módulo inicial de elasticidad, esfuerzo a la tracción (esfuerzo a 100%, 200% y 300% de alargamiento), resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura a 23°C y 50% de RH.

20 (2) Alargamiento permanente: Una pieza de prueba fue producida de acuerdo con JIS-K7312, las líneas objetivo fueron marcadas por un intervalo de longitud L_0 , y la pieza de prueba se colocó en un probador de la tracción (Orientec, Tensilon UCT-5T) luego se mantiene durante 10 minutos mientras que se estira la pieza de prueba a 100% de alargamiento a 23°C y 50% de RH. A continuación, después de permitir que la pieza de prueba estirada se recoja rápidamente sin saltar atrás (velocidad de regreso: 500 mm/min), la pieza de prueba se retiró de la prensa de sujeción y se dejó en reposo en el aire durante 24 horas a temperatura ambiente seguido por la medición del intervalo de longitud L (cuando la longitud antes del estiramiento se toma como L_0) y se calcula el alargamiento permanente de la pieza de prueba a partir de la siguiente ecuación. Un valor de 40 mm fue utilizado para L_0 en esta medición.

$$v_e = (n_e - 1) / (n_{F'} - n_{C'})$$

Ejemplo 1 - Producción de Politiocarbonato Politioal A

30 166 g (1.10 moles) de 1,6-hexano ditiol, 156 g (0.728 moles) de difenil carbonato y 0.860 g (0.331 milimoles) de 10 % en peso de solución hidróxido de tetrabutil amonio-metanol (catalizador) fueron cargados en un reactor de vidrio que tiene un volumen interno de 500 ml y equipado con un agitador, termómetro y columna de destilación (provista con un tubo de fraccionamiento, cabeza de reflujo y condensador en la parte superior de la columna), luego se mantiene esta solución mixta durante 2 horas bajo condiciones de 27 kPa (200 mm de Hg) y 160°C mientras que se somete a reflujo. A continuación, después de reducir gradualmente la presión a 6.7 kPa (50 mm de Hg) en el transcurso de 8 horas mientras que se destila el fenol, la presión se redujo gradualmente de 4.0 kPa (30 mm de Hg) a 2.0 kPa (15 mm de Hg) en el transcurso de 3 horas una vez que el fenol no se destiló más, se continúa dejando otra vez reaccionar mientras que se destila la mezcla de 1,6-hexano ditiol y fenol para obtener el compuesto objetivo del politiocarbonato politioal.

Los resultados de medición de $^1\text{H-NMR}$ (en cloroformo que contiene deuterio, para aplicar de manera similar en lo sucesivo) del politiocarbonato politioal resultante se muestran a continuación.

40 $^1\text{H-NMR}$: 1.33 ppm (t, $J=7.3$ Hz, SH), 1.39 ppm (m, CH_2), 1.62 ppm (m, CH_2), 2.52 ppm (q, $J=7.3$ Hz, CH_2SH), 2.53 ppm (q, $J=7.3$ Hz, CH_2SH), 2.97 ppm (t, $J=7.3$ Hz, CH_2SCO), 2.98 ppm (t, $J=7.3$ Hz, CH_2SCO)

45 Una cantidad equimolar de ácido p-tolueno sulfónico monohidrato como el catalizador mencionado anteriormente se adicionó a este politiocarbonato politioal para desactivar el catalizador por agitación durante 2 horas a 13 kPa (100 mm de Hg) y 130°C. A continuación, 430 g de cloruro de metileno se adicionaron, el compuesto de politiocarbonato politioal se disolvió en este, y después de lavar la solución resultante tres veces con un volumen de agua, la solución se secó con sulfato de magnesio anhidro, la materia sólida contenida en esta se filtró completamente, y el cloruro de metileno se destiló completamente. Las propiedades físicas del politiocarbonato politioal (A) obtenido finalmente, se muestran en la Tabla 2. Además, el Valor SH (200.3 mg de KOH/g) coincide con los resultados de la medición de $^1\text{H-NMR}$.

[Producción de Politiouretano]

39.70 g (70.88 milimoles) del politiocarbonato politiol A mencionado anteriormente, se disolvieron completamente a 70°C en 157 g de dimetil acetoamida en un reactor de vidrio que tiene un volumen interno de 300 ml y equipado con un agitador, termómetro y condensador, seguido por la adición de 12.38 g (71.08 milimoles) de 2,4-diisocianato de tolieno a la temperatura mencionada anteriormente y dejándola reaccionar durante 3 horas. 0.390 g (2.24 milimoles) de 2,4-diisocianato de tolieno además fueron adicionados a la solución de reacción resultante y se dejan reaccionar a 80°C, después se detiene la reacción, cuando un aumento en viscosidad ya no podía ser observada en la solución de reacción (después de 4 horas). La viscosidad final de la solución fue 20.7 Pa·seg a 50°C.

Después de calentar la solución resultante (solución de politiouretano) a 60°C, la solución se fundió en un sustrato de vidrio liberable seguido por un tratamiento de calor durante 2 horas a 60°C y luego por 3 horas a 110°C para obtener una película (I) que tiene un espesor de aproximadamente 200 µm. Las propiedades físicas de esta película (I) se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo Comparativo 1 - Producción de Politiouretano

20.42 g (135.9 milimoles) de 1,6-hexano ditiol se disolvieron completamente a 35°C en 180 g de dimetil acetoamida en el mismo tipo de reactor como el del Ejemplo 1, 23.66 g (135.9 milimoles) de 2,4-diisocianato de tolieno se adicionaron a esta solución a la temperatura mencionada anteriormente, y la solución de reacción resultante se dejó reaccionar durante 3 horas, mientras que se mantiene a una temperatura de 70°C. A continuación, otros 0.690 g (3.96 milimoles) de 2,4-diisocianato de tolieno, fueron adicionados a esta solución y se dejan reaccionar a 80°C. La reacción se detuvo cuando un aumento en la viscosidad ya no se podía observar en la solución de reacción (después de 8 horas). La viscosidad final de la solución fue 20.3 Pa·seg a 50°C.

La solución resultante (solución de politiouretano) se trató de la misma manera como en el Ejemplo 1, para producir una película (II) que tiene un espesor de aproximadamente 200 µm. Las propiedades físicas de esta película (II) se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo Comparativo 2 - Producción de Poliuretano

39.90 g (79.98 milimoles) de policarbonato diol (UH-CARB50, Ube Industries, valor hidroxilo: 224.9 mg de KOH/g) se disolvieron completamente a 70°C en 162 g de dimetil acetoamida en el mismo tipo de reactor, como en el Ejemplo 1 seguido por la adición de 13.93 g (79.98 milimoles) de 2,4-diisocianato de tolieno a esta solución a la temperatura mencionada anteriormente y dejándola reaccionar durante 5 horas. Otros 0.400 g (2.30 milimoles) de 2,4-diisocianato de tolieno, fueron adicionados a la solución resultante y se dejan reaccionar a 80°C. La reacción se detuvo cuando un aumento en la viscosidad, prácticamente ya no fue observada en la solución de reacción (después de 10 horas). La viscosidad final de la solución fue 9.8 Pa·seg a 50°C.

La solución resultante (solución de poliuretano) se trató de la misma manera como en el Ejemplo 1, para producir una película (III) que tiene un espesor de aproximadamente 200 µm. Las propiedades físicas de esta película (III) se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 2 - Producción de Politiocarbonato Politiol B

163 g (1.05 moles) de 2-mercaptoetil sulfuro, 156 g (0.726 moles) de difenil carbonato y 0.856 g (0.330 milimoles) de 10 % en peso de solución de hidróxido de tetrabutil amonio-metanol (catalizador) fueron cargados en el mismo tipo de reactor, como en el Ejemplo 1, luego se mantiene esta solución mixta durante 1 hora, bajo condiciones de 27 kPa (200 mm de Hg) y 160°C, mientras que se somete a reflujo. Después de reducir gradualmente la presión a 4.0 kPa (30 mm de Hg) en el transcurso de 4 horas mientras que se destila el fenol, la presión se redujo gradualmente de 2.7 kPa (20 mm de Hg) a 0.93 kPa (7 mm de Hg) en el transcurso de 1.5 horas después de que el fenol no se destiló más, a continuación se deja que la reacción prosiga al mismo tiempo de la destilación del 2-mercaptoetil sulfuro y el fenol manteniendo una presión de 0.93 kPa (7 mm de Hg), durante 3 horas para producir el politiocarbonato politiol objetivo.

Los resultados de medición de ¹H-NMR (en cloroformo que contiene deuterio) del politiocarbonato politiol resultante se muestran a continuación.

¹H-NMR: 1.73 ppm (t, J=7.9 Hz, SH), 1.75 ppm (t, J=7.9 Hz, SH), 2.78 ppm (m, CH₂SCH₂ y CH₂SH), 3.19 ppm (t, J=7.9 Hz, CH₂SCO), 3.20 ppm (t, J=7.9 Hz, CH₂SCO)

El catalizador en el politiocarbonato politiol mencionado anteriormente, fue desactivado de la misma manera como en el Ejemplo 1. Las propiedades físicas del politiocarbonato politiol (B) obtenido en la última instancia se muestran en la Tabla 2.

[Producción de Poliuretano]

39.83 g (63.74 milimoles) del politiocarbonato politiol mencionado anteriormente (B), se disolvieron completamente a 70°C en 153 g de dimetil acetoamida en el mismo tipo de reactor, como en el Ejemplo 1, seguido por la adición de 11.08 g (63.62 milimoles) de 2,4-diisocianato de tolieno a la temperatura mencionada anteriormente y dejándola reaccionar durante 3 horas. Otros 0.330 g (1.89 milimoles) de 2,4-diisocianato de tolieno fueron adicionados a la solución de reacción resultante y se dejan reaccionar a 80°C. La reacción se detuvo cuando un aumento en la viscosidad prácticamente ya no fue observada en la solución de reacción (después de 3 horas). La viscosidad final de la solución fue 13.3 Pa·seg a 50°C.

La solución resultante (solución de poliuretano) se trató de la misma manera como en el Ejemplo 1, para producir una película (IV) que tiene un espesor de aproximadamente 200 µm. Las propiedades físicas de esta película (IV) se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo Comparativo 3 - Producción de Poliuretano

19.22 g (124.5 milimoles) de 2-mercaptoetil sulfuro se disolvieron completamente a 35°C en 162 g de dimetil acetoamida en el mismo tipo de reactor, como en el Ejemplo 1, se adicionaron 21.69 g (124.5 milimoles) de 2,4-diisocianato de tolieno a esta solución a la temperatura mencionada anteriormente, y la solución de reacción resultante se dejó reaccionar durante 3 horas mientras que se mantiene a una temperatura de 70°C. A continuación, otros 0.650 g (3.73 milimoles) de 2,4-diisocianato de tolieno, fueron adicionados a la solución de reacción resultante y se dejan reaccionar a 80°C. La reacción se detuvo cuando un aumento en la viscosidad prácticamente ya no fue observada en la solución de reacción (después de 12 horas). La viscosidad final de la solución fue 50.1 Pa·seg a 50°C.

La solución resultante (solución de poliuretano) se trató de la misma manera como en el Ejemplo 1, para producir una película (V) que tiene un espesor de aproximadamente 200 µm. Las propiedades físicas de esta película (V) se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 3 - Producción de Politiocarbonato Politol (C)

90.1 g (0.599 moles) de 1,6-hexano ditiol, 77.2 g (0.500 moles) de 2-mercaptoetil sulfuro, 155 g (0.725 moles) de difenil carbonato y 0.861 g (0.332 milimoles) de 10 % en peso solución de hidróxido de tetrabutil amonio-metanol fueron cargados en el mismo tipo de reactor, como en el Ejemplo 1, después de continuar la agitación de la solución resultante durante 1 hora, bajo condiciones de 27 kPa (200 mm de Hg) y 160°C, mientras que se somete a reflujo. Después de reducir gradualmente la presión a 4.0 kPa (30 mm de Hg) en el transcurso de 4 horas mientras que se destila el fenol a partir de la solución de reacción resultante, la presión se redujo gradualmente de 2.7 kPa (20 mm de Hg) a 0.93 kPa (7 mm de Hg) en el transcurso de 1.5 horas, después de que el fenol no se destiló más, a continuación se deja que la reacción prosiga al mismo tiempo de la destilación de una mezcla de fenol, 1,6-hexano ditiol y 2-mercaptoetil sulfuro manteniendo una presión de 0.93 kPa (7 mm de Hg) por 3 horas, para producir el politiocarbonato politiol objetivo.

Los resultados de medición de ¹H-NMR del politiocarbonato politiol resultante se muestran a continuación.

¹H-NMR: 1.33 ppm (t, J=7.3 Hz, SH), 1.39 ppm (m, CH₂), 1.62 ppm (m, CH₂), 1.74 ppm (m, SH), 2.52 ppm (m, CH₂SH), 2.78 ppm (m, CH₂SCH₂ y CH₂SH), 2.97 ppm (m, CH₂SCO), 3.19 ppm (m, CH₂SCO)

El catalizador en el politiocarbonato politiol mencionado anteriormente fue desactivado de la misma manera como en el Ejemplo 1, después de la adición de cloruro de metileno, el lavado, el secado, el filtrado y la destilación el cloruro de metileno. Las propiedades físicas del politiocarbonato politiol (C) obtenido en la última instancia, se muestran en la Tabla 2.

[Producción de Poliuretano (1)]

40.21 g (76.74 milimoles) del politiocarbonato politiol mencionado anteriormente (C) se disolvieron completamente a 70°C en 161 g de dimetil acetoamida en el mismo tipo de reactor, como en el Ejemplo 1, seguido por la adición de 13.40 g (76.94 milimoles) de 2,4-diisocianato de tolieno a la solución resultante a la temperatura mencionada anteriormente y dejándola reaccionar durante 3 horas. Otros 0.370 g (2.12 milimoles) de 2,4-diisocianato de tolieno fueron adicionados a la solución de reacción resultante y se dejan reaccionar a 80°C. La reacción se detuvo cuando un aumento en la viscosidad prácticamente ya no fue observada en la solución de reacción (después de 3 horas). La viscosidad final de la solución fue 10.3 Pa·seg a 50°C.

La solución resultante (solución de poliuretano) se trató de la misma manera como en el Ejemplo 1, para producir una película (VI) que tiene un espesor de aproximadamente 200 μm . Las propiedades físicas de esta película (VI) se muestran en la Tabla 4.

[Producción de Poliuretano (2)]

5 33.61 g (64.14 milimoles) del politiocarbonato politiol mencionado anteriormente (C) y 3.280 g (21.25 milimoles) de 2-mercaptoetil sulfuro se disolvieron completamente a 70°C en 161 g de dimetil acetoamida en el mismo tipo de reactor, como en el Ejemplo 1, seguido por la adición de 18.98 g (85.39 milimoles) de isoforona diisocianato a esta temperatura y dejándola reaccionar durante 1 hora. A continuación, 0.153 g (0.242 milimoles) de dibutil estaño dilaurato fueron inyectados en esta solución de reacción, y después de permitir que ésta reaccione durante 3 horas a la misma temperatura, otros 0.570 g (2.56 milimoles) de isoforona diisocianato, fueron adicionados y se dejan reaccionar a 80°C, después se detiene la reacción cuando un aumento en la viscosidad ya no se podía observar en la solución de reacción (después de 4 horas). La viscosidad final de la solución fue 18.9 Pa-seg a 50°C.

15 La solución resultante (solución de poliuretano) se trató de la misma manera como en el Ejemplo 1, para producir una película (VII) que tiene un espesor de aproximadamente 200 μm . Las propiedades físicas de esta película (VII) se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo Comparativo 4 –Producción de Politiocarbonato Politiol (D)

20 105 g (0.700 moles) de 1,6-hexano ditiol, 61.7 g (0.400 moles) de 2-mercaptoetil sulfuro, 155 g (0.725 moles) de difenil carbonato y 0.861 g (0.332 milimoles) de 10 % en peso de solución de hidróxido de tetrabutil amonio-metanol fueron cargados en el mismo tipo de reactor, como en el Ejemplo 1, después se mantiene la solución mixta resultante durante 1 hora bajo condiciones de 27 kPa (200 mm de Hg) y 160°C mientras que se somete a reflujo. Después de reducir gradualmente la presión a 4.0 kPa (30 mm de Hg) en el transcurso de 4 horas mientras que se destila el fenol a partir de la solución de reacción resultante, la presión se redujo gradualmente de 2.7 kPa (20 mm de Hg) a 0.93 kPa (7 mm de Hg) en el transcurso de 1.5 horas después de que el fenol no se destiló más, seguido por la destilación de una mezcla de fenol, 1,6-hexano ditiol y 2-mercaptoetil sulfuro conservando a una presión de 0.93 kPa (7 mm de Hg) durante 3 horas. A continuación, se deja que la reacción prosiga al mismo tiempo de la destilación de una mezcla de 1,6-hexano ditiol y 2-mercaptoetil sulfuro en el transcurso de 5 horas a 0.93 a 0.67 kPa (7-5 mm de Hg) para producir un politiocarbonato politiol.

Los resultados de medición de $^1\text{H-NMR}$ del politiocarbonato politiol resultante se muestran a continuación.

30 $^1\text{H-NMR}$: 1.33 ppm (t, $J=7.3$ Hz, SH), 1.39 ppm (m, CH_2), 1.62 ppm (m, CH_2), 1.74 ppm (m, SH), 2.52 ppm (m, CH_2SH), 2.78 ppm (m, CH_2SCH_2 y CH_2SH), 2.97 ppm (m, CH_2SCO), 3.19 ppm (m, CH_2SCO)

El catalizador en el politiocarbonato politiol mencionado anteriormente fue desactivado de la misma manera como en el Ejemplo 1, seguido por la adición de cloruro de metileno, el lavado, el secado, el filtrado y la destilación el cloruro de metileno. Las propiedades físicas del politiocarbonato politiol (D) obtenido en la última instancia, se muestran en la Tabla 2. Además, el Valor SH (40.88 mg de KOH/g) coincide con los resultados de medición de $^1\text{H-NMR}$.

35 [Producción de Poliuretano]

40 30.69 g (11.18 milimoles) del politiocarbonato politiol mencionado anteriormente (D), se disolvieron completamente a 70°C en 101 g de dimetil acetoamida en el mismo tipo de reactor, como en el Ejemplo 1, seguido por la adición de 1.95 g (11.2 milimoles) de 2,4-diisocianato de tolieno a la solución resultante a la temperatura mencionada anteriormente y dejándola reaccionar durante 3 horas. Otros 0.060 g (0.34 milimoles) de 2,4-diisocianato de tolieno, fueron adicionados a la solución de reacción resultante y se dejan reaccionar a 80°C. La reacción se detuvo cuando un aumento en la viscosidad ya no se podía observar en la solución de reacción (después de 4 horas). La viscosidad final de la solución fue 9.8 Pa-seg a 50°C.

45 La solución resultante (solución de poliuretano) se trató de la misma manera como en el Ejemplo 1, para producir una película que tiene un espesor de aproximadamente 200 μm . Sin embargo, cuando la película formada fue pelada a partir del sustrato de vidrio, la película no regresó a su forma original después del estiramiento (es decir, la película tuvo baja resistencia a la tracción y baja recuperación de la forma). Además, como la película fue nublada, las propiedades ópticas de esta no se pudieron medir.

Además, este poliuretano fue cristalino y se observó que tiene un punto de fusión (40.8°C). El método de medición fue el mismo como el descrito previamente.

Ejemplo 4 - Producción de Politiocarbonato Politiol (E)

114 g (0.761 moles) de 1,6-hexano ditiol, 76.7 g (0.435 moles) de 1,4-bis(mercaptometil) ciclohexano, 160 g (0.747 moles) de difenil carbonato y 0.908 g (0.350 milimoles) de 10 % en peso de solución de hidróxido de tetrabutil amonio-metanol fueron cargados en el mismo tipo de reactor, como en el Ejemplo 1, después de continuar la agitación de la solución resultante durante 1 hora bajo condiciones de 27 kPa (200 mm de Hg) y 160°C mientras que se somete a reflujo. La presión de la solución de reacción resultante se redujo gradualmente a 4.0 kPa (30 mm de Hg) en el transcurso de 4 horas mientras que se destila el fenol a partir de la solución de reacción resultante. La presión se redujo gradualmente de 2.7 kPa (20 mm de Hg) a 0.93 kPa (7 mm de Hg) en el transcurso de 1.5 horas después de que el fenol no se destiló más a continuación se deja que la reacción prosiga al mismo tiempo de la destilación a mezcla de fenol, 1,6-hexano ditiol y 1,4-bis(mercaptometil) ciclohexano manteniendo a una presión de 0.93 kPa (7 mm de Hg) por 3 horas para producir el politiocarbonato politiol objetivo.

Los resultados de medición de $^1\text{H-NMR}$ del politiocarbonato politiol resultante se muestran a continuación.

$^1\text{H-NMR}$: 0.98 ppm (m, CH_2), 1.26-1.50 ppm (m, SH y CH_2), 1.62 ppm (m, CH_2), 1.70 ppm (m, CH_2), 1.87 ppm (m, CH y CH_2), 2.41 ppm (t, $J=7.3$ Hz, CH_2SH), 2.42 ppm (t, $J=7.3$ Hz, CH_2SH), 2.52 ppm (m, CH_2SH), 2.89 ppm (m, CH_2SCO), 2.98 ppm (m, CH_2SCO)

El catalizador en el politiocarbonato politiol mencionado anteriormente fue desactivado de la misma manera como en el Ejemplo 1, seguido por la adición de cloruro de metileno, el lavado, el secado, el filtrado y la destilación del cloruro de metileno. Las propiedades físicas del politiocarbonato politiol (E) obtenido en la última instancia, se muestran en la Tabla 2. Además, el Valor SH (208.4 mg de KOH/g) coincide con los resultados de medición de $^1\text{H-NMR}$.

Ejemplo 5 - Producción de Politiocarbonato Politiol (F)

49.8 g (0.331 moles) de 1,6-hexano ditiol, 40.2 g (0.189 moles) de 2,5-bis(mercaptometil)-1,4-ditiano, 67.5 g (0.315 moles) de difenil carbonato y 0.423 g (0.163 milimoles) de 10% en peso de solución de hidróxido de tetrabutil amonio-metanol fueron cargados en el mismo tipo de reactor, como en el Ejemplo 1, después de continuar la agitación de la solución resultante durante 1 hora bajo condiciones de 27 kPa (200 mm de Hg) y 160°C mientras que se somete a reflujo. La presión de la solución de reacción resultante se redujo gradualmente a 4.0 kPa (30 mm de Hg) en el transcurso de 4 horas mientras que se destila el fenol a partir de la solución de reacción resultante. La presión se redujo gradualmente de 2.7 kPa (20 mm de Hg) a 0.93 kPa (7 mm de Hg), en el transcurso de 1.5 horas después de que el fenol no se destiló más, a continuación se deja que la reacción prosiga al mismo tiempo de la destilación de una mezcla de fenol, 1,6-hexano ditiol y 2,5-bis(mercaptometil)-1,4-ditiano manteniendo a una presión de 0.93 kPa (7 mm de Hg) por 3 horas, para producir el politiocarbonato politiol objetivo.

Los resultados de medición de $^1\text{H-NMR}$ del politiocarbonato politiol resultante se muestran a continuación.

$^1\text{H-NMR}$: 1.33 ppm (t, $J=7.3$ Hz, SH), 1.39 ppm (m, CH_2), 1.62 ppm (m, CH_2 y SH), 2.52 ppm (q, $J=7.3$ Hz, CH_2SH), 2.53 ppm (q, $J=7.3$ Hz, CH_2SH), 3.00 ppm (m, CH_2SCH , CH, CH_2SH y CH_2SCO), 3.36 ppm (m, CH_2SCO)

El catalizador en el politiocarbonato politiol mencionado anteriormente fue desactivado de la misma manera como en el Ejemplo 1, seguido por la adición de cloruro de metileno, el lavado, el secado, el filtrado y la destilación del cloruro de metileno. Las propiedades físicas del politiocarbonato politiol (F) obtenido en la última instancia, se muestran en la Tabla 2. Además, el Valor SH (194.9 mg de KOH/g) coincide con los resultados de medición de $^1\text{H-NMR}$.

Ejemplo 6 - Producción de Politiocarbonato Politiol (G)

135 g (0.900 moles) de 1,6-hexano ditiol, 116 g (0.753 moles) de 2-mercaptoetil sulfuro, 233 g (1.09 moles) de difenil carbonato y 1.29 g (0.498 milimoles) de 10% en peso de solución de hidróxido de tetrabutil amonio-metanol fueron cargados en el mismo tipo de reactor, como en el Ejemplo 1, seguido por la destilación de una mezcla de fenol, 1,6-hexano ditiol y 2-mercaptoetil sulfuro llevando a cabo el mismo procedimiento del Ejemplo 2, sobre la solución mixta resultante. A continuación, la reacción fue llevada a cabo mientras que se destila una mezcla de 1,6-hexano ditiol y 2-mercaptoetil sulfuro en el transcurso de 1 hora a 0.27 kPa (2 mm de Hg) para obtener el politiocarbonato politiol objetivo.

Los resultados de medición de $^1\text{H-NMR}$ del politiocarbonato politiol resultante se muestran a continuación.

$^1\text{H-NMR}$: 1.33 ppm (t, $J=7.3$ Hz, SH), 1.39 ppm (m, CH_2), 1.62 ppm (m, CH_2), 1.74 ppm (m, SH), 2.52 ppm (m, CH_2SH), 2.78 ppm (m, CH_2SCH_2 y CH_2SH), 2.97 ppm (m, CH_2SCO), 3.19 ppm (m, CH_2SCO)

El catalizador en el politiocarbonato politiol mencionado anteriormente fue desactivado de la misma manera como en el Ejemplo 1, seguido por la adición de cloruro de metileno, el lavado, el secado, el filtrado y la destilación del cloruro

de metileno. Las propiedades físicas del politiocarbonato politiol (G) obtenido en la última instancia, se muestran en la Tabla 2. Además, el Valor SH (96.74 mg de KOH/g) coincide con los resultados de medición de $^1\text{H-NMR}$.

[Producción de Politiuretano (1)]

5 30.17 g (26.01 milimoles) del politiocarbonato politiol mencionado anteriormente (G) y 3.230 g (20.93 milimoles) de 2-mercaptoetil sulfuro se disolvieron completamente a 70°C en 124 g de dimetil acetoamida en el mismo tipo de reactor, como en el Ejemplo 1, seguido por la adición de 8.180 g (46.97 milimoles) de 2,4-diisocianato de tolieno a la temperatura mencionada anteriormente y dejándola reaccionar durante 3 horas. A continuación, otros 0.240 g (1.38 milimoles) de 2,4-diisocianato de tolieno, fueron adicionados a esta solución de reacción y se dejan reaccionar a 80°C, después se detiene la reacción, cuando un aumento en la viscosidad prácticamente ya no fue observada en la solución de reacción (después de 4 horas). La viscosidad final de la solución fue 21.2 Pa·seg a 50°C.

La solución resultante (solución de politiuretano) se trató de la misma manera como en el Ejemplo 1, para producir una película (VIII) que tiene un espesor de aproximadamente 200 μm . Las propiedades físicas de esta película (VIII) se muestran en la Tabla 4.

[Producción de Politiuretano (2)]

15 21.08 g (18.17 milimoles) del politiocarbonato politiol mencionado anteriormente (G) y 24.94 g (46.32 milimoles) de politiocarbonato politiol (E) se disolvieron completamente a 70°C en 172 g de dimetil acetoamida en el mismo tipo de reactor, como el del Ejemplo 1, seguido por la adición de 11.20 g (64.31 milimoles) de 2,4-diisocianato de tolieno a esta temperatura y dejándola reaccionar durante 3 horas. A continuación, otros 0.330 g (1.89 milimoles) de 2,4-diisocianato de tolieno, fueron adicionados a esta solución de reacción y se dejan reaccionar a 80°C, después se detiene la reacción, cuando un aumento en la viscosidad prácticamente ya no fue observada en la solución de reacción (después de 4 horas). La viscosidad final de la solución fue 20.5 Pa·seg a 50°C.

La solución resultante (solución de politiuretano) se trató de la misma manera como en el Ejemplo 1, para producir una película (IX) que tiene un espesor de aproximadamente 200 μm . Las propiedades físicas de esta película (IX) se muestran en la Tabla 4.

25 **Ejemplo 7 - Producción de Politiocarbonato Politio (H)**

30 105 g (0.700 moles) de 1,6-hexano ditiol, 61.7 g (0.400 moles) de 2-mercaptoetil sulfuro, 155 g (0.725 moles) de difenil carbonato y 0.861 g (0.332 milimoles) de 10% en peso de solución de hidróxido de tetrabutil amonio-metanol fueron cargados en el mismo tipo de reactor, como el del Ejemplo 1, seguido por la destilación de una mezcla de fenol, 1,6-hexano ditiol y 2-mercaptoetil sulfuro, llevando a cabo el mismo procedimiento del Ejemplo 2 sobre la solución mixta resultante. A continuación, la reacción fue llevada a cabo mientras que se destila una mezcla de 1,6-hexano ditiol y 2-mercaptoetil sulfuro en el transcurso de 3 horas entre 0.93 a 0.67 kPa (7 a 5 mm de Hg) para obtener el politiocarbonato politio objetivo.

Los resultados de medición de $^1\text{H-NMR}$ del politiocarbonato politio resultante se muestran a continuación.

35 $^1\text{H-NMR}$: 1.33 ppm (t, $J=7.3$ Hz, SH), 1.39 ppm (m, CH_2), 1.62 ppm (m, CH_2), 1.74 ppm (m, SH), 2.52 ppm (m, CH_2SH), 2.78 ppm (m, CH_2SCH_2 y CH_2SH), 2.97 ppm (m, CH_2SCO), 3.19 ppm (m, CH_2SCO)

El catalizador en el politiocarbonato politio mencionado anteriormente fue desactivado de la misma manera como en el Ejemplo 1, seguido por la adición de cloruro de metileno, el lavado, el secado, el filtrado y la destilación del cloruro de metileno. Las propiedades físicas del politiocarbonato politio (H) obtenido en la última instancia, se muestran en la Tabla 2. Además, el valor SH (59.29 mg de KOH/g) coincide con los resultados de medición de $^1\text{H-NMR}$.

40 [Producción de Politiuretano (1)]

45 21.20 g (11.21 milimoles) del politiocarbonato politio mencionado anteriormente (H) y 9.870 g (63.95 milimoles) de 2-mercaptoetil sulfuro se disolvieron completamente a 70°C en 133 g de dimetil acetoamida en el mismo tipo de reactor, como el del Ejemplo 1, seguido por la adición de 13.09 g (75.16 milimoles) de 2,4-diisocianato de tolieno a esta temperatura y dejándola reaccionar durante 3 horas. A continuación, otros 0.390 g (2.24 milimoles) de 2,4-diisocianato de tolieno, fueron adicionados a esta solución de reacción y se dejan reaccionar a 80°C, después se detiene la reacción, cuando un aumento en la viscosidad ya no se podía observar en la solución de reacción (después de 4 horas). La viscosidad final de la solución fue 17.8 Pa·seg a 50°C.

50 La solución resultante (solución de politiuretano) se trató de la misma manera como en el Ejemplo 1, para producir una película (X) que tiene un espesor de aproximadamente 200 μm . Las propiedades físicas de esta película (VIII) se muestran en la Tabla 4.

[Producción de Poliuretano (2)]

23.50 g (40.82 milimoles) del politiocarbonato politiol mencionado anteriormente (F), 20.76 g (10.97 milimoles) de politiocarbonato politiol (H) y 1.440 g (9.330 milimoles) de 2-mercaptoetil sulfuro se disolvieron completamente a 70°C en 170 g de dimetil acetoamida en el mismo tipo de reactor, como el del Ejemplo 1, seguido por la adición de 10.64 g (61.09 milimoles) de 2,4-diisocianato de tolieno a esta temperatura y dejándola reaccionar durante 3 horas. A continuación, 0.320 g (1.84 milimoles) de 2,4-diisocianato de tolieno además fueron adicionados a esta solución de reacción y se dejan reaccionar a 80°C, después se detiene la reacción, cuando un aumento en la viscosidad ya no se podía observar en la solución de reacción (después de 4 horas). La viscosidad final de la solución fue 19.1 Pa-seg a 50°C.

La solución resultante (solución de poliuretano) se trató de la misma manera como en el Ejemplo 1, para producir una película (XI) que tiene un espesor de aproximadamente 200 µm. Las propiedades físicas de esta película (XI) se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 8 - Producción de Politiocarbonato Politiol (I)

167 g (0.949 moles) de 1,4-bis(mercaptometil) ciclohexano, 131 g (0.616 moles) de difenil carbonato y 0.870 g (0.335 milimoles) de 10 % en peso de solución de hidróxido de tetrabutil amonio-metanol fueron cargados en el mismo tipo de reactor, como el del Ejemplo 1, seguido por la reacción mientras que se destila una mezcla de fenol y 1,4-bis(mercaptometil) ciclohexano llevando a cabo el mismo procedimiento del Ejemplo 2, sobre la solución mixta resultante para obtener el politiocarbonato politiol objetivo.

Los resultados de medición de ¹H-NMR del politiocarbonato politiol resultante se muestran a continuación.

¹H-NMR: 0.96 ppm (m, CH₂), 1.29 ppm (t, J=8.0 Hz, SH), 1.30 ppm (t, J=8.0 Hz, SH), 1.32-1.50 ppm (m, CH₂), 1.57 ppm (m, CH₂), 1.70 ppm (m, CH₂), 1.86 ppm (m, CH y CH₂), 2.41 ppm (t, J=8.0 Hz, CH₂SH), 2.42 ppm (t, J=8.0 Hz, CH₂SH), 2.49 ppm (t, J=8.0 Hz, CH₂SH), 2.50 ppm (t, J=8.0 Hz, CH₂SH), 2.89 ppm (m, CH₂SCO), 2.97 ppm (m, CH₂SCO)

El catalizador en el politiocarbonato politiol mencionado anteriormente fue desactivado de la misma manera como en el Ejemplo 1, seguido por la adición de cloruro de metileno, el lavado, el secado, el filtrado y la destilación del cloruro de metileno. Las propiedades físicas del politiocarbonato politiol (I) obtenido en la última instancia, se muestran en la Tabla 2. Además, el Valor SH (209.9 mg de KOH/g) coincide con los resultados de medición de ¹H-NMR.

[Producción de Poliuretano]

16.48 g (30.83 milimoles) del politiocarbonato politiol mencionado anteriormente (I) y 28.80 g (24.83 milimoles) de politiocarbonato politiol (G) se disolvieron completamente a 90°C en 167 g de dimetil acetoamida en el mismo tipo de reactor, como el del Ejemplo 1, seguido por la adición de 9.700 g (55.70 milimoles) de 2,4-diisocianato de tolieno a esta temperatura y dejándola reaccionar durante 3 horas. A continuación, otros 0.290 g (1.67 milimoles) de 2,4-diisocianato de tolieno, fueron adicionados a esta solución de reacción y se dejan reaccionar a 90°C, después se detiene la reacción, cuando un aumento en la viscosidad ya no se podía observar en la solución de reacción (después de 3 horas). La viscosidad final de la solución fue 25.6 Pa-seg a 50°C.

La solución resultante (solución de poliuretano) se trató de la misma manera como en el Ejemplo 1, para producir una película (XII) que tiene un espesor de aproximadamente 200 µm. Las propiedades físicas de esta película (XII) se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 9 - Producción de Politiocarbonato Politiol (J)

212 g (1.41 moles) de 1,6-hexano ditiol, 201 g (0.936 moles) de difenil carbonato y 1.15 g (0.444 milimoles) de 10 % en peso de solución de hidróxido de tetrabutil amonio-metanol fueron cargados en el mismo tipo de reactor, como el del Ejemplo 1, seguido por la destilación de una mezcla de fenol y 1,6-hexano ditiol, llevando a cabo el mismo procedimiento del Ejemplo 2 sobre la solución mixta resultante. A continuación, después de la reacción mientras que se destila el 1,6-hexano ditiol en el transcurso de 5 horas a 0.27 kPa (2 mm de Hg), se adicionaron 37.0 g (0.342 moles) de 1,3-propano ditiol y se hacen reaccionar por 6 horas bajo presión normal para obtener el politiocarbonato politiol objetivo.

Los resultados de medición de ¹H-NMR del politiocarbonato politiol resultante se muestran a continuación.

¹H-NMR: 1.31 ppm (t, J=7.3 Hz, SH), 1.39 ppm (m, CH₂), 1.61 ppm (m, CH₂), 1.92 ppm (quin., J=7.3 Hz, CH₂), 1.94 ppm (quin., J=7.3 Hz, CH₂), 2.52 ppm (q, J=7.3 Hz, CH₂SH), 2.53 ppm (a, J=7.3 Hz, CH₂SH), 2.60 ppm (q, J=7.3 Hz,

CH₂SH), 2.66 ppm (q, J=7.3 Hz, CH₂SH), 2.97 ppm (t, J=7.3 Hz, CH₂SCO), 2.98 ppm (t, J=7.3 Hz, CH₂SCO), 3.04 ppm (t, J=7.3 Hz, CH₂SCO), 3.11 ppm (t, J=7.3 Hz, CH₂SCO)

5 El catalizador en el politiocarbonato politiol mencionado anteriormente fue desactivado de la misma manera como en el Ejemplo 1, seguido por la adición de cloruro de metileno, el lavado, el secado, el filtrado y la destilación del cloruro de metileno. Las propiedades físicas del politiocarbonato politiol (J) obtenido en la última instancia, se muestran en la Tabla 2. Además, el Valor SH (215.2 mg de KOH/g) coincide con los resultados de medición de ¹H-NMR.

[Producción de Politiuretano]

10 30.73 g (58.94 milimoles) del politiocarbonato politiol mencionado anteriormente (J) y 3.610 g (23.39 milimoles) de 2-mercaptoetil sulfuro se disolvieron completamente a 70°C en 147 g de dimetil acetoamida en el mismo tipo de reactor, como el del Ejemplo 1, seguido por la adición de 14.34 g (82.34 milimoles) de 2,4-diisocianato de tolieno a esta temperatura y dejándola reaccionar durante 3 horas. A continuación, otros 0.430 g (2.47 milimoles) de 2,4-diisocianato de tolieno fueron adicionados a esta solución de reacción y se dejan reaccionar a 80°C, después se detiene la reacción, cuando un aumento en la viscosidad prácticamente ya no fue observada en la solución de reacción (después de 4 horas). La viscosidad final de la solución fue 11.2 Pa·seg a 50°C.

15 La solución resultante (solución de politiuretano) se trató de la misma manera como en el Ejemplo 1, para producir una película (XIII) que tiene un espesor de aproximadamente 200 µm. Las propiedades físicas de esta película (XIII) se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 10 - Producción de Politiocarbonato Politiol (K)

20 93.4 g (0.622 moles) de 1,6-hexano ditiol, 93.4 g (0.622 moles) de 3-metil-1,5-pentano ditiol, 182 g (0.850 moles) de difenil carbonato y 3.07 g (1.18 milimoles) de 10 % en peso de solución de hidróxido de tetrabutil amonio-metanol fueron cargados en el mismo tipo de reactor, como el del Ejemplo 1, seguido por la reacción mientras que se destila una mezcla de fenol, 1,6-hexano ditiol y 3-metil-1,5-pentano ditiol llevando a cabo el mismo procedimiento del Ejemplo 2, sobre la solución mixta resultante para obtener el politiocarbonato politiol objetivo.

Los resultados de medición de ¹H-NMR del politiocarbonato politiol resultante se muestran a continuación.

25 ¹H-NMR: 0.92 ppm (d, J=7.5 Hz, CH₃), 0.95 ppm (d, J=7.5 Hz, CH₃), 1.33 ppm (t, J=7.5 Hz, SH), 1.39 ppm (m, CH₂), 1.49 ppm (m, CH), 1.62 ppm (m, CH₂), 2.52 ppm (t, J=7.5 Hz, CH₂SH), 2.53 ppm (t, J=7.5 Hz, CH₂SH), 2.97 ppm (m, CH₂SCO)

30 El catalizador en el politiocarbonato politiol mencionado anteriormente fue desactivado de la misma manera como en el Ejemplo 1, seguido por la adición de cloruro de metileno, el lavado, el secado, el filtrado y la destilación del cloruro de metileno. Las propiedades físicas del politiocarbonato politiol (K) obtenido en la última instancia, se muestran en la Tabla 2. Además, el Valor SH (173.4 mg de KOH/g) coincide con los resultados de medición de ¹H-NMR.

[Producción de Politiuretano]

35 30.00 g (46.36 milimoles) del politiocarbonato politiol mencionado anteriormente (K) y 2.390 g (15.49 milimoles) de 2-mercaptoetil sulfuro se disolvieron completamente a 70°C en 129 g de dimetil acetoamida en el mismo tipo de reactor, como el del Ejemplo 1, seguido por la adición de 10.76 g (61.78 milimoles) de 2,4-diisocianato de tolieno a esta temperatura y dejándola reaccionar durante 3 horas. A continuación, otros 0.320 g (1.84 milimoles) de 2,4-diisocianato de tolieno, fueron adicionados a esta solución de reacción y se dejan reaccionar a 80°C, después se detiene la reacción, cuando un aumento en la viscosidad ya no se podía observar en la solución de reacción (después de 4 horas). La viscosidad final de la solución fue 10.1 Pa·seg a 50°C.

40 La solución resultante (solución de politiuretano) se trató de la misma manera como en el Ejemplo 1, para producir una película (XIV) que tiene un espesor de aproximadamente 200 µm. Las propiedades físicas de esta película (XIV) se muestran en la Tabla 4.

45 Además, la Tabla 1 muestra los compuestos politiol utilizados como materias primas de la producción del politiocarbonato politioles, mientras que la Tabla 3 muestra los respectivos componentes politiol y alargadores de cadena que constituyen los politiuretanos. En la Tabla 3, el componente isocianato es isoforona diisocianato solo en el caso de la película no. (VII), y es 2,4- tolieno diisocianato en todos los otros casos.

Tabla 1

	Símbolo	Compuesto Politiol
Ejemplo 1	A	1,6-hexano ditiol
Ejemplo 2	B	2-mercaptoetil sulfuro
Ejemplo 3	C	1,6-hexano ditiol + 2-mercaptoetil sulfuro
Comparativo	D	1,6-hexano ditiol + 2-mercaptoetil sulfuro
Ejemplo 4	E	1,6-hexano ditiol + 1,4-bis(mercaptometil) ciclohexano
Ejemplo 5	F	1,6-hexano ditiol + 2,5-bis(mercaptometil)-1,4- ditiano
Ejemplo 6	G	1,6-hexano ditiol + 2-mercaptoetil sulfuro
Ejemplo 7	H	1,6-hexano ditiol + 2-mercaptoetil sulfuro
Ejemplo 8	I	1,4-bis(mercaptometil)ciclohexano
Ejemplo 9	J	1,6-hexano ditiol + 1,3-propano ditiol
Ejemplo 10	K	1,6-hexano ditiol + 3-metil-1,5-pentano ditiol

Tabla 2

Polifocarbonato politolil	Valor SH (mg de KOH/g)	M _n	Valor ácido (mg de KOH/g)	Viscosidad (mPa·seg)	Punto de fusión (°C)	Temp. de cristalización (°C)	Color APHA No.	Grupos OAR terminales	Contenido estructura - R-S-R (%)	Catalizador residual (ppm en peso)
Ej. 1	200.3	560	0.10	141	57.5	37.5	10	<1	<1	<2
Ej. 2	179.5	625	0.08	229	85.5	54.3	10	<1	<1	<2
Ej. 3	214.1	524	0.09	111	13.2	-9.0	10	<1	<1	<2
Ej. Comp. 4	40.88	274 5	0.05	6593	39.9	6.2	10	<1	<1	<2
Ej. 4	208.4	538	0.06	124	24.0	0.6	10	<1	<1	<2
Ej. 5	194.9	576	0.06	423	15.5	--	10	<1	<1	<2
Ej. 6	96.74	116 0	0.04	997	29.8	2.0	10	<1	<1	<2
Ej. 7	59.29	189 2	0.04	2943	37.4	5.1	10	<1	<1	<2
Ej. 8	209.9	536	0.07	1609	90.0	64.7	10	<1	<1	<2
Ej. 9	215.2	521	0.06	138	36.8	7.8	10	<1	<1	<2
Ej. 10	173.4	647	0.07	137	--	--	10	<1	<1	<2

Tabla 3

Poli(tio)uretano			
	Película No.	Politiocarbonato politiol o policarbonato polioliol	Alargador de cadena
Ejemplo 1	I	A	--
Ej. Comp. 1	II	--	1,6-hexano ditiol
Ej. Comp. 2	III	Policarbonato diol	--
Ejemplo 2	IV	B	--
Ej. Comp. 3	V	-	2-mercaptoetil sulfuro
Ejemplo 3	VI	C	--
	VII	C	2-mercaptoetil sulfuro
Ej. Comp. 4	--	D	--
Ejemplo 4	--	E	--
Ejemplo 5	--	F	--
Ejemplo 6	VIII	G	2-mercaptoetil sulfuro
	IX	G + E	--
Ejemplo 7	X	H	2-mercaptoetil sulfuro
	XI	H + F	2-mercaptoetil sulfuro
Ejemplo 8	XII	I + G	--
Ejemplo 9	XIII	J	2-mercaptoetil sulfuro
Ejemplo 10	XIV	K	2-mercaptoetil sulfuro

Tabla 4

Película poli(tio) uretano		Características a la Tracción						Alargamiento o permanente (%)	Características Ópticas	
		Módulo inicial de elasticidad	Tensión a la tracción (MPa)			Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento a la ruptura (%)		Índice de refracción	No. Abbe
			Alargamiento							
			100%	200%	300%					
Ej. 1	I	448.3	9.85	21.47	45.00	49.28	320	0	1.62	32.5
Ej. Comp. 1	II	2778.6	--	--	--	70.91	4	--	1.62	28.8
Ej. Comp. 2	III	13.4	1.09	1.14	1.13	3.59	540	14	1.51	44.2
Ej. 2	IV	365.7	6.18	10.30	16.19	18.54	310	0	1.69	30.2
Ej. Comp. 3	V	2399.2	--	--	--	36.36	3	--	1.66	25.4
Ej. 3	VI	577.4	10.27	17.29	--	24.98	260	0	1.65	31.1
	VII	791.1	19.57	26.21	--	35.76	250	0	1.62	47.1
Ej. 6	VIII	158.1	2.13	4.24	8.82	11.15	360	0	1.69	31.4
	IX	161.2	1.63	4.05	8.91	15.94	440	0	1.63	32.0
Ej. 7	X	506.7	17.97	26.57	--	32.05	240	0	1.66	30.7
	XI	163.4	2.70	4.46	9.17	14.06	380	0	1.64	32.8
Ej. 8	XII	293.2	5.71	9.62	15.83	23.14	340	0	1.63	32.8
Ej. 9	XIII	619.1	14.88	29.27	--	31.36	210	0	1.64	32.2
Ej. 10	XIV	273.5	7.19	10.58	--	16.82	280	0	1.63	31.8

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

- 5 Un poliuretano de la presente invención tiene características ópticas superiores en la forma de tener un alto índice de refracción y baja dispersión y un rendimiento dinámico superior en la forma de demostrar las características a la tracción y de alta elasticidad superiores, y es útil como un material óptico de lentes de plástico, prismas, fibras ópticas, soportes para registrar la información, filtros coloreados, filtros de absorción de infrarrojos y similares.

La presente invención se relaciona específicamente con las siguientes realizaciones:

REIVINDICACIONES

1. Un politiocarbonato politiol que comprende unidades repetitivas representadas por la fórmula química (I);



- 5 en la que en la fórmula (I), R representa un grupo hidrocarburo divalente, grupo hidrocarburo que puede tener al menos un sustituyente que no toma parte en una reacción con el componente de poliisocianato y la cadena carbono en el grupo hidrocarburo puede incluir al menos un miembro seleccionado de heteroátomos y un grupo -OCO-, y el politiocarbonato politiol tiene un peso molecular medio en número de 200 a 2,500.
2. El politiocarbonato politiol como se reivindica en la reivindicación 1, que comprende dos o más tipos de unidades repetitivas representada cada una por la fórmula (I).
- 10 3. El politiocarbonato politiol como se reivindica en la reivindicación 1 o 2, estando en el estado líquido a temperatura ambiente.
4. El politiocarbonato politiol como se reivindica en una de las reivindicaciones 1 a 3, teniendo grupos ariloxi terminales en una cantidad de 0 a 5 % molar basándose en la cantidad molar total de todos los grupos terminales.
5. El poliuretano como se reivindica en una de las reivindicaciones 1 a 4, teniendo un color representado por APHA No. 60 o menos.
- 15 6. El politiocarbonato politiol como se reivindica en una de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el contenido por mol de las estructuras de tioeter generadas por una reacción de eliminación de COS de las porciones de estructura de tiocarbonato en el politiocarbonato politiol es 3% o menos de la cantidad total, en mol, de las estructuras de tiocarbonato que no reaccionaron y las estructuras de tioeter generadas.
- 20 7. El politiocarbonato politiol como se reivindica en una de las reivindicaciones 1 a 6, siendo producido por una reacción de transesterificación de difenil carbonato con un compuesto politiol incluyendo un grupo hidrocarburo divalente que tiene de 4 a 14 átomos de carbono, en la presencia de un catalizador de transesterificación.
8. El politiocarbonato politiol como se reivindica en la reivindicación 7 donde el contenido de catalizador de transesterificación residual es 10 ppm o menos, con base en la masa total del politiocarbonato politiol resultante.
- 25 9. El politiocarbonato politiol como se reivindica en la reivindicación 7 u 8, en donde el catalizador de transesterificación comprende un compuesto básico.