

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 766**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/50 (2006.01)

C08G 18/75 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08869399 .9**

96 Fecha de presentación: **26.12.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2227500**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.09.2010**

54 Título: **Poliuretanos resistentes al impacto**

30 Prioridad:
02.01.2008 US 968622
09.01.2008 US 971843

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.05.2012

73 Titular/es:
POLYPLEXX, LLC
3200-3300 KANAWHA TURNPIKE
SOUTH CHARLESTON, WV 25303, US

72 Inventor/es:
GERKIN, Richard, M. y
DERDERIAN, Edmond, J

74 Agente/Representante:
Curell Aguilá, Mireia

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).

ES 2 380 766 T3

DESCRIPCIÓN

Poliuretanos resistentes al impacto.

5 **Alcance de la invención**

La presente invención se refiere a poliuretanos resistentes al impacto, ópticamente claros y duros que se caracterizan por presentar excelentes propiedades termomecánicas y resistencia química, y que puede contener un componente derivado de biomasa.

10

Antecedentes de la invención

Los poliuretanos son una clase conocida de materiales que han encontrado aplicación comercial extensiva debido a sus excelentes propiedades físicas. Estos polímeros son adecuados para moldear, pulverizar y recubrir productos en los que se requieren resistencia a la tracción, dureza y resistencia al impacto. En muchos de los procedimientos de fabricación establecidos se prefiere emplear un sistema de una vez mediante lo cual los compuestos de hidrógeno activo y el poliisocianato se convierten en el producto final en una única etapa de reacción. En otros procedimientos conocidos, un producto intermedio, habitualmente denominado un prepolímero, se forma en primer lugar haciendo reaccionar un exceso estequiométrico de un poliisocianato con un compuesto de hidrógeno activo, y el prepolímero se convierte posteriormente en el polímero final en una segunda reacción que implica un compuesto de hidrógeno activo adicional, denominado comúnmente un extensor de cadena o agente de curado.

Se da a conocer un ejemplo de química de poliuretano en la patente US nº 4.933.416 concedida a Gillis, que enseña la utilización de prepolímeros para preparar polímeros de poliuretano utilizando isocianato, un poliol que presenta una funcionalidad hidroxilo nominal media superior a 2 y un peso equivalente de hidroxilo medio de desde aproximadamente 500 hasta aproximadamente 5.000 y poliamina polimérica que presenta una funcionalidad amino primaria y/o secundaria nominal media de desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 3 y un peso medio equivalente de amina de desde aproximadamente 500 hasta aproximadamente 5000. Sin embargo, esta técnica anterior muestra a modo de ejemplo la utilización de sólo isocianatos aromáticos, y restringe el peso equivalente de hidroxilo [-OH] del poliol que va a utilizarse a que sea mayor de aproximadamente 500. Además, Gillis enseña que si el prepolímero se prepara utilizando sólo un compuesto de hidrógeno activo, ese compuesto es uno trifuncional.

La patente US nº 4.443.563 concedida a Dirlikoff *et al.* da a conocer la utilización de dianhidrohexitol como compuesto de hidrógeno activo en la preparación de poliuretano; sin embargo, esta referencia enseña la preparación del polímero en un procedimiento de una etapa mediante polimerización en disolución y posterior precipitación en un disolvente no orgánico (para el poliuretano). Un procedimiento de este tipo no es deseable puesto que el poliuretano debe separarse del disolvente que va a utilizarse.

La patente US nº 4.564.645 concedida a Salzburg *et al.* enseña la utilización de dianhidrohexitol en la preparación de un poliuretano; sin embargo, especifica una razón específica de tres isómeros de dianhidrohexitol necesarios para proporcionar un producto líquido. Los poliuretanos se preparan haciendo reaccionar un poliisocianato orgánico con un compuesto que contiene al menos dos átomos de hidrógeno activo y que presenta un peso molecular de desde 400 hasta 10.000, un agente de extensión de cadena, opcionalmente otros compuestos de cadena corta que contienen al menos dos átomos de hidrógeno activo y que presentan un peso molecular de desde 32 hasta 399. El agente de extensión de cadena utilizado es una mezcla de isómeros líquida de 1,4-3,6-dianhidrohexitoles, preferentemente 1,4-3,6-dianhidro-D-sorbitol y/o 1,4-3,6-dianhidro-D-manitol además de mezclas de isómeros que contienen 1,4-3,6-dianhidroditol. Adicionalmente, se establece que si se utiliza un procedimiento de prepolímero, el contenido en NCO en porcentaje del prepolímero debe estar entre el 1 y el 18% en peso y preferentemente del 3 al 16% en peso. Estas mezclas pueden utilizarse en mezcla con compuestos de bajo peso molecular, preferentemente polioles que presentan un peso molecular en el intervalo de desde 62 hasta 250.

El documento US-A-4.705.814 da a conocer la preparación de un elastómero de colada a partir de un cuasi-prepolímero basándose en poliéter aminofuncional y un poliisocianato cicloalifático que entonces se hace reaccionar con una diamina aromática.

El documento US-A-4.476.292 da a conocer poliuretano resistente a impacto y claro preparado a partir de un prepolímero NCO y una mezcla de polioles y polioles a base de aminas de bajo peso molecular.

Sumario de la invención

60

La presente invención enseña un nuevo procedimiento para producir polímeros de poliuretano resistentes al impacto, ópticamente claros y duros que se caracterizan por excelentes propiedades termomecánicas y resistencia química. Mientras el procedimiento implica la utilización de productos intermedios de uretano conocidos, la novedad está contenida en los detalles de cómo estos productos intermedios se dejan reaccionar para formar el polímero y por tanto el polímero resultante y sus propiedades son sorprendentemente nuevas. Además, sólo pueden utilizarse

65

ciertas especies dentro de la clase de productos intermedios de poliuretano conocidos para formar el prepolímero, que se utiliza para preparar los polímeros duros y claros de interés.

Descripción detallada de la invención

El nuevo poliuretano de la presente invención se prepara utilizando un procedimiento en el que se prepara un prepolímero a partir de un poliéter terminado en amina primaria y un poliisocianato alifático. Entonces, este prepolímero se hace reaccionar posteriormente con un poliol y un extensor de cadena. Sorprendentemente, los polímeros resultantes son tanto ópticamente claros como muy duros, son resistentes al impacto y se caracterizan por excelentes propiedades termomecánicas y resistencia química, especialmente en contraposición a los polímeros generalmente blandos y opacos de la técnica anterior.

El contenido de la presente solicitud es un poliuretano tal como se define en la reivindicación 1 y reivindicaciones adicionales dependientes de la misma.

Una forma de realización adicional de la presente invención es un procedimiento que comprende a) formar un prepolímero y b) hacer reaccionar dicho prepolímero tal como se define en la reivindicación 5.

Entre el prepolímero, el poliol y el agente de curado, deben estar presentes en las cantidades equivalentes estequiométricas relativas de 1,0 a 1,1, 0,055 a 0,2 y 0,8 a 0,945, respectivamente.

Preferentemente, el poliéter terminado en amina utilizado para formar el prepolímero está esencialmente libre de cualquier otro poliéter, y más preferentemente libre de, y es el único reactante con el poliisocianato. Además, el poliol utilizado para reaccionar con el prepolímero debe estar esencialmente libre, y más preferentemente libre de polioles que presentan funcionalidades reactivas con isocianato distintas de una funcionalidad de hidroxilo.

El orden de adición de los reactantes es importante. Añadir el poliol al poliisocianato para formar el prepolímero no proporcionará un polímero que sea claro y transparente y puede no presentar las mismas propiedades físicas buenas. Además, la adición del agente de curado durante la formación del prepolímero puede presentar el mismo efecto negativo sobre la formación del polímero final. Cantidades minoritarias del agente de curado o poliol pueden no proporcionar resultados negativos, pero la formación del prepolímero debe realizarse en un procedimiento esencialmente libre de agentes de curado y poliol y, más preferentemente, libre del poliol y/o agente de curado.

El polímero resultante es claro con las siguientes propiedades: punto de reblandecimiento Vicat (norma ASTM D 1525, versión A, carga = 10 N) de $> 98^{\circ}\text{C}$, una dureza de > 75 (norma ASTM D 2240-00, durómetro D), y pasa una prueba de impacto de "dardo en caída" [impacto de dardo en caída (Gardner) ASTM D3029, sin fractura del polímero (el peso es de 900 g, la punta de impacto es de 0,31 cm de radio, cayendo una distancia de 107 cm, reposando el polímero sobre una placa de soporte de diámetro interno de 5,08 cm)]. Los polímeros deben presentar una transmitancia óptica de $> 83\%$.

La expresión "funcionalidad amina" tal como se utilizó anteriormente en la definición del poliéter terminado en amina primaria utilizado en la preparación de las composiciones de la invención significa la funcionalidad amino que se esperaría que presente un poliéter con respecto a los materiales utilizados en su preparación. Por ejemplo, un poliéter terminado en amina primaria preparado mediante la aminación reductora de un poliéter diol presentará una funcionalidad amino nominal de 2 aunque, en la práctica, la funcionalidad hidroxilo media del diol puede ser algo inferior a 2 y la conversión de hidroxilo a grupos amino puede no ser totalmente completa.

El peso medio equivalente de amino del poliéter terminado en amina es de aproximadamente 1.000, y está preferentemente en el intervalo de desde aproximadamente 1.000 hasta aproximadamente 1.250. Pueden utilizarse mezclas de dos o más poliéteres terminados en amina que varían en funcionalidad, peso equivalente o constitución química siempre que tales mezclas cumplan con los criterios de peso medio equivalente y funcionalidad media expuestos anteriormente. Se prefieren polioxipropilendiaminas y poli(oxietilen-oxipropilen)diaminas y mezclas de cualquiera de las mismas. Sin embargo, las aminas deben estar esencialmente, y más preferentemente, libres de otros grupos reactivos isocianato.

El exceso de poliisocianato orgánico utilizado en la preparación de las composiciones de poliisocianato de la invención es adecuadamente tal que las composiciones presentan contenidos en NCO libre en el intervalo de desde el 18% hasta el 25%, y especialmente desde el 18% hasta el 23%, en peso.

Los poliisocianatos orgánicos que pueden emplearse incluyen diisocianatos alifáticos y cicloalifáticos y combinaciones de los mismos. Se prefieren diisocianatos cicloalifáticos en la presente invención. Representativos de estos tipos de diisocianatos son 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano, bis(1,4-isocianatometil)ciclohexano, diisocianato de isoforona y otros diisocianatos similares.

La expresión "funcionalidad hidroxilo" tal como se utilizó anteriormente significa la funcionalidad hidroxilo que se esperaría que presente un poliol con respecto a sus componentes monoméricos. Por ejemplo, un poliol preparado

mediante la adición de óxido de propileno a un glicol presentará una funcionalidad hidroxilo de 2 aunque, en la práctica, su funcionalidad media será algo inferior a 2. Por tanto, para un poliéter, la funcionalidad hidroxilo media es la funcionalidad promedio (número de átomos de hidrógeno activo) del iniciador o iniciadores utilizados en su preparación.

La funcionalidad hidroxilo media del poliol utilizado en las composiciones de la invención es normalmente de desde 2 hasta 6. El peso medio equivalente de hidroxilo del poliol está preferentemente en el intervalo de desde 300 hasta 1.000. Pueden utilizarse mezclas de dos o más polioles que varían en peso equivalente o constitución química siempre que tal mezcla cumpla con los criterios de peso equivalente y funcionalidad medios expuestos anteriormente.

Como ejemplos de polioles adecuados pueden mencionarse poliésteres, policarbonatos, poliolefinas terminadas en hidroxilo y, especialmente, poliéteres. Pueden seleccionarse poliéter polioles o mezclas de polioles adecuados a partir de los productos de reacción de óxido de propileno u óxidos de propileno y etileno con iniciadores polifuncionales tales como agua, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol o sorbitol. Los poliéteres especialmente útiles incluyen politetrametilen éter glicoles y polioxipropilentríoles y poli(oxietilen-oxipropilen)tríoles obtenidos mediante la adición simultánea o secuencial de óxidos de propileno y etileno a iniciadores trifuncionales. En algunos casos, se prefieren tríoles acabados en óxido de etileno debido a su reactividad potenciada. Poliésteres obtenidos mediante la polimerización de apertura de anillo de lactonas, por ejemplo caprolactona, en presencia de un poliol y un catalizador, son un poliol preferido.

Preferentemente, el poliol debe estar esencialmente libre de, y más preferentemente libre de, grupos reactivos isocianato distintos de la funcionalidad hidroxilo.

Un agente de curado de la presente invención es una molécula que presenta grupos reactivos isocianato, una funcionalidad de 2 a 3 y un peso molecular <400. La funcionalidad se refiere al número de grupos reactivos isocianato en promedio en cada molécula. Los agentes de extensión de cadena que pueden emplearse incluyen los compuestos que presentan al menos dos grupos funcionales que portan átomos de hidrógeno activo tales como hidrazina, diaminas primaria y secundaria, aminoalcoholes, glicoles o mezclas de los mismos. Puede utilizarse 1,4-butanodiol como extensor de cadena para preparar polímeros claros; sin embargo, poliuretanos preparados con 1,4-butanodiol tienden a presentar puntos de reblandecimiento Vicat bajos (<75°C) y, por tanto, no son adecuados. Por tanto, los grupos preferidos de agentes de curado incluyen ciclohexanodimetanol, dioles que contienen anillo aromático, dianhidrohexitoles o diaminas aromáticas. Las diaminas aromáticas preferidas incluyen metilen-bis-ortocloroanilina (MOCA) y dietiltoluenodiamina.

Los dianhidrohexitoles que pueden utilizarse en la presente memoria son los análogos dianhidro 1:4-3:6 de manitol, sorbitol e iditol. La utilización de dianhidrohexitol, que puede ser un componente derivado de biomasa, da como resultado la formación de poliuretanos resistentes al amarilleamiento, un beneficio adicional. Los tres dianhidrohexitoles se conocen comúnmente como isomanida, isosorbida e isoidida tras sus respectivos hexitoles originales. De los hexitoles mencionados anteriormente, el más preferido es isosorbida. Es un diol que contiene un anillo que contiene dos grupos hidroxilo no equivalentes (es decir, endo-5 y exo-2). El sorbitol es un material de partida particularmente preferido debido a que se produce a partir de desecho de azúcar y celulosa. Cada dianhidrohexitol particular se prepara mediante la deshidratación catalizada por ácido y ciclación del hexitol original o el monoanhidrohexitol 1:4 o 3:6 intermedio.

Los ciclohexanodimetanoles que pueden utilizarse en la presente memoria son 1,4-ciclohexanodimetanol y 1,3-ciclohexanodimetanol (y mezclas de los mismos). Los dioles que contienen anillos aromáticos que pueden utilizarse en la presente memoria son bis(hidroxietil)hidroquinona y bisfenol A.

Preferentemente, el agente de curado debe estar esencialmente libre de, y más preferentemente libre de, grupos reactivos isocianato distintos de los grupos amina o hidroxilo mencionados anteriormente, respectivamente.

Puede emplearse opcionalmente un catalizador en la preparación del poliuretano. Los catalizadores más preferidos son los catalizadores metaloorgánicos que incluyen, por ejemplo, acetato estanoso, butirato estanoso, laurato estanoso, octoato estanoso, oleato estanoso, naftenato de cobalto, naftenato de zinc, naftenato de cadmio, dilaurato de dibutilestaño, di-2-etilhexoato de dibutilestaño, dineodecanoato de dimetilestaño y similares.

Otros catalizadores de uretano adecuados que pueden utilizarse incluyen aminas terciarias tales como, por ejemplo, trietilendiamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, dietiletanolamina, 1-metil-4-dimetilaminoetilpiperazina, 3-metoxi-N-dimetilpropilamina, N,N-dimetil-N',N'-metilisopropilpropilendiamina, N,N-dimetil-3-dietilaminopropilamina, dimetilbencilamina, trietilendiamina y similares.

La cantidad de catalizador que se emplea opcionalmente depende generalmente de su actividad y/o la temperatura de la masa de reacción. En general, pueden utilizarse cantidades de entre aproximadamente el 0,005 y aproximadamente el 2,0 por ciento en peso de catalizador, basándose en el peso combinado de los reactantes, prefiriéndose del 0,02 al 0,15% en peso.

Se prefiere la siguiente secuencia para la preparación de los poliuretanos de esta invención. En primer lugar, se prepara el prepolímero que va a utilizarse y se determina su contenido en NCO libre (esto se denomina el lado "A" del sistema de poliuretano). Entonces, se combina el prepolímero con el polioliol, agente de curado, catalizador y opcionalmente otros aditivos (tales como estabilizadores, colorantes, cargas, etc.), (denominado el lado "B") según la estequiometría requerida basándose en el contenido en NCO del prepolímero como contra la funcionalidad hidroxilo del polioliol y las funcionalidades reactivas del agente de curado. Tanto el lado A como el B se desgasifican para eliminar gases residuales. Los lados A y B se mezclan (tal como en un aparato Speed-Mixer™ disponible comercialmente de FlackTek, Inc.) y la mezcla se vierte en un molde que va a mantenerse a una temperatura adecuada. Generalmente, se completan las reacciones en el plazo de una hora.

Condiciones de reacción preferidas para la preparación de los poliuretanos de la presente invención son: temperatura de formación del prepolímero de entre aproximadamente 40 y 85°C, y temperatura de formación del poliuretano [(lado B, es decir, polioliol y agente de curado) y del prepolímero (lado A)] de entre aproximadamente 40 y 100°C, preferentemente entre 40 y 85°C, y concentración de catalizador de entre el 0,02 y el 0,15% en peso del total, y temperatura del molde >90°C.

Pueden prepararse los poliuretanos mediante moldeo por inyección-reacción (RIM) mediante lo cual las corrientes líquidas reactivas (lado A y lado B) se mezclan por impacto y se inyectan rápidamente en una cavidad de molde.

Los poliuretanos de la presente invención pueden utilizarse según las utilidades conocidas de poliuretanos. Sin embargo, dada la transparencia y dureza de los poliuretanos de la presente invención, utilidades preferibles para los mismos son en las áreas generales de visores, lentes, gafas protectoras, máscaras protectoras y otras aplicaciones de tipo acristalamiento. Tales productos pueden formarse mediante la colada de la mezcla de reacción en las formas deseadas a un grosor de desde aproximadamente 0,0625 hasta 1 pulgada de grosor. Los moldeos también pueden realizarse mediante moldeo por inyección si ninguna funcionalidad del polioliol es superior a aproximadamente 2.

Ejemplos

Glosario para los ejemplos:

Poliéster 1 = policaprolactona triol, Tone® 0310, The Dow Chemical Co., peso equivalente (p. eq.) = 296,8

Poliéster 2 = policaprolactona triol, CAPA® 3050, Solvay, p. eq. = 180,04

Poliéter 1 = politetrahidrofurano diol, Terathane® T-2000, Invista, p. eq. = 1.000

Poliéter 2 = politetrahidrofurano diol, Terathane® T-650, Invista, p. eq. = 319,48 Poliéter terminado en amina 1 = Jeffamine® D-2000 (amina difuncional), Huntsman, p. eq. = 980,4

Poliéter terminado en amina 2 = Jeffamine® T-5000 (amina trifuncional), Huntsman, p. eq. = 1.667,67

Isocianato 1 = 4,4'-diisocianato de dicitclohexilmetano Desmodur® W, Bayer, p. eq. = 131,18

Extensor de cadena 1 = isosorbida, >99% de pureza, pf 62°C

Extensor de cadena 2 = Ethacure™ 100LC, dietiltoluenodiamina (DETDA), Albemarle Corp., p. eq. = 89,15 o Lonzacure® DETDA 80 LC, Lonza, Ltd, p. eq. 89,15.

Extensor de cadena 3 = UNDXOL™ Diol, isómeros mezclados de ciclohexanodimetanol, The Dow Chemical Co., p. eq. = 72,1.

Catalizador 1 = catalizador UL-28 Fomrez®, GE.

Ejemplo 1 - Prepolímero 12-86-1

Se añadieron 160,0 g (1,219 eq.) de isocianato 1 a un matraz de reacción equipado con una entrada de nitrógeno, un agitador, un embudo de goteo, un manto de calentamiento y un termopar. Se colocó la muestra bajo nitrógeno y se calentó hasta 80°C, con agitación. Se colocaron 96,24 g (0,0982 eq.) de poliéter terminado en amina 1 en el embudo de goteo y se añadieron al isocianato a lo largo de un periodo de 20 minutos. Se elevó la temperatura hasta 86,5°C y se mantuvo la reacción a esa temperatura durante 30 min. Tras añadirse el poliéter. Se transfirió el prepolímero a un recipiente de almacenamiento bajo nitrógeno y se colocó en un horno a de 70 a 80°C durante aproximadamente 16 h. El NCO libre teórico de este prepolímero era del 18,38%, el real era del 18,32%, y el peso equivalente era de 229,26.

Ejemplo 2 - Polímero, 60% de segmento duro 12-87-1

Se añadieron 52,55 g del prepolímero del ejemplo 1 (el lado A) a un recipiente pequeño. En un recipiente separado, se preparó el lado B mezclando 13,07 g de poliéter 2 (T-650) con 16,39 g de extensor de cadena 2 (DETDA) y 0,028 g de catalizador 1. Entonces se calentaron estos ingredientes hasta aproximadamente 100°C y se colocaron en un desecador de vacío a vacío completo durante 20 min. para desgasificar el sistema. Se dejaron enfriar los reactantes hasta 40°C. Entonces, se vertieron juntos los lados A y B a una razón de equivalencia estequiométrica y se mezclaron a mano utilizando una espátula de madera durante 0,75 min. Se vertió la mezcla en un molde compuesto por láminas de politetrafluoroetileno (PTFE) superior e inferior y un espaciador de aluminio de 0,125 pulgadas. Se mantuvo el molde a 150°C y se moldeó el polímero a una presión de aproximadamente 1.800 psi en una prensa de platina calentada durante 1,0 h. Tras desmoldear y enfriar, el polímero presentaba una dureza durométrica de 76 D, no se quebró al desmoldear y era claro.

Ejemplo 3 - Prepolímero 28-8-1

Por el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se combinaron 169,99 g (1,296 eq.) de isocianato 1 y 84,23 g (0,0859 eq.) de poliéter terminado en amina 1 para preparar un prepolímero con un contenido en -NCO libre del 19,89% (teoría = 19,99%), y peso equivalente de 211,16.

Ejemplo 4 - Polímero, 65% de segmento duro 28-8-2

Por el procedimiento descrito en el ejemplo 2, se mezclaron 51,74 g del prepolímero del ejemplo 3, 11,72 g de poliéter 2 y 18,12 g de extensor de cadena 2 y 0,028 g de catalizador 1 y se moldearon para preparar un polímero que era claro y duro al desmoldear.

Ejemplo 5 - Prepolímero 32-58-1

Por el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se combinaron 169,42 g (1,29 eq.) de isocianato 1 y 96,16 g (0,098 eq.) de poliéter terminado en amina 1 para preparar un prepolímero con un contenido en NCO libre del 17,9% (teoría = 18,87%), y peso equivalente de 234,9.

Ejemplo 6 - Polímero 32-59-2

En esta preparación, se consiguió el mezclado de los componentes utilizando un aparato Speedmixer™ modelo D-400 de FlackTek Inc. Las condiciones de mezclado eran: 15 s a 800 rpm, 5 s a cero rpm y 20 s a 200 rpm. Adicionalmente, el molde estaba compuesto por dos láminas de vidrio templado de 0,25 pulgadas de grosor en cualquier lado del espaciador de 0,125 pulgadas. Se trataron previamente las láminas de vidrio con tratamiento de vidrio Rainex™ para permitir el desmoldeo del polímero.

Se colocó el prepolímero del ejemplo 5, (55,29 g) en la cubeta de mezclado para el aparato Speedmixer™. Se colocan el lado B (12,78 g de poliéter 2 y 13,93 g de extensor de cadena 1 (manejado como material fundido) y 0,084 g de catalizador 1) en un recipiente separado y se desgasificaron ambos lados durante 20 minutos a vacío completo. Entonces se colocó cada lado en un horno y se calentó; el lado A hasta 73,5°C, el lado B hasta 71,5°C. Se vertió la cantidad equivalente estequiométrica de lado B en el lado A y se mezcló por el protocolo indicado anteriormente. Entonces, se vertieron los componentes mezclados en el molde que se había precalentado hasta 93°C y se dejaron curar durante 41 min. El polímero era claro y presentaba una dureza durométrica de 75 D y una temperatura de reblandecimiento Vicat A de 98,3°C.

Ejemplo 7 - Polímero, 64,2% de segmento duro 32-60-1

Se elevó el contenido en NCO libre del prepolímero del ejemplo 5 añadiendo más isocianato 1 al prepolímero existente. En este ejemplo, se añadieron 5,53 g de isocianato 1 a 49,48 g del prepolímero del ejemplo 5 elevando el contenido en NCO libre hasta el 19,3%. Entonces, se dejó reaccionar este prepolímero con 11,44 g de poliéter 2, 8,61 g de extensor de cadena 1 y 0,084 g de catalizador 1 tal como se describió en el ejemplo 6. Las condiciones de reacción eran: temperatura del lado A 74°C, temperatura del lado B 73,5°C y temperatura del molde 93°C. El polímero presentaba una dureza durométrica de 79 D, era completamente claro y presentaba una temperatura de reblandecimiento Vicat A de 102°C.

Ejemplo 8 - Polímero, 67,4% de segmento duro 32-61-1

Se elevó el contenido en NCO libre del prepolímero del ejemplo 5 añadiendo más isocianato 1 al prepolímero existente. En este ejemplo, se añadieron de 9,8 g de isocianato 1 a 45 g del prepolímero del ejemplo 5 elevando el contenido en NCO libre hasta el 20,4%. Entonces, se dejó reaccionar este prepolímero con 10,4 g de poliéter 2, 16,8,2 g de extensor de cadena 1 y 0,084 g de catalizador 1 tal como se describió en el ejemplo 6. Las condiciones de reacción eran: temperatura del lado A 74°C, temperatura del lado B 73,8°C y temperatura del molde 93°C. El

polímero presentaba una dureza durométrica de 81 D, era completamente claro y presentaba una temperatura de reblandecimiento Vicat A de 106°C.

Ejemplo 9 - Prepolímero 32-63-1

Por el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se combinaron 169,83 g (1,294 eq.) de isocianato 1 y 98,95 g (0,101 eq.) de poliéter terminado en amina 1 para preparar un prepolímero con un contenido en NCO libre del 18,94% (teoría = 18,65%), y peso equivalente de 221,75.

Ejemplo 10 - Polímero, 60% de segmento duro 32-64-4

Se colocó el prepolímero del ejemplo 10, (54,45 g) en la cubeta de mezclado para el aparato Speedmixer™. Se colocó el lado B, 12,75 g de poliéster 1, 14,8 g de extensor de cadena 1 (manejado como material fundido) y 0,084 g de catalizador 1, en un recipiente separado y ambos se desgasificaron durante 20 minutos a vacío completo. Entonces, se colocó cada lado en un horno y se calentó; el lado A hasta 74,2°C, el lado B hasta 67,6°C. Se vertió la cantidad equivalente estequiométrica del lado B en el lado A y se mezclaron por el protocolo indicado anteriormente. Entonces, se vertieron los componentes mezclados en el molde que se había precalentado hasta 93°C y se dejaron curar durante 30 min. El polímero era claro y presentaba una dureza durométrica de 80 D y pasó la prueba de impacto Gardner.

Ejemplo 11 - Prepolímero 32-95-1

Por el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se combinaron 412,11 g (3,14 eq.) de isocianato 1 y 185,56 g (0,189 eq.) de poliéter terminado en amina 1 para preparar un prepolímero con un contenido en NCO libre del 20,4% (teoría = 20,75%), y peso equivalente de 205,68.

Ejemplo 12 - Polímero, 70% de segmento duro 42-1-2

Se colocó el prepolímero del ejemplo 11, (57,57 g) en la cubeta de mezclado para el aparato Speedmixer™. Se colocaron el lado B, 6,7 g de poliéster 2, 17,73 g de extensor de cadena 1 (manejado como material fundido) y 0,084 g de catalizador 1 en un recipiente separado y ambos se desgasificaron durante 20 minutos a vacío completo. Entonces, se colocó cada lado en un horno y se calentaron; el lado A hasta 94,8°C, el lado B hasta 58,1°C. Se vertió la cantidad correcta del lado B en el lado A y se mezclaron por el protocolo indicado anteriormente. Entonces, se vertieron los componentes mezclados en el molde que se había precalentado hasta 104°C y se dejaron curar durante 30 min. El polímero era claro, pasó la prueba de impacto Gardner, presentaba una dureza durométrica de 84 D y una temperatura de reblandecimiento Vicat A de 120°C.

Ejemplo 13 - Prepolímero 42-21-1

Por el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se combinaron 255,89 g (1,95 eq.) de isocianato 1 y 90,99 g (0,093 eq.) de poliéter terminado en amina 1 para preparar un prepolímero con un contenido en -NCO libre del 22,51% (teoría = 22,49%), y peso equivalente de 186,34.

Ejemplo 14 - Polímero, 75% de segmento duro 42-26-1

Se colocó el prepolímero del ejemplo 13, (56,88 g) en la cubeta de mezclado para el aparato Speedmixer™. Se colocaron el lado B, 5,77 g de poliéster 2, 19,33 g de extensor de cadena 1 (manejado como material fundido) y 0,112 g de catalizador 1, en un recipiente separado y ambos se desgasificaron durante 20 minutos a vacío completo. Entonces, se colocó cada lado en un horno y se calentaron; el lado A hasta 95,7°C, el lado B hasta 65,2°C. Se vertió la cantidad equivalente estequiométrica del lado B en el lado A y se mezclaron por el protocolo indicado anteriormente. Entonces se vertieron los componentes mezclados en el molde que se había precalentado hasta 104°C y se dejaron curar durante 30 min. El polímero era claro y presentaba una dureza durométrica de 87 D.

Ejemplo 15 - Prepolímero 42-23-1

Por el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se combinaron 484,83 g (3,69 eq.) de isocianato 1 y 218,31 g (0,222 eq.) de poliéter terminado en amina 1 para preparar un prepolímero con un contenido en NCO libre del 20,78% (teoría = 20,75%), y peso equivalente de 202,12.

Ejemplo 16 Polímero, 70% de segmento duro 42-28-3

Se colocó el prepolímero del ejemplo 15, (57,27) en la cubeta de mezclado para el aparato Speedmixer™. Se colocaron el lado B, 6,78 g de poliéster 2, 17,7 g de extensor de cadena 3 y 0,056 g de catalizador 1, en un recipiente separado y ambos se desgasificaron durante 20 minutos a vacío completo. Entonces, se colocó cada lado en un horno y se calentaron; el lado A hasta 50,5°C, el lado B hasta 50,3°C. Se vertió la cantidad equivalente estequiométrica del lado B en el lado A y se mezclaron por el protocolo indicado anteriormente. Entonces, se

vertieron los componentes mezclados en el molde que se había precalentado hasta 104°C y se dejaron curar durante 30 min. El polímero era claro, presentaba una dureza durométrica de 80 D y pasó la prueba de impacto Gardner.

5 Ejemplos comparativos

Ejemplo 17 - Prepolímero 42-10-1

10 Por el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se combinaron 217,94 g (1,66 eq.) de isocianato 1 y 98,81 g (0,0988 eq.) de poliéter 1 para preparar un prepolímero con un contenido en -NCO libre del 20,7% (teoría = 20,72%), y peso equivalente de 202,9. Se calentó este poliéter hasta 78°C para fundirlo antes de añadirlo al embudo de goteo.

Ejemplo 18 - Polímero, 70% de segmento duro 42-12-1

15 Se colocaron 57,38 g del prepolímero del ejemplo 17 en la cubeta de mezclado para el aparato Speedmixer™. Se colocaron el lado B, 6,67 g de poliéster 2, 17,96 g de extensor de cadena 1 (manejado como material fundido) y 0,084 g de catalizador 1, en un recipiente separado y ambos se desgasificaron durante 20 minutos a vacío completo. Entonces, se colocó cada lado en un horno y se calentaron; el lado A hasta 91,5°C, el lado B hasta 55,6°C. Se vertió la cantidad equivalente estequiométrica del lado B en el lado A y se mezclaron por el protocolo indicado anteriormente. Entonces, se vertieron los componentes mezclados en el molde que se había precalentado hasta 104°C y se dejaron curar durante 30 min. El polímero era muy opaco.

Ejemplo 19 - Prepolímero 42-16-1

25 Por el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se combinaron 254,54 g (1,94 eq.) de isocianato 1 y 42,74 g (0,237 eq.) de poliéster 2 para preparar un prepolímero con un contenido en -NCO libre del 23,16% (teoría = 24,09%), y peso equivalente de 181,35.

Ejemplo 20 - Polímero, 70% de segmento duro 42-12-1

30 Se colocaron 46,77 g del prepolímero del ejemplo 19 en la cubeta de mezclado para el aparato Speedmixer™. Se colocaron el lado B, 17,7 g de poliéter terminado en amina 1, 17,53 g de extensor de cadena 1 (manejado como material fundido) y 0,084 g de catalizador 1, en un recipiente separado y ambos se desgasificaron durante 20 minutos a vacío completo. Entonces, se colocó cada lado en un horno y se calentaron; el lado A hasta 90,6°C, el lado B hasta 54,8°C. Se vertió la cantidad equivalente estequiométrica del lado B en el lado A y se mezclaron por el protocolo indicado anteriormente. Entonces se vertieron los componentes mezclados en el molde que se había precalentado hasta 104°C y se dejaron curar durante 30 min. El polímero era muy opaco y se quebró al desmoldear.

Ejemplo 21 - Prepolímero 12-88-1

40 Por el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se combinaron 160 g (1,22 eq.) de isocianato 1 y 63,67 g (0,199 eq.) de poliéter 2 para preparar un prepolímero con un contenido en -NCO libre del 18,85% (teoría = 18,38%), y peso equivalente de 222,81.

Ejemplo 22 Polímero, 60% de segmento duro 12-87-2

45 Se añadieron 46,16 g del prepolímero del ejemplo 21 (el lado A), a un recipiente pequeño. En un recipiente separado, se preparó el lado B mezclando 19,51 g de poliéter terminado en amina 1 con 16,33 g de extensor de cadena 2 (DETDA) y 0,028 g de catalizador 1. Entonces, se calentaron estos componentes hasta aproximadamente 100°C y se colocaron en un desecador de vacío a vacío completo durante 20 min. para desgasificar el sistema. Se dejaron enfriar los reactantes hasta 40°C. Entonces, se vertieron juntos los lados A y B a la razón equivalente estequiométrica y se mezclaron a mano utilizando una espátula de madera durante 0,75 min. Se vertió la mezcla en un molde compuesto por láminas de PTFE superior e inferior y un espaciador de aluminio de 0,125 pulgadas. Se mantuvo el molde a 150°C y se moldeó el polímero a una presión de aproximadamente 1800 psi en una prensa de platina calentada durante 1,0 h. Tras desmoldear y enfriar, el polímero presentaba una dureza durométrica de 79 D, era muy turbio, y pasó la prueba de impacto.

Ejemplo 23 Prepolímero 28-37-1

60 Por el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se combinaron 165,1 g (1,26 eq.) de isocianato 1 y 59,62 g (0,187 eq.) de poliéter 2 para preparar un prepolímero con un contenido en -NCO libre del 19,74% (teoría = 20,0%), y peso equivalente de 212,7.

Ejemplo 24 Polímero, 62,5% de segmento duro 28-39-1

Se añadieron 46,22 g del prepolímero del ejemplo 23 (el lado A), a un recipiente pequeño. En un recipiente separado, se preparó el lado B mezclando 18,42 g de poliéter terminado en amina 1 con 17,36 g de extensor de cadena 2 (DETDA) y 0,028 g de catalizador 1. Entonces se calentaron estos ingredientes hasta aproximadamente 100°C y se colocaron en un desecador de vacío a vacío completo durante 20 min. para desgasificar el sistema. Se dejaron enfriar los reactantes, el lado A hasta 49,1°C, el lado B hasta 43,6°C. Entonces, se vertieron juntos los lados A y B a la razón estequiométrica y se mezclaron a mano utilizando una espátula de madera durante 0,75 min. Se vertió la mezcla en un molde compuesto por láminas de PTFE superior e inferior y un espaciador de aluminio de 0,125 pulgadas. Se mantuvo el molde a 150°C y se moldeó el polímero a una presión de aproximadamente 1800 psi en una prensa de platina calentada durante 1,0 h. Tras desmoldear y enfriar, el polímero era turbio.

Ejemplo 25 - Prepolímero 32-56-1

Por el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se combinaron 169,42 g (1,29 eq.) de isocianato 1, 96,16 g (0,098 eq.) de poliéter terminado en amina 1 y 63,62 g (0,199 eq.) de poliéter 2 (obsérvese: el poliéter terminado en amina 1 y el poliéter 2 se premezclaron antes de la adición al isocianato) para preparar un prepolímero con un contenido en -NCO libre del 13,5% (teoría = 12,7%), y peso equivalente de 301,08.

Ejemplo 26 - Polímero, 60,8% de segmento duro 32-57-2

Se colocó el prepolímero del ejemplo 25, (66,24 g) en la cubeta de mezclado para el aparato Speedmixer™. Se colocaron el lado B, 17,53 g de extensor de cadena 2 (manejado como material fundido) y 0,084 g de catalizador 1, en un recipiente separado y ambos se desgasificaron durante 20 minutos a vacío completo. Entonces se colocó cada lado en un horno y se calentaron; el lado A hasta 64,9°C, el lado B hasta 62,8°C. Se vertió la cantidad equivalente estequiométrica del lado B en el lado A y se mezclaron por el protocolo indicado anteriormente. Entonces, se vertieron los componentes mezclados en el molde que se había precalentado hasta 120°C y se dejaron curar durante 30 min. El polímero era frágil, y se quebró al desmoldear.

Ejemplo 27 - Prepolímero 32-85-1

Por el procedimiento descrito en el ejemplo 1, se combinaron 180,3 g (1,37 eq.) de isocianato 1, 72,29 g (0,074 eq.) de poliéter terminado en amina 1 y 16,96 g (0,01 eq.) de poliéter terminado en amina 2 (obsérvese, se premezclaron los poliéteres terminados en amina 1 y 2 antes de la adición al isocianato) para preparar un prepolímero con un contenido en -NCO libre del 20,1% (teoría = 20,1%), y peso equivalente de 208,96.

Ejemplo 28 - Polímero, 65% de segmento duro 35-90-2

Se colocó el prepolímero del ejemplo 27, (54,88 g) en la cubeta de mezclado para el aparato Speedmixer™. Se colocaron el lado B, 16,6 g de extensor de cadena 1 (manejado como material fundido) y 0,084 g de catalizador 1 y 10,52 g de poliéster 1, en un recipiente separado y ambos se desgasificaron durante 20 minutos a vacío completo. Entonces, se colocó cada lado en un horno y se calentaron; el lado A hasta 81,4°C, el lado B hasta 76,2°C. Se vertió la cantidad equivalente estequiométrica de lado B en el lado A y se mezclaron por el protocolo indicado anteriormente. Entonces se vertieron los componentes mezclados en el molde que se había precalentado hasta 127°C y se dejaron curar durante 30 min. El polímero era completamente opaco. Una repetición de este experimento en la que la temperatura del lado A era de 79,7°C, la temperatura del lado B era de 77,6°C y la temperatura del molde era de 93°C también proporcionó un polímero completamente opaco.

REIVINDICACIONES

1. Poliuretano que comprende el producto de reacción de:

5 a) un prepolímero preparado haciendo reaccionar un exceso estequiométrico de un poliisocianato alifático con un poliéter terminado en amina primaria con una funcionalidad amina de aproximadamente 2 y un peso medio equivalente de amino de 1.000 a 1.250 esencialmente libre de cualquier otro poliéter, y en el que el contenido en NCO libre del prepolímero resultante es >18% en peso;

10 b) un poliol seleccionado de entre el grupo constituido por (a) un poliéster poliol triol con un peso molecular de entre 540 y 900, (b) un poliéter glicol con un peso molecular de entre 650 y 2.000, y (c) un poliéster poliol diol con un peso molecular de hasta 2.000;

15 y un agente de curado que presenta unos grupos reactivos isocianato, una funcionalidad de 2 a 3 y un peso molecular de <400 seleccionado de entre el grupo constituido por (a) dianhidrohexitol; (b) diaminas aromáticas; (c) ciclohexanodimetanoles; y (d) dioles que contienen un anillo aromático.

20 2. Poliuretano según la reivindicación 1, en el que el poliéter terminado en amina primaria presenta un peso molecular de 2.000 a aproximadamente 2.500 y el prepolímero presenta un contenido en NCO libre del 18% al 23% en peso.

3. Poliuretano según la reivindicación 2, en el que el agente de curado se selecciona de entre el grupo constituido por (a) dianhidrohexitol; y (b) ciclohexanodimetanoles.

25 4. Poliuretano según la reivindicación 2, en el que el agente de curado es un dianhidrohexitol.

5. Procedimiento que comprende:

30 a) formar un prepolímero preparado haciendo reaccionar un exceso estequiométrico de poliisocianato alifático con un poliéter terminado en amina primaria con una funcionalidad amina de aproximadamente 2 y un peso medio equivalente de amino de 1.000 a 1.250 esencialmente libre de cualquier otro poliéter, y en el que el contenido en NCO libre del prepolímero resultante es >18% en peso; y

35 b) hacer reaccionar dicho prepolímero con un poliol seleccionado de entre el grupo constituido por (a) un poliéster poliol triol con un peso molecular de entre 540 y 900, (b) un poliéter glicol con un peso molecular de entre 650 y 2.000, y (c) un poliéster poliol diol con un peso molecular de hasta 2.000;

40 y un agente de curado que presenta unos grupos reactivos isocianato, una funcionalidad de 2 a 3 y un peso molecular de <400 seleccionado de entre el grupo constituido por (a) dianhidrohexitol; (b) diaminas aromáticas; (c) ciclohexanodimetanoles; y (d) dioles que contienen un anillo aromático.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el poliéter terminado en amina primaria presenta un peso molecular de 2.000 a 2.500 y el prepolímero presenta un contenido en -NCO libre del 18% al 23% en peso.