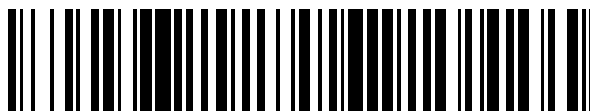


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 441 268**

51 Int. Cl.:

C08G 18/75	(2006.01)	C08G 18/28	(2006.01)
B29C 41/18	(2006.01)	C08G 18/34	(2006.01)
B29C 45/00	(2006.01)	C08G 18/38	(2006.01)
C08L 75/04	(2006.01)	C08G 18/40	(2006.01)
B29K 75/00	(2006.01)	C08G 18/62	(2006.01)
B29K 105/04	(2006.01)	C08G 18/66	(2006.01)
B60R 13/02	(2006.01)	C08G 18/72	(2006.01)
C08G 18/10	(2006.01)	C08G 18/78	(2006.01)
C08G 18/08	(2006.01)	C08G 18/79	(2006.01)
C08G 18/12	(2006.01)	C09D 175/14	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2008 E 08839749 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2013 EP 2204395**

54 Título: **Resina de poliuretano**

30 Prioridad:

15.10.2007 JP 2007268013
 16.11.2007 JP 2007298374
 16.11.2007 JP 2007298375
 22.11.2007 JP 2007303324
 27.11.2007 JP 2007306094
 28.11.2007 JP 2007307366
 12.12.2007 JP 2007321159
 29.07.2008 JP 2008194377

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.02.2014

73 Titular/es:

MITSUI CHEMICALS, INC. (100.0%)
5-2, HIGASHI-SHIMBASHI 1-CHOME
MINATO-KU, TOKYO 105-7117, JP

72 Inventor/es:

KUWAMURA, GORO;
NAKAGAWA, TOSHIHIKO;
HASEGAWA, DAISUKE y
YAMASAKI, SATOSHI

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 441 268 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

Resina de poliuretano

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a una resina de poliuretano y más específicamente a una resina de poliuretano usada en diversos campos de la industria.

10 ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

Las resinas de poliuretano se producen habitualmente mediante una reacción entre un componente de poliisocianato y un componente de polioliol, y se usan ampliamente en diversos campos de la industria, por ejemplo, como elastómeros, lentes, cuero sintético, polvos de rotomoldeo, artículos moldeados elásticos (Spandex), artículos moldeados por RIM, pinturas, adhesivos, materiales sellantes o espumas. Como componente de poliisocianato, aunque los diisocianatos aromáticos tales como diisocianato de tolueno (TDI) o diisocianato de difenilmetano (MDI) son industrialmente bien conocidos, los diisocianatos alifáticos y alicíclicos tales como diisocianato de hexametileno (HDI), isocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilo (IPDI) y adicionalmente diisocianato de dicitlohexilmetano (MDI hidrogenado) o bis(isocianatometil)ciclohexano (XDI hidrogenado), están extendidos en los campos en que se requiere resistencia al amarilleamiento.

Entre ellos, el bis(isocianatometil)ciclohexano es excelente en resistencia al amarilleamiento y propiedades mecánicas, y se espera un uso adicional del mismo en el futuro. El bis(isocianatometil)ciclohexano incluye isómeros estructurales de 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano y 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, y adicionalmente es conocido que existen isómeros geométricos designados como isómero trans e isómero cis en cada uno de 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano y 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano. Se ha reseñado que, por ejemplo, se fosgena 1,4-bis(aminometil)ciclohexano que tiene una relación cuantitativa de isómero trans a cis de 3,3:1 (concretamente, 77% en moles de isómero trans) para sintetizar 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano que contiene un 77% en moles de isómeros trans, y se usa 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano para sintetizar un elastómero (véase, por ejemplo, el siguiente documento de patente 1).

Documento de patente 1: patente de EE.UU. nº 4.565.835.

El documento US 2006/058453 A1 describe una dispersión de poliuretano y productos producidos a partir de la misma en la que la dispersión contiene un prepolímero de poliuretano producido a partir de la reacción de un exceso de poliisocianato con una molécula reactiva con isocianato, en la que el poliisocianato es un bis(isocianatometil)ciclohexano. El isocianato comprende preferiblemente (i) trans-1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano o (ii) una mezcla isomérica de dos o más de cis-1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, trans-1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, trans-1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, cis-1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano y trans-1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, con la condición de que dicha mezcla isomérica comprenda al menos aproximadamente un 5% en peso de dicho trans-1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano.

El documento FR 1408314 A describe polímeros elásticos que pueden prepararse condensado un polímero que contiene grupos terminales hidroxilo con la forma trans de 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano en una proporción de 1 mol de diisocianato por grupo hidroxilo. Esto es seguido por acoplamiento con un reactante de diamino difuncional o una hidrazina. El polímero elástico resultante que se obtiene es soluble en los disolventes usados para poliuretanos y puede hilarse en filamentos elásticos que poseen una excelente fotoestabilidad.

DIVULGACIÓN DE LA INVENCION

50 PROBLEMAS A RESOLVER

Sin embargo, en la producción de una resina de poliuretano, es deseable seleccionar un material componente bruto para mejorar las propiedades físicas requeridas para diversas aplicaciones. Es un objeto de la presente invención proporcionar una resina de poliuretano capaz de mejorar las propiedades físicas requeridas en diversas aplicaciones.

MEDIOS PARA RESOLVER EL PROBLEMA

Para conseguir el objeto anterior, se obtiene la resina de poliuretano de la presente invención mediante una reacción entre un componente de poliisocianato que incluye 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano que incluye de 81 a 93% en moles de isómero trans y un componente de compuesto de hidrógeno activo. En la resina de poliuretano de la presente invención, es preferible que el 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano contenga no más de un 85% en moles de isómero trans.

Es preferible que la resina de poliuretano de la presente invención sea una resina de moldeo. Es preferible que la

resina de poliuretano de la presente invención sea una resina de poliuretano óptica. En la resina de poliuretano de la presente invención, es preferible que el componente de compuesto de hidrógeno activo sea un componente de poliol que tenga un valor de hidroxilo de 280 a 1240 mg de KOH/g y una funcionalidad media de más de 2 y menos de 5.

- 5 En la resina de poliuretano de la presente invención, es preferible que el componente de poliisocianato contenga un poliisocianato y el componente de compuesto de hidrógeno activo contenga un poliol de alto peso molecular, un componente de compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo hidrófilo y un extensor de cadena y; en primer lugar, se deje reaccionar el poliisocianato con el poliol de alto peso molecular y el compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo hidrófilo para preparar un prepolímero terminado con grupo isocianato y ,posteriormente, se
10 dejen reaccionar el prepolímero terminado con grupo isocianato y el extensor de cadena, obteniendo así una resina de poliuretano acuosa.

La película de la presente invención está compuesta por la resina de poliuretano anteriormente mencionada. Adicionalmente, el cuero artificial y sintético de la presente invención usa la resina de poliuretano anteriormente
15 mencionada. Es preferible que la resina de poliuretano de la presente invención sea una resina de poliuretano granular.

Es preferible que la resina de poliuretano de la presente invención se use para rotomoldeo. El artículo rotomoldeado de la presente invención se obtiene por rotomoldeo de la resina de poliuretano anteriormente mencionada. Es
20 preferible que la resina de poliuretano de la presente invención sea una resina de poliuretano para moldeo elástico.

El artículo moldeado elástico de la presente invención usa la resina de poliuretano anteriormente mencionada. En la resina de poliuretano de la presente invención, es preferible que el componente de poliisocianato contenga un producto modificado con isocianurato de al menos uno cualquiera de poliisocianato alicíclico y poliisocianato
25 aralquílico, y que la resina de poliuretano sea una resina de poliuretano para moldeo por inyección-reacción.

En la resina de poliuretano de la presente invención, es preferible que el poliisocianato alicíclico y el poliisocianato de aralquílico sean al menos de una clase seleccionada del grupo consistente en 1,3-
30 bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, 2,5-di(isocianatometil)biciclo[2,2,1]heptano, 2,6-di(isocianatometil)biciclo[2,2,1]heptano, diisocianato de isoforona, 1,3-bis(isocianatometil)benceno y 1,4-bis(isocianatometil)benceno.

El artículo moldeado por inyección-reacción de la presente invención se forma a partir de la resina de poliuretano anteriormente mencionada. En la resina de poliuretano de la presente invención, es preferible que el componente de
35 poliisocianato contenga un 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano modificado con alofanato que incluya de 81 a 93% en moles de isómero trans y un 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano modificado con isocianurato que incluya de 81 a 93% en moles de isómero trans de modo que tenga una relación composicional de alofanato/isocianurato de 50/50 a 100/0 para preparar como una resina de poliuretano de curado en dos partes.

40 Es preferible que la resina de poliuretano de la presente invención incluya adicionalmente un agente espumante y se obtenga en forma de una espuma de poliuretano mediante espumación y reacción. En la resina de poliuretano de la presente invención, es preferible que el componente de compuesto de hidrógeno activo sea un componente de poliol, teniendo el componente de poliol un valor de hidroxilo de 10 a 120 mg KOH/g y un grupo hidroxilo primario en su extremo molecular de no menos de 40% en moles o más.

45 Es preferible que la resina de poliuretano de la invención se use como artículo moldeado para ropas, productos sanitarios o calzado.

EFFECTO DE LA INVENCION

50 La resina de poliuretano de la presente invención contiene 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano que contiene de 81 a 93% en moles de isómero trans como componente de poliisocianato. Por lo tanto, pueden mejorarse las propiedades físicas requeridas para diversas aplicaciones.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

[FIG1] La FIG. 1 muestra los resultados de medidas de DSC del Ejemplo 3 y del Ejemplo comparativo 1 en 2) Síntesis y evaluación de elastómero.

REALIZACION DE LA INVENCION

La resina de poliuretano de la presente invención puede obtenerse mediante reacción entre un componente de poliisocianato y un componente de compuesto de hidrógeno activo. En la presente invención, el componente de poliisocianato contiene esencialmente 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano que contiene de 81 a 93% en moles de
65 isómero trans. El 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano incluye isómeros geométricos de cis-1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (al que se hace referencia de aquí en adelante como isómero cis-1,4) y trans-1,4-

bis(isocianatometil)ciclohexano (al que se hace referencia de aquí en adelante como isómero trans-1,4) y, en la presente invención, el 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano contiene isómero trans-1,4 en una proporción de 81 a 93% en moles, preferiblemente no menos de 85% en moles.

5 El 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano anteriormente mencionado puede producirse, por ejemplo, mediante un proceso de fosgenación (un proceso en dos etapas en frío/caliente (proceso directo) o un proceso de formación de sal) descrito en la publicación de patente japonesa no examinada nº 7-309827 o mediante un proceso sin fosgenación descrito en las publicaciones de patente japonesa no examinada nº 2004-244349 y 2003-212835, usando 1,4-bis(aminometil)ciclohexano que contiene de 81 a 93% en moles de isómero trans como material bruto.

10

El 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano anteriormente mencionado puede prepararse también como derivado. Los ejemplos de derivado de 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano incluyen múltmeros de 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (dímeros o trímeros (por ejemplo, productos modificados con isocianurato)), productos modificados con Biuret (por ejemplo, aquellos producidos mediante reacción entre 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano y agua); productos modificados con alofanato (por ejemplo, aquellos producidos por reacción entre 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano y un monol o un polioliol de bajo peso molecular (descrito posteriormente); productos modificados con polioliol (por ejemplo, aquellos producidos mediante reacción entre 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano y un polioliol de bajo peso molecular (descrito posteriormente) o un polioliol de alto peso molecular (descrito posteriormente); productos modificados con oxadiazintriona (por ejemplo, oxadiazintriona producida mediante reacción entre 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano y dióxido de carbono); productos modificados con carbodiimida (aquellos producidos mediante una reacción de descarboxilación-condensación de 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano) y productos modificados con uretdiona.

El componente de poliisocianato anteriormente mencionado puede contener poliisocianato, por ejemplo, diisocianato tal como diisocianato alicíclico, diisocianato alifático, diisocianato aralquílico y diisocianato aromático, a condición de que no se perjudiquen los excelentes efectos de la resina de poliuretano de la presente invención. Los ejemplos de diisocianato alicíclico incluyen diisocianato de 1,3-ciclopentano, diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de 1,3-ciclohexano, isocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilo (también conocido como diisocianato de isofoforona), 4,4'-metilbis(ciclohexilisocianato), diisocianato de metil-2,4-ciclohexano, diisocianato de metil-2,6-ciclohexano, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,3-bis(isocianatoetil)ciclohexano, 1,4-bis(isocianatoetil)ciclohexano y 2,5- o 2,6-bis(isocianatometil)norbomano (NBDI) y mezclas de los mismos.

Los ejemplos de diisocianato alifático incluyen diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de pentametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de 1,2-propileno, diisocianato de 1,2-butileno, diisocianato de 2,3-butileno, diisocianato de 1,3-butileno, diisocianato de 2,4,4- o 2,2,4-trimetilhexametileno y caproato de 2,6-diisocianatometilo.

Los ejemplos de diisocianato aralquílico incluyen diisocianato de 1,3- o 1,4-xilileno o mezclas de los mismos, diisocianato de 1,3- o 1,4-tetrametilxilileno o mezclas de los mismos y ω,ω' -diisocianato-1,4-dietilbenceno. Los ejemplos de diisocianato aromático incluyen diisocianato de 2,4-tolileno y diisocianato de 2,6-tolileno, y mezclas isoméricas de estos diisocianatos de tolileno; diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano y diisocianato de 2,2'-difenilmetano, y cualquier mezcla isomérica de estos diisocianatos de difenilmetano; diisocianato de toluileno, diisocianato de parafenileno y diisocianato de naftaleno.

45 Pueden usarse en combinación derivados de estos diisocianatos. Más específicamente, un múltmero de estos diisocianatos (dímeros o trímeros (por ejemplo, productos modificados con isocianurato)); un diisocianato modificado con Biuret, un diisocianato modificado con alofanato, un diisocianato modificado con polioliol, un diisocianato modificado con oxadiazintriona, un diisocianato modificado con carbodiimida o un diisocianato modificado con uretdiona.

50

Como poliisocianato que puede usarse en combinación con 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, son preferibles isocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilo (también conocido como diisocianato de isofoforona), 4,4'-metilbis(isocianato de ciclohexilo), diisocianato de 1,4-ciclohexano, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 2,5- o 2,6-bis(isocianatometil)norbomano (NBDI) y mezclas de los mismos, diisocianato de 1,5-pentametileno, diisocianato de 55 1,6-hexametileno y derivados de estos poliisocianatos.

Debería observarse que el 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano tiene isómeros geométricos de cis-1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (al que se hace referencia de aquí en adelante como isómero cis-1,3) y trans-1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (al que se hace referencia de aquí en adelante como isómero trans-1,3) y, cuando se usa 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano en combinación con 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, el 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano contiene isómero trans-1,3 en una proporción de preferiblemente no menos de 50% en masa, más preferiblemente no menos de 70% en masa o incluso más preferiblemente no menos de 90% en masa.

65 El componente de poliisocianato anteriormente mencionado contiene 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano que contiene de 81 a 93% en moles de isómero trans en una proporción de, por ejemplo, no menos de 50% en moles,

preferiblemente no menos de 70% en moles, más preferiblemente no menos de 80% en moles o incluso más preferiblemente no menos de 90% en moles.

- En la presente invención, los ejemplos de componente de compuesto de hidrógeno activo incluyen componentes de poliol (componentes que contienen principalmente un poliol que tiene dos o más grupos hidroxilo), componentes de politiol (componentes que contienen principalmente un politiol que tiene dos o más grupos mercapto (grupos tiol)) y componentes de poliamina (compuestos que contienen principalmente una poliamina que tiene dos o más grupos amino).
- 10 En la presente invención, los ejemplos de componente de poliol incluyen polioles de bajo peso molecular y polioles de alto peso molecular. El poliol de bajo peso molecular es un compuesto que tiene dos o más grupos hidroxilo y un peso molecular medio numérico de menos de 400, y los ejemplos del mismo incluyen alcoholes dihidroxílicos tales como etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,2-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, alcano (C7-22)-diol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, 3-metil-1,5-pentanodiol, alcano (C17-20)-1,2-diol, 1,3- o 1,4-ciclohexanodimetanol y mezclas de los mismos, 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado, 1,4-dihidroxi-2-buteno, 2,6-dimetil-1-octeno-3,8-diol y bisfenol A; alcoholes trihidroxílicos tales como glicerol y trimetilolpropano; alcoholes tetrahidroxílicos tales como tetrametilolmetano (pentaeritrol) y diglicerol; alcoholes pentahidroxílicos tales como xilitol; alcoholes hexahidroxílicos tales como sorbitol, manitol, alitol, iditol, dulcitol, altritol, inositol y dipentaeritrol; alcoholes heptahidroxílicos tales como perseitol y alcoholes octahidroxílicos tales como sacarosa.

El poliol de alto peso molecular es un compuesto que tiene dos o más grupos hidroxilo y un peso molecular medio numérico de 400 o más, y los ejemplos del mismo incluyen polieterpoliol, poliesterpoliol, policarbonatopoliol, poliuretanopoliol, epoxipoliol, poliol basado en aceite vegetal, poliolefinapoliol, poliol acrílico y poliol modificado con monómero vinílico.

Los ejemplos de polieterpoliol incluyen polipropilenglicol y politetrametileneterglicol. Los ejemplos de polipropilenglicol incluyen polímeros de adición de óxido de alquileo (incluyendo un copolímero aleatorio o de bloque de dos o más clases de óxido de alquileo), tales como óxido de etileno y óxido de propileno; usando el poliol de bajo peso molecular anteriormente mencionado o una poliamina aromática/alifática (descrita posteriormente) como iniciador.

Los ejemplos de politetrametileneterglicol incluyen un producto de polimerización con apertura de anillo obtenido mediante polimerización catiónica de tetrahidrofurano, y politetrametileneterglicol amorfo obtenido copolimerizando el alcohol dihidroxílico anteriormente mencionado con una unidad de polimerización de tetrahidrofurano. Los ejemplos de poliesterpoliol incluyen un producto de policondensación obtenido dejando reaccionar el poliol de bajo peso molecular anteriormente mencionado (preferiblemente alcohol dihidroxílico) y un ácido polibásico en condiciones conocidas.

Los ejemplos de ácido polibásico incluyen ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido metilsuccínico, ácido glutárico, ácido adípico, 1,1-dimetil-1,3-dicarboxipropano, ácido 3-metil-3-etilglutárico, ácido azelaico, ácido sebácico y otros ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados (de 11 a 13 átomos de carbono); ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y otros ácidos dicarboxílicos alifáticos insaturados; ácido ortoftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido toluenodicarboxílico, ácido naftalenodicarboxílico y otros ácidos dicarboxílicos aromáticos; ácido hexahidroftálico y otros ácidos dicarboxílicos alicíclicos; ácido dimérico, ácido dimérico hidrogenado, ácido HET y otros ácidos carboxílicos y anhídridos de ácido derivados de estos ácidos carboxílicos, tales como anhídrido oxálico, anhídrido succínico, anhídrido maleico, anhídrido ftálico, anhídrido 2-alquil (C12-C18)-succínico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido trimelítico y haluros de ácido adicionales derivados de los ácidos carboxílicos, tales como dicloruro de ácido oxálico, dicloruro de ácido adípico y dicloruro de ácido sebácico.

Los ejemplos de poliesterpoliol incluyen poliesterpolioles basados en aceite vegetal obtenidos sometiendo el poliol de bajo peso molecular anteriormente mencionado y un ácido hidroxicarboxílico tal como un ácido graso de aceite vegetal que contiene un grupo hidroxilo (por ejemplo, ácido graso de aceite de ricino que contiene ácido ricinoleico, ácido graso de aceite de ricino hidrogenado que contiene ácido 12-hidroxiesteárico, etc.) a una reacción de condensación en condiciones conocidas.

Los ejemplos de poliesterpoliol incluyen policaprolactonapoliol y polivalerolactonapoliol, que se obtienen mediante la polimerización con apertura de anillo de lactonas tales como ϵ -caprolactona y γ -valerolactona, usando el poliol de bajo peso molecular mencionado anteriormente (preferiblemente alcohol dihidroxílico) como iniciador; y poliesterpolioles basados en lactona obtenidos copolimerizando el alcohol dihidroxílico anteriormente mencionado con estos polioles.

Los ejemplos de policarbonatopoliol incluyen un producto de polimerización con apertura de anillo de carbonato de etileno usando el poliol de bajo peso molecular anteriormente mencionado (preferiblemente alcohol dihidroxílico) como iniciador; y policarbonatopoliol amorfo obtenido copolimerizando un producto de polimerización con apertura de anillo y un alcohol dihidroxílico tal como 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol o 1,6-hexanodiol.

El poliuretano polioliol puede obtenerse en forma de poliesterpoliuretano polioliol, polieterpoliuretano polioliol, policarbonatopoliuretano polioliol o poliesterpolieterpoliuretano polioliol, dejando reaccionar el poliesterpolioliol, polieterpolioliol, y/o policarbonatopolioliol con el poliisocianato anteriormente mencionado (que contiene 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, lo mismo se aplica a continuación) a una relación tal que la relación de equivalentes (OH/NCO) de grupo hidroxilo a grupo isocianato supere 1.

Los ejemplos de epoxipolioliol incluyen epoxipolioliol obtenido mediante una reacción entre el polioliol de bajo peso molecular anteriormente mencionado y una halohidrina polifuncional tal como epiclorhidrina y β -metilepiclorhidrina.

10 Los ejemplos de polioliol basado en aceite vegetal incluyen aceites vegetales que contienen un grupo hidroxilo tales como aceite de ricino y aceite de coco. Además, los ejemplos de los mismos incluyen un polioliol de aceite de ricino o un polioliol de aceite de ricino modificado con éster obtenido mediante reacción entre un polioliol de aceite de ricino y un polipropilenpolioliol.

15 Los ejemplos de poliolefinapolioliol incluyen polibutadienopolioliol y copolímero de etileno-acetato de vinilo parcialmente saponificado. Los ejemplos de polioliol acrílico incluyen copolímeros obtenidos copolimerizando acrilato que contiene un grupo hidroxilo con un monómero de vinilo copolimerizable con el acrilato que contiene un grupo hidroxilo.

Los ejemplos de acrilato que contiene un grupo hidroxilo incluyen (met)acrilato de 2-hidroxi etilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxubutilo, (met)acrilato de 2,2-dihidroximetilbutilo, maleato de polihidroxialquilo y fumarato de polihidroxialquilo. Entre ellos, es preferible el (met)acrilato de 2-hidroxi etilo.

20

Los ejemplos de monómero de vinilo copolimerizable incluyen (met)acrilatos de alquilo (de 1 a 12 átomos de carbono) tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de *sec*-butilo, (met)acrilato de *terc*-butilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de isopentilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de isononilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de ciclohexilo; monómeros de vinilo aromáticos tales como estireno, viniltolueno y α -metilestireno; cianuros de vinilo tales como (met)acrilonitrilo; monómeros de vinilo que contienen grupos carboxilo tales como ácido (met)acrílico, ácido fumárico, ácido maleico y ácido itacónico o ésteres alquílicos de los mismos; poli(met)acrilatos de alcanopolioliol tales como di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de butilenglicol, di(met)acrilato de hexanodiol, di(met)acrilato de oligoetilenglicol, di(met)acrilato de trimetilolpropano y tri(met)acrilato de trimetilolpropano y monómeros de vinilo que contienen grupos isocianato tales como 3-(2-isocianato-2-propil)- α -metilestireno.

25

30

35 El polioliol acrílico puede obtenerse copolimerizando estos acrilatos que contienen un grupo hidroxilo y monómeros de vinilo copolimerizables en presencia de un disolvente adecuado y un iniciador de la polimerización adecuado. El polioliol acrílico contiene también, por ejemplo, un polioliol de silicona o un polioliol que contiene flúor.

Los ejemplos de polioliol de silicona incluyen polioles acrílicos combinados con un compuesto de silicona que contiene un grupo vinilo, tal como γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano, como monómero de vinilo copolimerizable en la copolimerización del polioliol acrílico. Los ejemplos de polioliol que contiene flúor incluyen polioles acrílicos combinados con un compuesto que contiene flúor que contiene un grupo vinilo, tal como tetrafluoroetileno o clorotrifluoroetileno, como monómero de vinilo copolimerizable en la copolimerización del polioliol acrílico

40

45 El polioliol modificado con monómero de vinilo puede obtenerse mediante reacción entre el polioliol de alto peso molecular anteriormente mencionado y un monómero de vinilo. Como polioliol de alto peso molecular, es preferible un polioliol de alto peso molecular seleccionado de polieterpolioliol, poliesterpolioliol y policarbonatopolioliol.

Los ejemplos de monómero de vinilo incluyen el (met)acrilato de alquilo y cianuro de vinilo o cianuro de vinilideno anteriormente mencionados. Estos monómeros de vinilo pueden usarse solos o en combinación de dos o más clases. Entre ellos, es preferible el (met)acrilato de alquilo. El polioliol modificado con monómero de vinilo puede obtenerse dejando reaccionar estos polioles de alto peso molecular y monómeros de vinilo en presencia de un iniciador de la polimerización radical (por ejemplo, persulfato, peróxido orgánico, compuesto azoico, etc.) y similares.

50

55 Estos componentes de polioliol pueden usarse solos o en combinación de dos o más clases. Los ejemplos de componente de polioliol incluyen polioles alifáticos, polioles aromáticos, polioles que contienen un anillo heterocíclico, polioles alifáticos que contienen un átomo de azufre distinto que el grupo mercapto, polioles aromáticos que contienen un átomo de azufre distinto que el grupo mercapto y polioles que contienen un anillo heterocíclico que contienen un átomo de azufre distinto que el grupo mercapto.

60

Los ejemplos de polioliol alifático incluyen metanoditiol, 1,2-etanoditiol, 1,1-propanoditiol, 1,2-propanoditiol, 1,3-propanoditiol, 2,2-propanoditiol, 1,6-hexanoditiol, 1,2,3-propanotritiol, 1,1-ciclohexanoditiol, 1,2-ciclohexanoditiol, 2,2-dimetilpropano-1,3-ditiol, 3,4-dimetoxibutano-1,2-ditiol, 1-metilciclohexano-2,3-ditiol, biciclo[2,2,1]hepta-exo-cis-2,3-ditiol, 1,1-bis(mercaptometil)ciclohexano, éster bis-2-mercaptoetílico del ácido tiomálico, éster 2-mercaptoetílico del ácido 2,3-dimercaptosucínico, 2-mercaptoacetato de 2,3-dimercapto-1-propanol, 3-mercaptopropionato de 2,3-

65

dimercapto-1-propanol, bis(2-mercaptoacetato) de dietilenglicol, bis(3-mercaptopropionato) de dietilenglicol, 1,2-dimercaptopropilmetiléter, 2,3-dimercaptopropilmetiléter, 2,2-bis(mercaptometil)-1,3-propanoditiol, bis(2-mercaptoetil)éter, bis(2-mercaptoacetato) de etilenglicol, bis(3-mercaptopropionato) de etilenglicol, bis(2-mercaptoacetato) de trimetilolpropano, bis(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, tetraquis(2-mercaptoacetato) de pentaeritritol y tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol.

Los ejemplos de politiol aromático incluyen 1,2-dimercapto-benceno, 1,3-dimercapto-benceno, 1,4-dimercapto-benceno, 1,2-bis(mercaptometil)-benceno, 1,3-bis(mercaptometil)-benceno, 1,4-bis(mercaptometil)-benceno, 1,2-bis(mercaptoetil)-benceno, 1,3-bis(mercaptoetil)-benceno, 1,4-bis(mercaptoetil)-benceno, 1,2-bis(mercaptometilenoxi)-benceno, 1,3-bis(mercaptometilenoxi)-benceno, 1,4-bis(mercaptometilenoxi)-benceno, 1,2,3-trimercapto-benceno, 1,2,4-trimercapto-benceno, 1,3,5-trimercapto-benceno, 1,2,3-tris(mercaptometil)-benceno, 1,2,4-tris(mercaptometil)-benceno, 1,3,5-tris(mercaptometil)-benceno, 1,2,3-tris(mercaptoetil)-benceno, 1,2,4-tris(mercaptoetil)-benceno, 1,3,5-tris(mercaptoetil)-benceno, 1,2,3-tris(mercaptometilenoxi)-benceno, 1,2,4-tris(mercaptometilenoxi)-benceno, 1,3,5-tris(mercaptometilenoxi)-benceno, 1,2,3-tris(mercaptometilenoxi)-benceno, 1,2,4-tris(mercaptometilenoxi)-benceno, 1,3,5-tris(mercaptometilenoxi)-benceno, 1,2,3,4-tetramercapto-benceno, 1,2,3,5-tetramercapto-benceno, 1,2,4,5-tetramercapto-benceno, 1,2,3,4-tetraquis(mercaptometil)-benceno, 1,2,4,5-tetraquis(mercaptometil)-benceno, 1,2,3,4-tetraquis(mercaptoetil)-benceno, 1,2,3,5-tetraquis(mercaptoetil)-benceno, 1,2,4,5-tetraquis(mercaptoetil)-benceno, 1,2,3,4-tetraquis(mercaptometilenoxi)-benceno, 1,2,3,5-tetraquis(mercaptometilenoxi)-benceno, 1,2,4,5-tetraquis(mercaptometilenoxi)-benceno, 1,2,3,4-tetraquis(mercaptometilenoxi)-benceno, 1,2,3,5-tetraquis(mercaptometilenoxi)-benceno, 1,2,4,5-tetraquis(mercaptometilenoxi)-benceno, 2,2'-dimercaptobifenilo, 4,4'-dimercaptobifenilo, 4,4'-dimercaptobifenilo, 2,5-toluenoditiol, 3,4-toluenoditiol, 1,4-naftalenoditiol, 1,5-naftalenoditiol, 2,6-naftalenoditiol, 2,7-naftalenoditiol, 2,4-dimetilbenceno-1,3-ditiol, 4,5-dimetilbenceno-1,3-ditiol, 9,10-antracenedimetanoditiol, 1,3-di(p-metoxifenil)propano-2,2-ditiol, 1,3-difenilpropano-2,2-ditiol, fenilmetano-1,1-ditiol y 2,4-di(p-mercaptofenil)pentano.

Los ejemplos de politiol que contiene un anillo heterocíclico incluyen 2-metilamino-4,6-ditiol-sin-triazina, 2-etilamino-4,6-ditiol-sin-triazina, 2-amino-4,6-ditiol-sin-triazina, 2-morfolino-4,6-ditiol-sin-triazina, 2-ciclohexilamino-4,6-ditiol-sin-triazina, 2-metoxi-4,6-ditiol-sin-triazina, 2-fenoxi-4,6-ditiol-sin-triazina, 2-tiobencenoxi-4,6-ditiol-sin-triazina y 2-tiobutiloxi-4,6-ditiol-sin-triazina.

Los ejemplos de politioles alifáticos que contienen un átomo de azufre distinto que el grupo mercapto incluyen sulfuro de bis(mercaptometilo), sulfuro de bis(mercaptoetilo), sulfuro de bis(mercaptopropilo), bis(mercaptometiltio)metano, bis(2-mercaptoetiltio)metano, bis(3-mercaptopropiltio)metano, 1,2-bis(mercaptometiltio)etano, 1,2-bis(2-mercaptoetiltio)etano, 1,2-bis(3-mercaptopropiltio)etano, 1,3-bis(mercaptometiltio)propano, 1,3-bis(2-mercaptoetiltio)propano, 1,3-bis(3-mercaptopropiltio)propano, 1,2,3-tris(mercaptometiltio)propano, 1,2,3-tris(2-mercaptoetiltio)propano, 1,2,3-tris(3-mercaptopropiltio)propano, tetraquis(mercaptometiltiometil)metano, tetraquis(2-mercaptoetiltiometil)metano, tetraquis(3-mercaptopropiltiometil)metano, sulfuro de bis(2,3-dimercaptopropilo), 2,5-dimercapto-1,4-ditiano, 2,5-dimercaptoetil-1,4-ditiano, disulfuro de bis(mercaptometilo), disulfuro de bis(mercaptoetilo), disulfuro de bis(mercaptopropilo) y similares, y ésteres de ácido tioglicólico y de ácido mercaptopropiónico de los compuestos anteriormente mencionados, bis(2-mercaptoacetato) de hidroximetilsulfuro, bis(3-mercaptopropionato) de hidroximetilsulfuro, bis(2-mercaptoacetato) de hidroxietilsulfuro, bis(3-mercaptopropionato) de hidroxietilsulfuro, bis(2-mercaptoacetato) de hidroxipropilsulfuro, bis(3-mercaptopropionato) de hidroxipropilsulfuro, bis(2-mercaptoacetato) de hidroximetildisulfuro, bis(3-mercaptopropionato) de hidroximetildisulfuro, bis(2-mercaptoacetato) de hidroxietildisulfuro, bis(3-mercaptopropionato) de hidroxietildisulfuro, bis(2-mercaptoacetato) de hidroxipropildisulfuro, bis(3-mercaptopropionato) de hidroxipropildisulfuro, bis(2-mercaptoacetato) de 2-mercaptoetiléter, bis(3-mercaptopropionato) de 2-mercaptoetiléter, 1,2-bis[(2-mercaptoetil)tiio]-3-mercaptopropano, bis(2-mercaptoacetato) de 1,4-ditiano-2,5-diol, bis(3-mercaptopropionato) de 1,4-ditiano-2,5-diol, éster bis(2-mercaptoetilico) del ácido tiodiglicólico, éster bis(2-mercaptoetilico) del ácido tiodipropiónico, éster bis(2-mercaptoetilico) del ácido 4,4-tiodibutírico, éster bis(2-mercaptoetilico) del ácido ditioglicólico, éster bis(2-mercaptoetilico) del ácido ditiopropiónico, éster bis(2-mercaptoetilico) del ácido 4,4-ditiobutírico, éster bis(2,3-dimercaptopropílico) del ácido tioglicólico, éster bis(2,3-dimercaptopropílico) del ácido tiodipropiónico, éster bis(2,3-dimercaptopropílico) del ácido ditioglicólico y éster bis(2,3-dimercaptopropílico) del ácido ditiopropiónico.

Los ejemplos de politioles aromáticos que contienen un átomo de azufre distinto que el grupo mercapto incluyen 1,2-bis(mercaptometiltio)-benceno, 1,3-bis(mercaptometiltio)-benceno, 1,4-bis(mercaptometiltio)-benceno, 1,2-bis(mercaptoetiltio)-benceno, 1,3-bis(mercaptoetiltio)-benceno, 1,4-bis(mercaptoetiltio)-benceno, 1,2,3-tris(mercaptometiltio)-benceno, 1,2,4-tris(mercaptometiltio)-benceno, 1,3,5-tris(mercaptometiltio)-benceno, 1,2,3-tris(mercaptoetiltio)-benceno, 1,2,4-tris(mercaptoetiltio)-benceno, 1,3,5-tris(mercaptoetiltio)-benceno, 1,2,3,4-tetraquis(mercaptometiltio)-benceno, 1,2,3,5-tetraquis(mercaptometiltio)-benceno, 1,2,4,5-tetraquis(mercaptometiltio)-benceno, 1,2,3,4-tetraquis(mercaptoetiltio)-benceno, 1,2,3,5-tetraquis(mercaptoetiltio)-benceno, 1,2,4,5-tetraquis(mercaptoetiltio)-benceno y similares, y productos alquilados en el núcleo de los compuestos anteriormente mencionados.

Los ejemplos de politioles que contienen un anillo heterocíclico que contienen un átomo de azufre distinto que el

grupo mercapto incluyen 3,4-tiofenoditiol, 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol y similares, y ésteres de ácido tioglicólico y ésteres de ácido mercaptopropiónico de los compuestos anteriormente mencionados. Ejemplos adicionales del componente de poliol incluyen el compuesto sustituido con halógeno de estos polioles, tales como el compuesto sustituido con cloro y el compuesto sustituido con bromo de los componentes de poliol.

5 Estos polioles pueden usarse solos o en combinación de dos o más clases. Los ejemplos de componente de poliamina incluyen poliamina aromática, aralquilpoliamina, poliamina alicíclica, poliamina alifática, aminoalcohol, compuestos de alcoxisililo que tienen un grupo amino primario o que tienen un grupo amino primario y un grupo amino secundario y poliamina que contiene un grupo polioxiétileno.

10 Los ejemplos de poliamina aromática incluyen 4,4'-difenilmetanodiamina y tolilendiamina. Los ejemplos de aralquilpoliamina incluyen 1,3- o 1,4-xililendiamina o mezclas de las mismas. Los ejemplos de poliamina alicíclica incluyen 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina (también conocida como isoforondiamina), 4,4'-dicrohexilmetanodiamina, 2,5(2,6)-bis(aminometil)biciclo[2.2.1]heptano, 1,4-ciclohexanodiamina, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, bis-(4-aminociclohexil)metano, diaminociclohexano, 3,9-bis(3-aminopropil)-2,4,8,10-tetraoxaespiro[5,5]undecano, 1,3- y 1,4-bis(aminometil)ciclohexano y mezclas de los mismos.

15 Los ejemplos de poliamina alifática incluyen etilendiamina, propilendiamina, 1,3-propanodiamina, 1,4-butanodiamina, 1,5-pentanodiamina, 1,6-hexametilendiamina, hidrazina (incluyendo hidratos de la misma), dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, 1,2-diaminoetano, 1,2-diaminopropano y 1,3-diaminopentano.

Los ejemplos de aminoalcohol incluyen *N*-(2-aminoetil)etanolamina. Los ejemplos de compuestos de alcoxisililo que tienen un grupo amino primario, o que tienen un grupo amino primario y un grupo amino secundario, incluyen monoaminas que contienen un grupo alcoxisililo tales como γ -aminopropiltrimetoxisilano y *N*-fenil- γ -aminopropiltrimetoxisilano, *N*- β (aminometil) γ -aminopropiltrimetoxisilano y *N*- β (aminoetil) γ -aminopropilmetildimetoxisilano.

25 Los ejemplos de poliamina que contiene un grupo polioxiétileno incluyen polioxiálquileneterdiaminas tales como polioxiétileneterdiamina. Los ejemplos más específicos de las mismas incluyen diamina PEG nº 1000 fabricada por NOF Corporation, y Jeffamine ED-2003, EDR-148 y XTJ-512 fabricadas por Huntsman Corporation. Estos componentes de poliamina pueden usarse solos o en combinación de dos o más clases.

30 Cuando se ajusta el peso molecular de la resina de poliuretano, puede usarse un monol y/o una monoamina junto con el componente de compuesto de hidrógeno activo. Los ejemplos de monol incluyen metanol, etanol, propanol, butanol, alcohol 2-etilhexílico, otros alcanoles (C5-38) y alcohol alifático insaturado (9-24), alcohol alquénico, 2-propen-1-ol, alcadienol (C6-8) y 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ol.

Los ejemplos de monoamina incluyen dimetilamina, dietilamina, di-*n*-propilamina, diisopropilamina, di-*n*-butilamina, diisobutilamina, di-*tert*-butilamina, dihexilamina, 2-etilhexilamina, 3-metoxipropilamina, 3-etoxipropilamina, 3-(2-etilhexiloxipropilamina), 3-(dodeciloxi)propilamina y morfolina.

40 En la presente invención, puede añadirse opcionalmente un aditivo conocido. La resina de poliuretano de la presente invención contiene 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano que contiene de 81 a 93% en moles de isómero trans como componente de poliisocianato. Por lo tanto, pueden mejorarse las propiedades físicas requeridas para diversas aplicaciones. Por consiguiente, la resina de poliuretano de la presente invención puede usarse para un amplio número de aplicaciones tales como elastómeros (poliuretano en disolución, poliuretano acuoso, polvo, elastómero termoendurecible, elastómero termoplástico, uretano de moldeo por pulverización, fibra elástica, película, lámina, etc.), lentes (lentes de gafas), cuero artificial y sintético, polvos de rotomoldeo, artículos moldeados elásticos (Spandex), productos de RIM, pinturas (principalmente agentes de curado basados en disolución y basados en polvo: aducto, alofanato, Biuret, uretdiona, isocianurato y mezclas de los mismos), adhesivos, materiales sellantes y espumas.

55 Se explicará a continuación un procedimiento para producir la resina de poliuretano de la presente invención correspondiente a cada aplicación. En primer lugar, se explicará el caso de producir un elastómero (resina de moldeo) como resina de poliuretano de la presente invención. En el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de un elastómero, preferiblemente se usa solo 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano que contiene de 81 a 93% en moles de isómero trans como componente de poliisocianato anteriormente mencionado.

60 En el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de un elastómero, el componente de compuesto de hidrógeno activo anteriormente mencionado que puede usarse incluye, por ejemplo, los componentes de poliol anteriormente mencionados. Como componente de compuesto de hidrógeno activo, son preferibles los polioles de alto peso molecular anteriormente mencionados, son más preferibles los poliesterpolioles o son aún más preferibles los poliesterpolioles basados en ácido adípico, basados en ácido sebácico y basados en ácido ftálico.

65 En el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de un elastómero, el poliol de alto

peso molecular tiene un valor de hidroxilo de, por ejemplo, 10 a 125 de mg KOH/g, y un peso molecular medio numérico de, por ejemplo, 400 a 5000, preferiblemente de 1400 a 3000, o más preferiblemente de 1500 a 2500. El valor de hidroxilo puede determinarse mediante acetilación o ftalación según el procedimiento A o B de la norma JIS K 1557-1. El valor de hidroxilo y el equivalente de hidroxilo satisfacen la relación de la siguiente ecuación (1):

$$5 \quad \text{Valor de hidroxilo} = 56100 / \text{equivalente de hidroxilo} \quad (1)$$

El peso molecular medio numérico puede determinarse mediante el equivalente de hidroxilo y la funcionalidad media, y la funcionalidad media puede determinarse mediante la siguiente ecuación (2):

$$10 \quad \text{Funcionalidad media} = \frac{\text{suma de (funcionalidad de cada poliol} \times \text{el número de equivalentes)}}{\text{suma del número de equivalentes de cada poliol}} \quad (2)$$

15 Como componente de compuesto de hidrógeno activo, si es necesario, pueden combinarse adicionalmente el poliol de bajo peso molecular, componente de poliol, componente de poliamina, monol y/o monoamina anteriormente mencionados a una relación apropiada. Preferiblemente, se combinan el poliol de bajo peso molecular y el componente de poliamina.

20 Puede producirse entonces la resina de poliuretano de la presente invención en forma de un elastómero mediante un procedimiento de polimerización tal como polimerización en masa o polimerización en disolución. En la polimerización en masa, por ejemplo, mientras se agita el componente de poliisocianato bajo flujo de nitrógeno, se añade al mismo el componente de compuesto de hidrógeno activo y se deja reaccionar la mezcla a una temperatura de reacción de 50 a 250°C o más, preferiblemente de 50 a 200°C, durante aproximadamente 0,5 a 15 horas.

25 En la polimerización en disolución, se añaden el componente de poliisocianato y el componente de compuesto de hidrógeno activo a un disolvente orgánico y se deja reaccionar la mezcla a una temperatura de reacción de 50 a 120°C, o más preferiblemente de 50 a 100°C, durante aproximadamente 0,5 a 15 horas. Los ejemplos de disolvente orgánico incluyen cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona y ciclohexanona; nitrilos tales como acetonitrilo; ésteres alquílicos tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo y acetato de isobutilo; hidrocarburos alifáticos tales como n-hexano, n-heptano y octano; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclohexano y metilciclohexano; hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, xileno y etilbenceno; ésteres de glicoléter tales como acetato de metil-Cellosolve, acetato de etil-Cellosolve, acetato de metil-Carbitol, acetato de etil-Carbitol, acetato de etilenglicoléter, acetato de propilenglicolmetiléter, acetato de 3-metil-3-metoxibutilo y propionato de etil-3-etoxilo; éteres tales como dietiléter y dioxano; hidrocarburos alifáticos halogenados tales como cloruro de metilo, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, bromuro de metilo, yoduro de metilo y dicloroetano y disolventes polares apróticos tales como *N*-metilpirrolidona, dimetilformamida, *N,N*-dimetilacetamida, dimetilsulfóxido y hexametilfosforamida.

40 Adicionalmente, en la reacción de polimerización anteriormente mencionada, pueden añadirse opcionalmente catalizadores de uretanización conocidos tales como aminas o compuestos organometálicos, y puede retirarse el poliisocianato libre (no reaccionado) del prepolímero terminado con grupo isocianato resultante mediante medios de retirada conocidos tales como destilación o extracción. Los ejemplos de aminas incluyen aminas terciarias tales como trietilamina, trietilendiamina, bis-(2-dimetilaminoetil)éter y *N*-metilmorfolina; sales de amonio cuaternario tales como tetraetilhidroxiamonio e imidazoles tales como imidazol y 2-etil-4-metilimidazol.

45 Los ejemplos de compuesto organometálico incluyen compuestos organoestánicos tales como acetato de estaño, octilato de estaño, oleato de estaño, laurato de estaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dimetilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dimercaptida de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dineodecanoato de dibutilestaño, dimercaptida de dioctilestaño, dilaurilato de dioctilestaño y dicloruro de dibutilestaño; compuestos organoplúmbicos tales como octanoato de plomo y naftenato de plomo; compuestos organoniquélicos tales como naftenato de níquel; compuestos organocobálticos tales como naftenato de cobalto; compuestos organocúpricos tales como octenato de cobre y compuestos organobismúticos tales como octilato de bismuto y neodecanoato de bismuto.

55 Adicionalmente, los ejemplos de catalizador de uretanización incluyen sales de potasio tales como carbonato de potasio, acetato de potasio y octoato de potasio. Estos catalizadores de uretanización pueden usarse solos o en combinación de dos o más clases. En la polimerización en masa y la polimerización en disolución, por ejemplo, se combinan el componente de poliisocianato y el componente de compuesto de hidrógeno activo de tal modo que la relación de equivalentes (NCO/grupo de hidrógeno activo) de grupo isocianato en el componente de poliisocianato a grupo de hidrógeno activo (grupo hidroxilo, grupo mercapto y grupo amino) en el componente de compuesto de hidrógeno activo esté en el intervalo de, por ejemplo, 0,75 a 1,3, o preferiblemente de 0,9 a 1,1.

65 Adicionalmente, cuando la reacción de polimerización anterior se lleva a cabo más industrialmente, la resina de poliuretano puede obtenerse mediante un proceso conocido como el proceso en una sola operación y el proceso de prepolimerización. En el proceso en una operación, por ejemplo, se preparan (mezclan) el componente de poliisocianato y el componente de compuesto de hidrógeno activo de tal modo que la relación de equivalentes

(NCO/grupo de hidrógeno activo) de grupo isocianato en el componente de poliisocianato a grupo de hidrógeno activo (grupo hidroxilo, grupo mercapto y grupo amino) en el componente de compuesto de hidrógeno activo esté en el intervalo de, por ejemplo, 0,75 a 1,3, o preferiblemente de 0,9 a 1,1, y después de ello, se somete la mezcla a una reacción de curado a una temperatura de, por ejemplo, temperatura ambiente a 250°C, o preferiblemente de 5 temperatura ambiente a 200°C, por ejemplo durante 5 minutos a 72 horas, o preferiblemente durante 4 a 24 horas. La temperatura de curado puede ser constante o puede aumentarse o enfriarse gradualmente también.

En la reacción de curado, se calienta o calientan preferiblemente el componente de poliisocianato y/o el componente de compuesto de hidrógeno activo para tener una baja viscosidad y entonces se mezclan. Después de ello, se despuma opcionalmente la mezcla y se inyecta entonces en un molde precalentado. Después de inyectar la mezcla en el molde y someter a reacción, se desmoldea el reactante del molde, de modo que pueda obtenerse una resina de poliuretano conformada con la forma deseada. Después del desmoldeo, la resina de poliuretano puede envejecerse opcionalmente a temperatura ambiente durante aproximadamente 7 días.

Como alternativa, en el proceso de prepolimerización, por ejemplo, se dejan reaccionar en primer lugar el componente de poliisocianato y una parte del componente de compuesto de hidrógeno activo (preferiblemente el polioliol de alto peso molecular) para sintetizar así un prepolímero terminado con grupo isocianato que tiene un grupo isocianato al extremo de la molécula. Se deja reaccionar entonces el prepolímero terminado con grupo isocianato así obtenido con el resto del componente de compuesto de hidrógeno activo (preferiblemente polioliol de bajo peso molecular y/o componente de poliamina) para realizar la reacción de curado. En el proceso de prepolimerización, se usa el resto del componente de compuesto de hidrógeno activo como extensor de cadena.

El prepolímero terminado con grupo isocianato se sintetiza de la siguiente manera. Se preparan (mezclan) el componente de poliisocianato y una parte del componente de compuesto de hidrógeno activo de tal modo que la relación de equivalentes (NCO/componente de compuesto de hidrógeno activo) de grupo isocianato en el componente de poliisocianato a grupo de hidrógeno activo en la parte del componente de compuesto de hidrógeno activo esté en el intervalo de, por ejemplo, 1,1 a 20, preferiblemente de 1,3 a 10, o más preferiblemente de 1,3 a 6, y se deja reaccionar la mezcla en un recipiente de reacción a una temperatura de, por ejemplo, temperatura ambiente a 150°C, o preferiblemente de 50 a 120°C, por ejemplo durante 0,5 a 18 horas, o preferiblemente durante 2 a 10 horas. En esta reacción, puede añadirse opcionalmente el catalizador de uretanización anteriormente mencionado, y después de la terminación de la reacción, puede retirarse opcionalmente el componente de poliisocianato no reaccionado del producto resultante mediante medios de retirada conocidos tales como destilación o extracción.

A continuación, se dejan reaccionar el prepolímero terminado con grupo isocianato así obtenido y el resto del componente de compuesto de hidrógeno activo de la siguiente manera. Se preparan (mezclan) el prepolímero terminado con grupo isocianato y el resto del componente de compuesto de hidrógeno activo de tal modo que la relación de equivalentes (NCO/grupo de hidrógeno activo) de grupo isocianato en el prepolímero terminado con grupo isocianato a grupo de hidrógeno activo en el resto del componente de compuesto de hidrógeno activo esté en el intervalo de, por ejemplo, 0,75 a 1,3, o preferiblemente de 0,9 a 1,1, y se somete entonces la mezcla a una reacción de curado a una temperatura de, por ejemplo, temperatura ambiente a 250°C, o preferiblemente de temperatura ambiente a 200°C, por ejemplo durante 5 minutos a 72 horas, o preferiblemente durante 1 a 24 horas.

En la reacción de curado, el prepolímero terminado con grupo isocianato y/o el resto del componente de compuesto de hidrógeno activo se calienta o calientan preferiblemente para tener una baja viscosidad y entonces se mezclan. Después de ello, se despuma opcionalmente la mezcla y se inyecta entonces en un molde precalentado. Después de inyectar la mezcla en el molde y someter a reacción, se desmoldea el reactante del molde, de modo que pueda obtenerse una resina de poliuretano conformada con la forma deseada. Después del desmoldeo, la resina de poliuretano puede envejecerse opcionalmente a temperatura ambiente durante aproximadamente 7 días.

Cuando la resina de poliuretano de la presente invención se produce en forma de un elastómero, pueden combinarse adicionalmente aditivos conocidos tales como un plastificante, un agente antibloqueante, un estabilizador termorresistente, un estabilizador fotorresistente, un antioxidante, un agente de desmoldeo y un catalizador; adicionalmente un pigmento, un tinte, un lubricante, una carga y un inhibidor de la hidrólisis a una relación apropiada. Estos aditivos pueden añadirse durante la síntesis de cada componente o pueden añadirse durante el mezclado y disolución de cada componente, y pueden añadirse también después de la síntesis.

La resina de poliuretano así obtenida en forma de elastómero tiene una excelente resistencia al amarilleamiento y excelentes desarrollo de dureza (concretamente, dureza aparente) y propiedades elásticas y térmicas. A continuación, se explicará el caso de producir una lente como resina de poliuretano de la presente invención. En dicho caso, se produce la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano óptica mediante reacción entre el componente de poliisocianato anteriormente mencionado y el componente de compuesto de hidrógeno activo anteriormente mencionado.

En el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano óptica, se usa solo 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano que contiene de 81 a 93% en moles de isómero trans como componente de poliisocianato anteriormente mencionado. En el caso de producir la resina de poliuretano de la

presente invención en forma de una resina de poliuretano óptica, el componente de compuesto de hidrógeno activo anteriormente mencionado que puede usarse incluye, por ejemplo, los polioles y/o componentes de poliol anteriormente mencionados.

- 5 Como componente de compuesto de hidrógeno activo, son preferibles los polioles de alto peso molecular anteriormente mencionados y/o tioles alifáticos anteriormente mencionados, o es o son más preferibles polieterpoliol y/o tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol. En el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano óptica, el componente de poliol tiene un valor de hidroxilo de, por ejemplo, 280 a 1240 mg de KOH/g o, preferiblemente, de 400 a 940 mg de KOH/g y una funcionalidad media de, por ejemplo, más de 2, preferiblemente más de 2,5, o aún más preferiblemente más de 2,8, y habitualmente menos de 5, o preferiblemente menos de 4,5.

- 15 Cuando el valor de hidroxilo y la funcionalidad media estén dentro de estos intervalos, pueden mejorarse la resistencia a impactos y la resistencia térmica de la resina de poliuretano producida en forma de resina de poliuretano óptica. El componente de poliol tiene un peso molecular medio numérico de, por ejemplo, 90 a 1000, o preferiblemente de 100 a 800. Como componente de compuesto de hidrógeno activo, si es necesario, puede combinarse adicionalmente el poliol de bajo peso molecular, componente de poliol (excluyendo polioles alifáticos), componente de poliamina, monol y/o monoamina anteriormente mencionados en una relación apropiada.

- 20 Para la reacción entre el componente de poliisocianato y el componente de compuesto de hidrógeno activo, puede aplicarse un procedimiento de formación de poliuretano conocido tal como el proceso de una operación mencionado anteriormente (proceso de una operación empleado para producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de un elastómero) o el proceso de prepolimerización anteriormente mencionado (proceso de prepolimerización empleado para producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de un elastómero).

- 30 Cuando se emplea el proceso de una operación, se preparan (mezclan) el componente de poliisocianato y el componente de compuesto de hidrógeno activo de tal modo que la relación de equivalentes de (NCO/grupo de hidrógeno activo) de grupo isocianato en el componente de poliisocianato a grupo de hidrógeno activo (grupo hidroxilo, grupo mercapto y grupo amino) en el componente de compuesto de hidrógeno activo esté en el intervalo de, por ejemplo, 0,5 a 2,0, o preferiblemente de 0,75 a 1,25, se inyecta entonces la mezcla en un molde y se realiza la reacción de curado a una temperatura de, por ejemplo, temperatura ambiente a 150°C, o preferiblemente de temperatura ambiente a 120°C, por ejemplo durante 10 minutos a 72 horas, o preferiblemente de 4 a 24 horas.

- 35 Cuando se emplea el proceso de prepolimerización, en primer lugar se preparan (mezclan) el componente de poliisocianato y una parte del componente de compuesto de hidrógeno activo de tal modo que la relación de equivalentes (NCO/componente de compuesto de hidrógeno activo) de grupo isocianato en el componente de isocianato a grupo de hidrógeno activo en la parte del componente de compuesto de hidrógeno activo esté en el intervalo de, por ejemplo, 1,1 a 20, o preferiblemente de 1,5 a 10, y se deja reaccionar la mezcla en un recipiente de reacción a una temperatura de, por ejemplo, temperatura ambiente a 150°C, o preferiblemente de 50 a 120°C, por ejemplo, durante 0,5 a 18 horas o preferiblemente durante 2 a 10 horas, de modo que se produzca un prepolímero terminado con grupo isocianato.

- 45 A continuación, el prepolímero terminado con grupo isocianato así obtenido y el resto del componente de compuesto de hidrógeno activo se dejan reaccionar de la siguiente manera. El prepolímero terminado con grupo isocianato y el resto del componente de compuesto de hidrógeno activo se preparan (mezclan) de tal modo que la relación de equivalentes (NCO/grupo de hidrógeno activo) de grupo isocianato en el prepolímero terminado con grupo isocianato a grupo de hidrógeno activo en el resto del componente de compuesto de hidrógeno activo esté en el intervalo de, por ejemplo, 0,5 a 2,0, o preferiblemente de 0,75 a 1,25. Se inyecta entonces la mezcla en un molde y se realiza la reacción de curado a una temperatura de, por ejemplo, temperatura ambiente a 150°C, o preferiblemente de temperatura ambiente a 120°C, durante 5 minutos a 72 horas, o preferiblemente durante 1 a 24 horas.

- 55 Cuando se usa la resina de poliuretano (resina de poliuretano óptica) así obtenida para lentes polarizantes o similares, por ejemplo, puede efectuarse un moldeo de inserción en el procedimiento de formación anteriormente mencionado; específicamente después de establecer preliminarmente una película polarizante o similar en un molde, se inyecta en el mismo el material bruto mezclado (el componente de poliisocianato y el componente de compuesto de hidrógeno activo). También, cuando se produce la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano óptica, pueden combinarse adicionalmente aditivos conocidos tales como un agente de desmoldeo interno, un plastificante, un agente antiespumante, un agente de nivelación, un agente opacificante, un agente ignífugo, un agente tixotrópico, un fijador, un agente espesante, un lubricante, un agente antiestático, un tensioactivo, un retardador de la reacción, un deshidratante, un antioxidante, un absorbente de ultravioleta, un inhibidor de la hidrólisis o un estabilizador ante la intemperie a una relación apropiada.

- 65 Por ejemplo, en el caso de combinar un agente de desmoldeo interno en el procedimiento de formación anteriormente mencionado, cuando se inyecta el material bruto mezclado (el componente de poliisocianato y el componente de compuesto de hidrógeno activo) en un molde, se inyecta preferiblemente un agente de desmoldeo

interno preferiblemente calentado junto con el material bruto mezclado en el molde a una relación de, por ejemplo, 0,01 a 10 partes en masa, o preferiblemente de 0,1 a 5 partes en masa, por 100 partes en masa de la cantidad total de componente de poliisocianato y componente de compuesto de hidrógeno activo.

- 5 Los ejemplos de agente de desmoldeo interno incluyen agente de desmoldeo basado en éster fosfórico, agente de desmoldeo basado en fosfato de alquilo y agente de desmoldeo basado en éster de ácido graso. Entre ellos, es preferible un agente de desmoldeo basado en éster fosfórico. La combinación de dicho agente de desmoldeo interno puede producir una resina de poliuretano capaz de facilitar el desmoldeo. La resina de poliuretano así producida en forma de una resina de poliuretano óptica tiene una excelente apariencia (transparencia) y excelentes dureza, propiedades térmicas, módulo de almacenamiento (módulo de almacenamiento a alta temperatura), índice de refracción y resistencia a impactos.

- 10 Por consiguiente, la resina de poliuretano (resina de poliuretano óptica) satisface un nivel práctico de características ópticas y tiene excelentes propiedades mecánicas tales como resistencia térmica y resistencia a impactos, de modo que la resina de poliuretano (resina de poliuretano óptica) puede usarse adecuadamente para lentes ópticas tales como lentes transparentes, lentes de gafas de sol y lentes polarizantes, y componentes ópticos tales como gafas protectoras, campanas, capas protectoras, componentes de seguridad en la automoción y componentes de iluminación.

- 20 A continuación, se explicará el caso de producir una película de cuero artificial, cuero sintético o similar como resina de poliuretano de la presente invención. En dicho caso, la resina de poliuretano de la presente invención se produce en forma de una resina de poliuretano acuosa (una dispersión acuosa de una resina de poliuretano) mediante reacción entre el componente de poliisocianato anteriormente mencionado y el componente de compuesto de hidrógeno activo anteriormente mencionado.

- 25 Como procedimiento de producción de la resina de poliuretano de la presente invención en forma de resina de poliuretano acuosa, se emplea el proceso de prepolimerización anteriormente mencionado (el proceso de prepolimerización empleado para producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de elastómero). Más específicamente, se produce una resina de poliuretano en forma de una resina de poliuretano acuosa de la siguiente manera. Por ejemplo, se dejan reaccionar en primer lugar el componente de isocianato y el componente de compuesto de hidrógeno activo anteriormente mencionados a una relación tal que la relación de equivalentes (NCO/grupo de hidrógeno activo) de grupo isocianato en el componente de isocianato a grupo de hidrógeno activo en el componente de compuesto de hidrógeno activo supere 1, de modo que se obtiene un prepolímero terminado con grupo isocianato.

- 35 En caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano acuosa, por ejemplo se usa solo 4-bis(isocianatometil)ciclohexanona que contiene de 81 a 93% en moles de isómero trans como componente de poliisocianato anteriormente mencionado. En el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano acuosa, el componente de compuesto de hidrógeno activo que puede usarse incluye, por ejemplo, los componentes de poliol anteriormente mencionados.

- 40 Como componente de compuesto de hidrógeno activo, son preferibles polioles de alto peso molecular, o son más preferibles poliesterpolioles, polieterpolioles y policarbonatopolioles. En el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano acuosa, el poliol de alto peso molecular tiene un valor de hidroxilo de, por ejemplo, 10 a 125 mg de KOH/g y un peso molecular medio numérico de, por ejemplo, 400 a 5000, preferiblemente de 1400 a 3000, o más preferiblemente de 1500 a 2500.

- 45 En el caso de producir la resina de poliuretano en forma de una resina de poliuretano acuosa, el componente de compuesto de hidrógeno activo contiene un compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo hidrófilo (al que se hace referencia de aquí en adelante como compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo hidrófilo). El compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo hidrófilo es un compuesto que tiene al menos un grupo hidrófilo y dos o más grupos de hidrógeno activo conjuntamente, y los ejemplos de grupo hidrófilo incluyen un grupo aniónico, un grupo catiónico y un grupo no iónico. Los ejemplos de grupo de hidrógeno activo incluyen un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo carboxilo y un grupo epóxido, que son grupos que reaccionan con un grupo isocianato. Más específicamente, los ejemplos de compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo hidrófilo incluyen compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo ácido carboxílico, compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo ácido sulfónico, compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo hidroxilo, ácido polibásico que contiene un grupo hidrófilo y compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo polioxiétileno.

- 50 Los ejemplos de compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo ácido carboxílico incluyen ácidos dihidroxicarboxílicos tales como ácido 2,2-dimetilolacético, ácido 2,2-dimetilol-láctico, ácido 2,2-dimetilolpropiónico (al que se hace referencia de aquí en adelante como DMPA), ácido 2,2-dimetilolbutanoico (al que se hace referencia de aquí en adelante como DMBA), ácido 2,2-dimetilolbutírico y ácido 2,2-dimetilolvalérico; y ácidos diaminocarboxílicos tales como lisina y arginina, o sales metálicas o sales de amonio de los mismos. Entre ellos, son preferibles ácido 2,2-dimetilolpropiónico (DMPA) y ácido 2,2-dimetilolbutanoico (DMBA).

- 65

Los ejemplos de compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo ácido sulfónico incluyen ácido dihidroxibutanossulfónico y ácido dihidroxipropanossulfónico, que se obtienen mediante reacción sintética entre un compuesto que contiene un grupo epóxido y un sulfito de ácido. Adicionalmente, los ejemplos de los mismos incluyen ácido *N,N*-bis(2-hidroxietil)-2-aminoetanosulfónico, ácido *N,N*-bis(2-hidroxietil)-2-aminobutanossulfónico, 5 ácido 1,3-fenilendiamino-4,6-disulfónico, ácido diaminobutanossulfónico, ácido diaminopropanossulfónico, ácido 3,6-diamino-2-toluenossulfónico, ácido 2,4-diamino-5-toluenossulfónico, ácido *N*-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico, ácido 2-aminoetanosulfónico, ácido *N*-(2-aminoetil)-2-aminobutanossulfónico o sales metálicas o sales de amonio de estos ácidos sulfónicos.

10 Los ejemplos de compuesto de hidrógeno que contiene un grupo hidroxilo incluyen *N*-(2-aminoetil)etanolamina. Los ejemplos de ácido polibásico que contiene un grupo hidrófilo incluyen ácidos polibásicos que contienen un ácido sulfónico, o más específicamente, ácido 5-sulfoisoftálico, ácido sulfotereftálico, ácido 4-sulfoftálico, ácido 5-(*p*-sulfofenoxi)isoftálico, ácido 5-(sulfopropoxi)isoftálico, ácido 4-sulfonaftaleno-2,7-dicarboxílico, ácido sulfopropilmalónico, ácido sulfosuccínico, ácido 2-sulfobenzoico, ácido 2,3-sulfobenzoico, ácido 5-sulfosalicílico y 15 ésteres alquílicos de esos ácidos carboxílicos, y adicionalmente sales metálicas y sales de amonio de esos ácidos sulfónicos. Entre ellos, son preferibles la sal de sodio del ácido 5-sulfoisoftálico y la sal de sodio de 5-sulfoisofталato de dimetilo.

El compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo polioxietileno es un compuesto que contiene un grupo 20 polioxietileno en su cadena principal o su cadena secundaria y que tiene dos o más grupos hidrógeno activos. Los ejemplos de compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo polioxietileno incluyen polietilenglicol (que tiene un peso molecular medio numérico de, por ejemplo, 200 a 6000, o preferiblemente de 300 a 3000) y un polioliol que contiene una cadena lateral de polioxietileno.

25 El polioliol que contiene una cadena lateral de polioxietileno es un compuesto que contiene un grupo polioxietileno en su cadena lateral y que tiene dos o más grupos hidrógeno activo, y puede sintetizarse de la siguiente manera. Específicamente, se realiza en primer lugar una reacción de formación de uretano mezclando el diisocianato anteriormente mencionado (que contiene 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, lo mismo se aplica a continuación) y un polioxietilenglicol taponado por un extremo (por ejemplo, alcoxiolenglicol cuyo extremo está taponado con un 30 grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, que tiene un peso molecular medio numérico de 200 a 6000, o preferiblemente de 300 a 3000) a una relación tal que la cantidad de grupo isocianato en el diisocianato supere la cantidad de grupo hidroxilo en el polioxietilenglicol terminado por un extremo y, si es necesario, se retira el diisocianato no reaccionado de la mezcla, obteniéndose así un monoisocianato que contiene una cadena de polioxietileno.

35 Posteriormente, se realiza una reacción de formación de urea mezclando el monoisocianato que contiene una cadena de polioxietileno y dialcanolamina (por ejemplo, dietanolamina) a una relación tal que la cantidad de grupo isocianato en el monoisocianato que contiene un grupo polioxietileno sea casi igual a la cantidad de grupo amino secundario en la dialcanolamina. Como diisocianato usado para obtener un polioliol que contiene una cadena lateral de 40 polioxietileno, son preferibles diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de hexametileno (HDI) y diisocianatos alicíclicos tales como 1,4- o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (H_6XDI), ciclohexilisocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilo (también conocido como diisocianato de isofofrona (IPDI)), bis(ciclohexilisocianato) de 4,4'-metileno ($H_{12}MDI$) y 2,6-bis(isocianatometil)norbornano (NBDI). Es más preferible el HDI.

45 Cuando se combina el compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo polioxietileno, el contenido del grupo polioxietileno en la resina de poliuretano (contenido de sólidos) está en el intervalo de, por ejemplo, 0,9 a 30% en masa, preferiblemente de 2 a 20% en masa, o más preferiblemente de 2 a 10% en masa. La concentración del grupo polioxietileno en la resina de poliuretano o el prepolímero terminado con grupo isocianato puede determinarse, por ejemplo, mediante el procedimiento de RMN o similar, usando una sustancia patrón interno.

50 Estos compuestos de hidrógeno activo que contienen un grupo hidrófilo pueden usarse solos o en combinación de dos o más clases. Entre ellos, son preferibles un compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo ácido carboxílico y un compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo de polioxietileno. Como componente de compuesto de hidrógeno activo, pueden combinarse el polioliol de bajo peso molecular, el componente de polioliol, el 55 componente de poliamina, monol y/o monoamina anteriormente mencionados a una relación apropiada.

El prepolímero terminado con grupo isocianato se obtiene, por ejemplo, dejando reaccionar el componente de poliisocianato anteriormente mencionado y el componente de compuesto de hidrógeno activo anteriormente mencionado (que contiene el compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo hidrófilo) mediante un 60 procedimiento de polimerización conocido tal como la polimerización en masa (polimerización en masa efectuada en el caso de producir una resina de poliuretano de la presente invención en forma de un elastómero) o polimerización en disolución (polimerización en disolución efectuada en el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de un elastómero).

65 Se preparan (mezclan) entonces cada uno de los componentes anteriormente mencionados de tal modo que la relación de equivalentes (NCO/grupo de hidrógeno activo) de grupo isocianato en el componente de poliisocianato a

grupo de hidrógeno activo en el componente de compuesto de hidrógeno activo (que contiene el compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo hidrófilo) esté en el intervalo de, por ejemplo, 1,1 a 2,5, preferiblemente de 1,2 a 2,3, o más preferiblemente, de 1,2 a 2,0. Cuando la relación de equivalentes de grupo isocianato está dentro de este intervalo, la resina de poliuretano puede tener una estabilidad de dispersión mejorada. Por consiguiente, el uso de esta resina de poliuretano puede proporcionar una película, cuero artificial y cuero sintético que tienen un excelente tacto.

Cuando se emplea la polimerización en masa, por ejemplo, agitando el componente de poliisocianato bajo corriente de nitrógeno, se añaden al mismo el polioliol de alto peso molecular y el compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo hidrófilo y se deja reaccionar la mezcla a una temperatura de reacción de 50 a 130°C, o preferiblemente de 50 a 80°C, durante aproximadamente 3 a 15 horas. Cuando se emplea la polimerización en disolución, se añaden al disolvente orgánico el polioliol de alto peso molecular y el compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo hidrófilo y se deja reaccionar la mezcla a una temperatura de reacción de 50 a 120°C, o preferiblemente de 50 a 80°C, durante aproximadamente 3 a 15 horas.

En la reacción de polimerización anteriormente mencionada, cuando el compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo hidrófilo está presente en una cadena molecular del polioliol de alto peso molecular, se dejan reaccionar el polioliol de alto peso molecular y el componente de poliisocianato anteriormente mencionado, de modo que pueda obtenerse un prepolímero terminado con grupo isocianato. Por ejemplo, en la síntesis del poliesterpolioliol anteriormente mencionado, la combinación del compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo hidrófilo anteriormente mencionado en forma de polioliol de bajo peso molecular permite que el compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo hidrófilo esté presente en una cadena molecular del polioliol de alto peso molecular.

Como alternativa, por ejemplo, en la síntesis del poliesterpolioliol anteriormente mencionado, la combinación del ácido polibásico que contiene un grupo hidrófilo en forma de un ácido polibásico permite también que el compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo hidrófilo esté presente en una cadena molecular del polioliol de alto peso molecular. Como alternativa adicional, por ejemplo, en la síntesis de poliesterpolioliol, polieterpolioliol, policarbonatopolioliol y epoxipolioliol obtenidos mediante polimerización por apertura de anillo, la combinación del compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo hidrófilo anteriormente mencionado en forma de un iniciador o un componente de copolimerización permite también que el compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo hidrófilo esté presente en una cadena molecular del polioliol de alto peso molecular.

Como otra alternativa adicional, por ejemplo, una reacción entre el compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo hidrófilo y el polioliol de alto peso molecular tal como un polieterpolioliol (preferiblemente, politetrametileneterglicol) permite también que el compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo hidrófilo esté presente en una cadena molecular del polioliol de alto peso molecular. Cuando está presente un grupo aniónico o un grupo catiónico como grupo hidrófilo en el prepolímero terminado con grupo isocianato así obtenido, se añade preferiblemente un agente neutralizante al mismo para formar una sal del grupo aniónico o el grupo catiónico.

Cuando, por ejemplo, está presente un grupo aniónico, los ejemplos de agente neutralizante incluyen bases convencionales tales como bases orgánicas [por ejemplo, aminas terciarias (trialquil C1-4-aminas tales como trimetilamina y trietilamina; alcanolaminas tales como dimetiletanolamina, metildietanolamina, trietanolamina y triisopropanolamina y aminas heterocíclicas tales como morfolina)], y bases inorgánicas [amoníaco, hidróxido de metal alcalino (tal como hidróxido de litio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio), hidróxido de metal alcalinotérreo (tal como hidróxido de magnesio e hidróxido de calcio) y carbonato de metal alcalino (tal como carbonato de sodio y carbonato de potasio)]. Estas bases pueden usarse solas o en combinación de dos o más clases.

El agente neutralizante se añade a una relación de, por ejemplo, 0,4 a 1,2 equivalentes, o preferiblemente de 0,6 a 1 equivalentes, por 1 equivalente de grupo aniónico. El prepolímero terminado con grupo isocianato así obtenido es un prepolímero de poliuretano que tiene dos o más grupos isocianato libres en el extremo de la molécula, y el contenido del grupo isocianato (contenido de grupo isocianato) está en el intervalo de, por ejemplo, 0,3 a 10% en masa, preferiblemente de 0,5 a 6% en masa o, más preferiblemente, de 1,0 a 5,0% en masa. Es una funcionalidad media del grupo isocianato, por ejemplo, de 1,5 a 3,0, o preferiblemente de 1,9 a 2,5, y es un peso molecular medio numérico (peso molecular medio numérico determinado por GPC usando una curva de calibración de poliestireno patrón) del grupo isocianato, por ejemplo, de 1000 a 30000, o preferiblemente de 1500 a 20000. Adicionalmente, la concentración de grupo hidrófilo del prepolímero terminado con grupo isocianato es, por ejemplo, de 0,1 a 1,0 mmol/g, preferiblemente de 0,2 a 0,7 mmol/g, o más preferiblemente de 0,2 a 0,6 mmol/g.

Para producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano acuosa, se dejan reaccionar posteriormente el prepolímero terminado con grupo isocianato obtenido anteriormente y un extensor de cadena en agua para dispersarlos. Esto puede producir una resina de poliuretano que tiene un prepolímero terminado con grupo isocianato de cadena extendida por el extensor de cadena en forma de resina de poliuretano acuosa. Los ejemplos de extensor de cadena incluyen polioliol de bajo peso molecular tales como los alcoholes dihidroxílicos anteriormente mencionados y los alcoholes trihidroxílicos anteriormente mencionados y componentes de poliamina tales como las poliaminas alicíclicas anteriormente mencionadas y las poliaminas

alifáticas anteriormente mencionadas.

Adicionalmente, ejemplos adicionales del extensor de cadena incluyen compuestos de hidrógeno activo que contienen un grupo alcoxisililo. El compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo alcoxisililo es un compuesto que tiene tanto un grupo alcoxisililo como un grupo de hidrógeno activo. En el grupo alcoxisililo, los ejemplos de grupo alcóxido que se une a un átomo de Si incluyen grupos alcóxido de 1 a 4 átomos de carbono tales como un grupo metóxido, un grupo etóxido, un grupo propóxido, un grupo butóxido, un grupo isopropóxido y un grupo isobutoóxido. Entre ellos, son preferibles un grupo metóxido y un grupo etóxido. El número de grupos alcóxido anteriores unidos al átomo de Si es habitualmente de 1 a 3, o preferiblemente de 1 a 2.

10

Los ejemplos de grupo de hidrógeno activo incluyen un grupo hidróxido, un grupo mercapto y un grupo amino. Entre ellos, es preferible un grupo amino. Más específicamente, los ejemplos de componente de compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo alcoxisililo incluyen *N*-β(aminoetil)-γ-aminopropilmetilodimetoxisilano, *N*-β(aminoetil)-γ-aminopropiltrimetoxisilano, γ-(2-aminoetil)aminopropiltrimetoxisilano, γ-(2-aminoetil)aminopropildimetoxisilano, γ-(2-aminoetil)aminopropildietoxisilano, γ-aminopropiltrimetoxisilano, γ-aminopropiltrimetoxisilano, γ-aminopropildimetoxisilano, γ-aminopropildietoxisilano y *N,N*-bis[(α-(trimetoxisilil)propil)]etilendiamina.

15

Los equivalentes de grupo de hidrógeno activo presente en el extensor de cadena son preferiblemente de 250 a 800 mg de KOH/g, o más preferiblemente de 350 a 600 mg de KOH/g. Cuando los equivalentes del grupo de hidrógeno activo están dentro de este intervalo, puede obtenerse una resina de poliuretano (resina de poliuretano acuosa) que tiene una excelente durabilidad. Estos extensores de cadena pueden usarse solos o en combinación de dos o más clases.

20

Para la producción de la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano acuosa, se dejan reaccionar el prepolímero terminado con grupo isocianato obtenido anteriormente y el extensor de cadena en agua para dispersarlos. Esto puede producir una resina de poliuretano que tiene un prepolímero terminado con grupo isocianato de cadena extendida por el extensor de cadena en forma de dispersión acuosa (una dispersión acuosa de resina de poliuretano).

25

Se deja reaccionar el prepolímero terminado con grupo isocianato con el extensor de cadena en agua de la siguiente manera. Por ejemplo, se añade en primer lugar el prepolímero terminado con grupo isocianato a agua para dispersar el prepolímero terminado con grupo isocianato. Posteriormente, se añade al mismo el extensor de cadena para extender la cadena del prepolímero terminado con grupo isocianato. Se dispersa el prepolímero terminado con grupo isocianato añadiendo gradualmente el prepolímero terminado con grupo isocianato al agua con agitación. Se añade el agua a una relación de preferiblemente 60 a 1000 partes en masa por 100 partes en masa del prepolímero terminado con grupo isocianato.

30

Se añade entonces el extensor de cadena al prepolímero terminado con grupo isocianato así dispersado en agua con agitación, de tal modo que la relación de equivalentes (grupo de hidrógeno activo/NCO) de grupo de hidrógeno activo en el extensor de cadena a grupo isocianato en el prepolímero terminado con grupo isocianato esté en el intervalo de, por ejemplo, 0,5 a 1,1, o preferiblemente de 0,7 a 1. En el caso de usar un componente de poliamina (diamina) como extensor de cadena, el grupo amino del mismo tiene alta reactividad con el grupo isocianato del prepolímero terminado con grupo isocianato y el enlace urea formado por la reacción tiene una fuerza cohesiva intermolecular extremadamente alta, de modo que es necesario minimizar la reacción localizada entre el extensor de cadena y el monómero de isocianato. Por lo tanto, se combina preferiblemente el extensor de cadena en forma de disolución acuosa. La concentración de diamina en la disolución acuosa es preferiblemente de al menos 20% en masa, o más preferiblemente de al menos 50% en masa. El extensor de cadena se añade preferiblemente a una temperatura de 40°C o menos, y después de terminada la adición, se agita adicionalmente la mezcla para completar la reacción a temperatura ambiente, por ejemplo.

40

Cuando el prepolímero terminado con grupo isocianato se obtiene mediante polimerización en disolución, después de terminada la reacción del prepolímero terminado con grupo isocianato, se retira el disolvente orgánico, por ejemplo, calentando el disolvente orgánico a una temperatura apropiada a presión reducida. Cuando no se usa el compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo hidrófilo como componente de compuesto de hidrógeno activo, es decir, cuando la resina de poliuretano no se emulsiona internamente durante la producción de la misma en forma de resina de poliuretano, se efectúa, por ejemplo, una emulsificación externa (emulsificación por inversión de fase o emulsificación forzada) usando un emulsionante externo, por ejemplo, un tensioactivo no iónico tal como polioxietilenoalquiléter, o un tensioactivo aniónico tal como polioxietilenoalquiletersulfato de sodio, con lo que puede obtenerse una resina de poliuretano acuosa de tipo emulsificación externa (una dispersión acuosa de resina de poliuretano).

50

La resina de poliuretano acuosa (la dispersión acuosa de resina de poliuretano) así obtenida se prepara de forma que tenga un contenido de sólidos de, por ejemplo, 20 a 50% en masa. La resina de poliuretano tiene un peso molecular medio numérico (peso molecular medio numérico determinado por GPC usando una curva de calibración de poliestireno patrón) de, por ejemplo, 3000 a 100000, o preferiblemente de 5000 a 80000. En cuanto a la resina de poliuretano acuosa (contenido de sólidos), la relación de carga de grupo uretano a grupo urea está en el intervalo

60

65

de, por ejemplo, preferiblemente 0,05 a 1,2, o más preferiblemente de 0,1 a 0,8.

También, cuando la resina de poliuretano de la presente invención se produce en forma de una resina de poliuretano acuosa, adicionalmente pueden combinarse opcionalmente aditivos conocidos tales como un plastificante, un agente antibloqueante, un estabilizador termorresistente, un estabilizador fotorresistente, un antioxidante, un agente de desmoldeo y un catalizador; o adicionalmente un pigmento, un tinte, un lubricante, una carga y un inhibidor de la hidrólisis a una relación apropiada. Cuando la resina de poliuretano de la presente invención producida en forma de resina de poliuretano acuosa se conforma en una película, puede obtenerse una película con excelente resistencia química, propiedades térmicas, resistencia a la rotura por tracción, alargamiento de rotura y desarrollo de resistencia, y adicionalmente que tiene una excelente estabilidad de dispersión, resistencia a disolventes y tacto.

Por lo tanto, la película puede usarse adecuadamente para cuero artificial o sintético aprovechando las propiedades anteriormente mencionadas. La película puede conformarse aplicando la resina de poliuretano acuosa sobre un sustrato mediante un recubrimiento conocido tal como recubrimiento de fotograbado, recubrimiento inverso, recubrimiento por rodillo, recubrimiento por barra, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por chorro de aire e inmersión, y después de ello, calentando el sustrato recubierto para secar.

Cuando se usa en la producción de cuero artificial y sintético, la resina de poliuretano de la presente invención puede usarse, por ejemplo, como material para un proceso en húmedo o un proceso en seco. La resina de poliuretano acuosa no está limitada a la película y al cuero artificial y sintético como se menciona anteriormente, y puede usarse para diversas aplicaciones tales como automoción, electrónica, ropas, materiales médicos, materiales de construcción, pinturas y adhesivos.

A continuación, se explicará el caso de producir polvos de rotomoldeo como resina de poliuretano de la presente invención. En dicho caso, la resina de poliuretano de la presente invención se produce en forma de una resina de poliuretano granular mediante reacción entre el componente de poliisocianato anteriormente mencionado y el componente de compuesto de hidrógeno activo anteriormente mencionado. En el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano granular, por ejemplo, se usa solo 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano que contiene de 81 a 93% en moles de isómero trans como componente de poliisocianato anteriormente mencionado.

En el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano granular, el componente de compuesto de hidrógeno activo que puede usarse incluye, por ejemplo, los componentes de poliol anteriormente mencionados. Como componente de compuesto de hidrógeno activo, son preferibles polioles de alto peso molecular, o son más preferibles poliesterpolioles. Adicionalmente, en el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano granular, el componente de compuesto de hidrógeno activo contiene un extensor de cadena.

Los ejemplos de extensor de cadena incluyen los mismos extensores de cadena que aquellos usados cuando se produce la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano acuosa, y los ejemplos específicos de los mismos incluyen polioles de bajo peso molecular tales como los alcoholes dihidroxílicos anteriormente mencionados y los alcoholes trihidroxílicos anteriormente mencionados, y componentes de poliamina tales como las diaminas alicíclicas anteriormente mencionadas y las diaminas alifáticas anteriormente mencionadas. Como extensor de cadena, son preferibles alcoholes dihidroxílicos o son más preferibles etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y 1,6-hexametilenglicol.

Como componente de compuesto de hidrógeno activo, si es necesario, pueden usarse adicionalmente en combinación el poliol de bajo peso molecular, componente de poliol, componente de poliamina, monol y/o monoamina anteriormente mencionados. Para la reacción entre el componente de poliisocianato y el componente de compuesto de hidrógeno activo, puede aplicarse un procedimiento de formación de poliuretano conocido tal como el proceso en una operación anteriormente mencionado (proceso en una operación empleado para producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de elastómero) o el proceso de prepolimerización anteriormente mencionado (proceso de prepolimerización empleado para producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de un elastómero). Preferiblemente, se dejan reaccionar el componente de poliisocianato y el componente de compuesto de hidrógeno activo según el proceso de prepolimerización.

Cuando se emplea el proceso de una operación, se dejan reaccionar los componentes anteriormente mencionados combinando simultáneamente el componente de poliisocianato anteriormente mencionado y el componente de compuesto de hidrógeno activo anteriormente mencionado a una relación tal que la relación de equivalentes (NCO/grupo de hidrógeno activo) de grupo isocianato en el componente de poliisocianato a grupo de hidrógeno activo en el componente de compuesto de hidrógeno activo esté en el intervalo de, por ejemplo, 0,8 a 1,1, o preferiblemente de 0,9 a 1,05. Esta reacción se continúa, por ejemplo, en atmósfera de nitrógeno a una temperatura de reacción de 40 a 260°C, o preferiblemente de 80 a 220°C, durante un tiempo de reacción de 0,5 a 10 horas, o preferiblemente de 2 a 8 horas.

En la reacción, si es necesario, pueden añadirse el catalizador de uretanización anteriormente mencionado

(catalizador de uretanización usado en el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de un elastómero) o el disolvente orgánico anteriormente mencionado (disolvente orgánico usado en el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de un elastómero). El catalizador de uretanización se añade en una cantidad de, por ejemplo, 0,001 a 5 partes en masa, o preferiblemente de 0,01 a 3 partes en masa, por 100 partes en masa del polioliol de alto peso molecular.

Se tritura entonces, en el proceso en una operación, la resina de poliuretano así obtenida, si es necesario, mediante un procedimiento conocido y, después de ello, se efectúa un procedimiento de criotrituración para producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de polvo. Cuando se emplea el proceso de prepolimerización, en primer lugar se dejan reaccionar el componente de compuesto de hidrógeno activo excepto los extensores de cadena (por ejemplo, polioliol de alto peso molecular y polioliol de bajo peso molecular, componente de polioliol, componente de poliamina, monol y monoamina, que se combinan si es necesario) y el componente de poliisocianato anteriormente mencionado, combinándolos a una relación tal que la relación de equivalentes (NCO/grupo de hidrógeno activo) de grupo isocianato en el componente de poliisocianato anteriormente mencionado a grupo de hidrógeno activo en el componente de compuesto de hidrógeno activo excepto extensores de cadena sea, por ejemplo, de 1,1 a 4, o preferiblemente de 1,4 a 2,5, de modo que se obtiene un prepolímero terminado con grupo isocianato.

Cuando la relación de equivalentes anterior es menor de 1,1, la resina de poliuretano tiene un peso molecular excesivamente alto, lo que puede perjudicar la moldeabilidad. Por otro lado, cuando supera 4, el artículo moldeado por rotomoldeo puede volverse duro, lo que puede dañar la textura. Esta reacción se continúa, por ejemplo, bajo atmósfera de nitrógeno a una temperatura de reacción de 40 a 180°C, o preferiblemente de 60 a 140°C, durante un tiempo de reacción de 0,5 a 10 horas, o preferiblemente de 2 a 8 horas, y en el sistema de reacción se termina la reacción en el momento en que se obtiene el contenido de grupo isocianato deseado (por ejemplo, de 1 a 12% en masa). En la reacción, si es necesario, pueden añadirse también el catalizador de uretanización anteriormente mencionado (catalizador de uretanización usado en el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de elastómero) o el disolvente orgánico anteriormente mencionado (disolvente orgánico usado en el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de elastómero).

Posteriormente, se combinan el prepolímero terminado en grupo isocianato así obtenido y el extensor de cadena a una relación tal que la relación de equivalentes (grupo de hidrógeno activo/NCO) de grupo de hidrógeno activo en el extensor de cadena a grupo isocianato en el prepolímero terminado con grupo isocianato esté en el intervalo de, por ejemplo, 0,8 a 1,1 o, preferiblemente, de 0,9 a 1,05, y se somete la mezcla combinada a una reacción de extensión de cadena mediante la que se produce una resina de poliuretano. En la reacción de extensión de cadena, por ejemplo, se dispersa el prepolímero terminado con grupo isocianato en un medio de dispersión no acuoso o un medio de dispersión acuoso para preparar una dispersión del prepolímero terminado con grupo isocianato, y se añade un extensor de cadena de una vez o en porciones a la dispersión.

Los ejemplos de medio de dispersión no acuoso incluyen los disolventes orgánicos anteriormente mencionados, y los ejemplos de dispersión acuosa incluyen agua o disoluciones mixtas de agua y alcoholes (por ejemplo, metanol, etanol, etc.). La cantidad combinativa de medio de dispersión no acuoso o medio de dispersión acuoso está en el intervalo de, por ejemplo, 10 a 200 partes en masa, o preferiblemente de 20 a 150 partes en masa, por 100 partes en masa del prepolímero terminado con grupo isocianato.

Cuando el prepolímero terminado con grupo isocianato se dispersa en el medio de dispersión acuoso, por ejemplo, el compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo hidrófilo anteriormente mencionado (compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo hidrófilo usado en el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano acuosa), está presente en el componente de compuesto de hidrógeno activo en la preparación del prepolímero terminado con grupo isocianato, con lo que el prepolímero terminado con grupo isocianato puede emulsionarse internamente.

Como alternativa, cuando el prepolímero terminado con grupo isocianato se dispersa en el medio de dispersión acuoso, se añade el mismo emulsionante externo que el emulsionante externo anteriormente mencionado (emulsionante externo usado en el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano acuosa) al medio de dispersión acuoso y/o prepolímero terminado con grupo isocianato, con lo que el prepolímero terminado con grupo isocianato puede emulsionarse externamente también.

Adicionalmente, puede añadirse un estabilizador de la dispersión a la dispersión para evitar la sedimentación de la fase dispersada. Los ejemplos de estabilizador de la dispersión incluyen agentes dispersantes descritos en la publicación de patente japonesa no examinada nº 2004-169011, tales como una resina obtenida mediante condensación por deshidratación de anhídrido alqueniilsuccínico y un polioliol o un poliesterpolioliol; una resina alquídica obtenida mediante condensación por deshidratación de una parte de los grupos OH restantes del poliéster, que se obtiene mediante condensación por deshidratación de ácido dicarboxílico y pentaeritritol, con ácidos grasos; una resina obtenida injertando un monómero etilénicamente insaturado en un polioliol obtenido mediante condensación por deshidratación de un ácido dicarboxílico que contiene un enlace insaturado y un polioliol o poliesterpolioliol, y enmascarando después de ello un grupo OH y una resina obtenida enmascarando un grupo OH de un polioliol

obtenido por condensación por deshidratación de un ácido dicarboxílico que contiene un enlace insaturado y un poliol o un poliesterpoliol, e injertando después de ello un monómero etilénicamente insaturado.

La cantidad combinativa del emulsionante externo o el estabilizador de la dispersión está en el intervalo de, por ejemplo, 0,05 a 5 partes en masa, preferiblemente de 0,1 a 3 partes en masa, o más preferiblemente de 0,15 a 1,5 partes en masa, por 100 partes en masa del prepolímero terminado con grupo isocianato. La reacción de extensión de cadena se realiza, por ejemplo, a una temperatura de reacción de 10 a 100°C, o preferiblemente de 20 a 90°C, durante un tiempo de reacción de 0,5 a 8 horas, o preferiblemente de 2 a 6 horas. En la reacción, si es necesario, puede añadirse el catalizador de uretanización conocido anteriormente mencionado.

Por tanto, la resina de poliuretano puede obtenerse en forma de una dispersión. En la reacción de extensión de cadena, sin dispersar el prepolímero terminado con grupo isocianato en medio de dispersión no acuoso o medio de dispersión acuoso, pueden dejarse reaccionar directamente entre sí el prepolímero terminado con grupo isocianato y el extensor de cadena. En cuanto a la resina de poliuretano de la presente invención, cuando se prepara la dispersión a partir de un medio de dispersión no acuoso, se separan los sólidos, por ejemplo, por medios de separación tales como filtración para obtener una resina de poliuretano en forma de polvo. Por otro lado, cuando se prepara la dispersión a partir de un medio de dispersión acuoso, se separan los sólidos, por ejemplo, mediante secado por pulverización para obtener una resina de poliuretano en forma de polvo. Adicionalmente, cuando se dejan reaccionar directamente entre sí el prepolímero terminado con grupo isocianato y el extensor de cadena sin dispersar en medio de dispersión no acuoso o medio de dispersión acuoso, se obtiene una resina de poliuretano en forma de polvo, por ejemplo mediante el procedimiento de criotrituración.

También, cuando la resina de poliuretano de la presente invención se produce en forma de resina de poliuretano granular, adicionalmente pueden combinarse opcionalmente aditivos conocidos tales como un plastificante, un agente antibloqueantes, un estabilizador termorresistente, un estabilizador fotorresistente, un antioxidante y un agente de desmoldeo; adicionalmente un antioxidante, un pigmento, un tinte, un lubricante, una carga y un inhibidor de la hidrólisis, o adicionalmente, un monómero reticulable térmicamente y un inhibidor de la polimerización a una relación apropiada. Estos aditivos pueden añadirse durante la síntesis de cada componente o pueden añadirse durante el mezclado y disolución de cada componente, y adicionalmente pueden añadirse también después de la síntesis.

Según la resina de poliuretano de la presente invención así obtenida en forma de polvo (resina de poliuretano granular), puede moldearse por rotomoldeo un artículo rotomoldeado con excelente desmoldeo después del moldeo, resistencia a la tracción y propiedades térmicas durante el rotomoldeo, y que tiene adicionalmente una excelente textura (tacto) y diseño con alta eficacia de producción. Por lo tanto, el artículo rotomoldeado de la presente invención tiene excelente resistencia a la tracción y propiedades térmicas y adicionalmente tiene una excelente textura (tacto) y diseño.

Por consiguiente, la resina de poliuretano de la presente invención obtenida en forma de resina de poliuretano granular y un artículo moldeado a partir de ella son útiles en diversos campos que implican el rotomoldeo, por ejemplo, mobiliario tales como sofás y ropa de cama, juguetes, artículos deportivos y aglutinantes de tóner, y son particularmente útiles en artículos decorativos del interior de automóviles. La resina de poliuretano (resina de poliuretano granular) de la presente invención es útil en campos distintos de aquellos implicados en el rotomoldeo, por ejemplo, aglutinantes de tóner.

A continuación, se explicará el caso de producir un artículo moldeado elástico (Spandex) como resina de poliuretano de la presente invención. En dicho caso, la resina de poliuretano de la presente invención se produce en forma de una resina de poliuretano para moldeo elástico mediante reacción entre el componente de poliisocianato anteriormente mencionado y el componente de compuesto de hidrógeno activo anteriormente mencionado.

En el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano para moldeo elástico, por ejemplo, se usa solo 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano que contiene de 81 a 93% en moles de isómero trans como componente de poliisocianato anteriormente mencionado. En el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano para moldeo elástico, el componente de compuesto de hidrógeno activo que puede usarse incluye, por ejemplo, los componentes de poliol anteriormente mencionados.

Como componente de compuesto de hidrógeno activo, son preferibles polioles de alto peso molecular, o son más preferibles poliesterpolioles y polieterpolioles. Adicionalmente, en el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano granular, el componente de compuesto de hidrógeno activo contiene un extensor de cadena. Los ejemplos de extensor de cadena incluyen los mismos extensores de cadena que aquellos usados cuando se produce la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano acuosa, y los ejemplos específicos de los mismos incluyen polioles de bajo peso molecular tales como los alcoholes dihidroxílicos anteriormente mencionados y los alcoholes trihidroxílicos anteriormente mencionados y componentes de poliamina tales como las diaminas alicíclicas anteriormente mencionadas y las diaminas alifáticas anteriormente mencionadas. Entre ellos, es preferible un componente de poliamina, o es más

preferible una diamina alifática.

Como extensor de cadena usado en el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano para moldeo elástico, puede usarse la monoamina anteriormente mencionada.

5 Adicionalmente, a condición de no perjudicar la moldeabilidad ni extensibilidad de la resina de poliuretano, puede usarse también un compuesto de amina tal como bis-(4-amino-3-clorofenil)metano, dietiltoluenodiamina, dimetiltoluenodiamina, bis(4-aminobenzoato) de trimetileno o 4,4'-diamino-3,3-dietil-5,5-dimetildifenilmetano.

Estos extensores de cadena pueden usarse solos o en combinación de dos o más clases. En particular, la resina de poliuretano de la presente invención puede ajustarse a un peso molecular deseado usando un componente de poliamina y una monoamina en combinación. Entre ellas, son preferibles como componente de poliamina etilendiamina, hidrazina (incluyendo hidratos de la misma), 1,2-diaminopropano, 1,4-bis(aminometil)ciclohexano y 1,4-ciclohexanodiamina, y como monoamina son preferibles di-n-butilamina y dietilamina. Es más preferible un uso combinado de dietilamina y etilendiamina (por ejemplo, dietilamina (DEA) y etilendiamina (EDA) a una relación molar 15 (DEA/EDA) de 0,5/99,5 a 20/80).

Cuando la extensión de cadena se efectúa usando estos extensores de cadena, puede estar presente un grupo urea (-NH₂-CO-NH₂-) en un segmento duro (un segmento obtenido mediante reacción entre el componente de poliisocianato y el extensor de cadena) presente en la resina de poliuretano. Por lo tanto, puede obtenerse una 20 resina de poliuretano que tiene unas excelentes elasticidad y extensibilidad. Como componente de compuesto de hidrógeno activo, si es necesario, pueden usarse adicionalmente en combinación, por ejemplo, el polioliol de bajo peso molecular, componente de polioliol, componente de poliamina, monol y/o monoamina anteriormente mencionados.

Para la reacción entre el componente de poliisocianato y el componente de compuesto de hidrógeno activo, puede aplicarse un procedimiento de formación de poliuretano conocido tal como el proceso de una operación anteriormente mencionado (proceso de una operación empleado para producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de elastómero) o el procedimiento de prepolimerización anteriormente mencionado (procedimiento de prepolimerización empleado para producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de elastómero). 30

Cuando se emplea el proceso de una operación, se dejan reaccionar los componentes anteriormente mencionados combinando simultáneamente el componente de poliisocianato anteriormente mencionado y el componente de compuesto de hidrógeno activo anteriormente mencionado a una relación tal que la relación de equivalentes (NCO/grupo de hidrógeno activo) de grupo isocianato en el componente de poliisocianato a grupo de hidrógeno 35 activo en el componente de compuesto de hidrógeno activo esté en el intervalo de, por ejemplo, 0,9 a 1,1, o preferiblemente de 0,98 a 1,05.

Esta reacción puede realizarse de la misma manera que la polimerización en masa (polimerización en masa efectuada en el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de elastómero) o 40 polimerización en disolución (polimerización en disolución efectuada en el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de un elastómero). Cuando se emplea la polimerización en masa, por ejemplo, se dejan reaccionar los componentes anteriormente mencionados bajo atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 100 a 250°C, o preferiblemente de 130 a 220°C, durante 0,5 a 12 horas, o preferiblemente durante 1 a 10 horas.

45 Cuando se emplea la polimerización en disolución, por ejemplo, se dejan reaccionar los componentes anteriormente mencionados bajo atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 30 a 100°C, o preferiblemente de 40 a 90°C, durante 2 a 10 horas, o preferiblemente durante 3 a 8 horas. Cuando se emplea el proceso de prepolimerización, se dejan reaccionar en primer lugar el componente de compuesto de hidrógeno activo excepto extensores de cadena (por ejemplo, polioliol de alto peso molecular y polioliol de bajo peso molecular, componente de polioliol, componente de poliamina, monol y monoamina, que se combinan si es necesario) y el componente de poliisocianato anteriormente 50 mencionado combinándolos a una relación tal que la relación de equivalentes (NCO/grupo de hidrógeno activo) de grupo isocianato en el componente de poliisocianato anteriormente mencionado a grupo de hidrógeno activo en el componente de compuesto de hidrógeno activo excepto extensores de cadena sea, por ejemplo, de 1,1 a 3, preferiblemente de 1,3 a 2,5, o más preferiblemente de 1,3 a 3, de modo que se obtiene un prepolímero terminado 55 con grupo isocianato.

Esta reacción se continúa, por ejemplo, bajo atmósfera de nitrógeno a una temperatura de reacción de 40 a 130°C, o preferiblemente de 50 a 120°C, durante un tiempo de reacción de 1 a 10 horas, o preferiblemente de 2 a 6 horas. En la reacción, si es necesario, puede añadirse también el catalizador de uretanización anteriormente mencionado 60 (catalizador de uretanización en el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de elastómero) o un disolvente orgánico. Posteriormente, se combinan el prepolímero terminado con grupo isocianato así obtenido y el extensor de cadena a una relación tal que la relación de equivalentes (NCO/grupo de hidrógeno activo) de grupo isocianato en el prepolímero terminado con grupo isocianato a grupo de hidrógeno activo en el extensor de cadena esté en el intervalo de, por ejemplo, 0,9 a 1,1, o preferiblemente de 0,98 a 1,05, y se somete la 65 mezcla combinada a una reacción de extensión de cadena, con lo que se produce una resina de poliuretano.

En la reacción de extensión de cadena, por ejemplo, se dejan reaccionar el prepolímero terminado con grupo isocianato y el extensor de cadena disolviéndolos en un disolvente orgánico. Así, la resina de poliuretano en que se extiende la cadena del prepolímero terminado con grupo isocianato por el extensor de cadena puede obtenerse en forma de una disolución. Los ejemplos de disolvente orgánico incluyen aquellos mencionados anteriormente, y entre ellos, es preferible la *N,N*-dimetilacetamida.

Se dejan reaccionar el prepolímero terminado con grupo isocianato y el extensor de cadena en el disolvente orgánico de la siguiente manera. Por ejemplo, se añade en primer lugar un disolvente al prepolímero terminado con grupo isocianato, y se disuelve el prepolímero terminado con grupo isocianato para preparar una disolución de prepolímero. Posteriormente, se añade el extensor de cadena a esta disolución de prepolímero para extender la cadena del prepolímero terminado con grupo isocianato. Se disuelve el prepolímero terminado con grupo isocianato en el disolvente, por ejemplo, añadiendo gradualmente un disolvente orgánico al prepolímero terminado con grupo isocianato con agitación. Se añade el disolvente orgánico para que esté en una cantidad de preferiblemente 180 a 900 partes en masa por 100 partes en masa del prepolímero terminado con grupo isocianato. Más específicamente, se añade el disolvente orgánico de modo que la concentración de prepolímero terminado con grupo isocianato esté en el intervalo de, por ejemplo, 10 a 35% en masa

Durante la disolución, la temperatura del prepolímero terminado con grupo isocianato se reduce preliminarmente a, por ejemplo, 50°C o menos, o preferiblemente a 40°C o menos. Posteriormente, se añade el extensor de cadena a la disolución de prepolímero para tener la proporción anteriormente mencionada. Cuando se usa un componente de poliamina como extensor de cadena, el componente de poliamina se añade a una temperatura de preferiblemente 20°C o menos, y después de la terminación de la adición, se agita adicionalmente la mezcla para completar la reacción a una temperatura de, por ejemplo, 25 a 80°C. Por otro lado, cuando se usa un polioli de bajo peso molecular como extensor de cadena, se añade gota a gota el extensor de cadena a una temperatura de preferiblemente 40 a 90°C, y se completa la reacción dentro de este intervalo de temperatura. El extensor de cadena puede añadirse también en forma de una disolución de extensor de cadena en el disolvente.

La resina de poliuretano así obtenida tiene un peso molecular medio numérico (peso molecular medio numérico determinado por GPC usando una curva de calibración de poliestireno patrón) de, por ejemplo, 60000 a 300000, o preferiblemente de 90000 a 250000. Cuando se produce la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano para moldeo elástico, está preferiblemente presente un compuesto que contiene un grupo sulfonamida que tiene un grupo sulfonamida según los fines y aplicaciones.

La presencia del compuesto que contiene un grupo sulfonamida permite que la resina de poliuretano de la presente invención producida en forma de resina de poliuretano para moldeo elástico tenga una estabilidad térmica mejorada. Por lo tanto, cuando se usa la resina de poliuretano para moldeo elástico para artículos moldeados elásticos sometidos a tratamiento térmico (por ejemplo, tratamiento de secado), por ejemplo, fibras elásticas tales como ropas y calcetines, la presencia del compuesto que contiene un grupo sulfonamida en la resina de poliuretano para moldeo elástico puede producir fibras elásticas, láminas o similares que tienen una excelente estabilidad térmica.

Los ejemplos de compuesto que contiene un grupo sulfonamida incluyen sulfonamidas alifáticas tales como metanosulfonamida, *N,N*-dimetilmetanosulfonamida, *N,N*-dimetiletanosulfonamida, *N,N*-dietilmetanosulfonamida, *N*-metoximetanosulfonamida, *N*-dodecilmétanosulfonamida, *N*-ciclohexil-1-butanosulfonamida y 2-aminoetanosulfonamida; y sulfonamidas aromáticas tales como bencenosulfonamida, dimetilbencenosulfonamida, sulfanilamida, *o*-toluenosulfonamida y *para*-toluenosulfonamida y mezclas de las mismas, hidroxinaftalenosulfonamida, naftaleno-1-sulfonamida, naftaleno-2-sulfonamida, *m*-nitrobencenosulfonamida y *p*-clorobencenosulfonamida.

Estos compuestos que contienen un grupo sulfonamida pueden usarse solos o en combinación de dos o más clases. Entre ellos, son preferibles las sulfonamidas aromáticas, o son más preferibles *o*-toluenosulfonamida, *p*-toluenosulfonamida y mezclas de las mismas. En el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano para moldeo elástico, cuando la resina de poliuretano de la presente invención contiene un compuesto que contiene un grupo sulfonamida, el contenido del compuesto que contiene un grupo sulfonamida en la resina de poliuretano está en el intervalo de, por ejemplo, preferiblemente 1 a 10000 ppm, más preferiblemente de 10 a 8000 ppm, y aún más preferiblemente de 100 a 3000 ppm en masa.

Para que la resina de poliuretano contenga el compuesto que contiene el grupo sulfonamida, por ejemplo, puede combinarse el compuesto que contiene un grupo sulfonamida con el componente de poliisocianato o el componente de compuesto de hidrógeno activo, o añadirse a la disolución de prepolímero, aunque sin limitación. También, cuando la resina de poliuretano de la presente invención se produce en forma de resina de poliuretano para moldeo elástico, adicionalmente pueden añadirse opcionalmente aditivos conocidos tales como un plastificante, un agente antibloqueante, un estabilizador termorresistente, un estabilizador fotorresistente y un agente de desmoldeo; o adicionalmente un pigmento, un tinte, un lubricante, una carga y un inhibidor de la hidrólisis. Estos aditivos pueden añadirse durante la síntesis de cada componente o pueden añadirse durante el mezclado y disolución de cada componente, y adicionalmente pueden añadirse también después de la separación/secado de la resina de poliuretano.

Entre estos aditivos, los ejemplos de estabilizador termorresistente incluyen estabilizadores tales como un estabilizador de tipo fenol impedido, un estabilizador de tipo amina, un estabilizador de tipo fósforo y un estabilizador de azufre. Los ejemplos de estabilizador fotorresistente incluyen un absorbente de ultravioleta de tipo benzofenona, un absorbente de ultravioleta de tipo benzotriazol, un absorbente de ultravioleta de tipo amina impedida, un absorbente de ultravioleta de tipo salicilato, un absorbente de ultravioleta de tipo cianoacrilato, un absorbente de ultravioleta de tipo acrilonitrilo o un absorbente de ultravioleta de tipo complejo de níquel o cobalto. Entre ellos, son preferibles un absorbente de ultravioleta de tipo benzofenona y un absorbente de ultravioleta de tipo benzotriazol.

Según la resina de poliuretano de la presente invención producida en forma de resina de poliuretano para moldeo elástico, es posible suprimir el deterioro de la resistencia mecánica y la tensión residual bajo deformación cíclica, mejorar las propiedades térmicas, la resistencia a la rotura por tracción, el alargamiento de rotura y el desarrollo de resistencia y adicionalmente mejorar la resistencia al amarilleamiento. Por lo tanto, incluso bajo deformación cíclica, el artículo moldeado de la presente invención es menos susceptible de deterioro de la resistencia mecánica y apenas causa tensión residual. También tiene excelentes propiedades térmicas, resistencia a la rotura por tracción, alargamiento de rotura y desarrollo de resistencia y adicionalmente tiene una excelente resistencia al amarilleamiento.

Por lo tanto, el artículo moldeado de la presente invención es útil para diversos artículos moldeados elásticos (Spandex) que requieren actuación elástica, tales como fibras elásticas usadas para diversos productos textiles incluyendo calcetines, medias, tela tejida circularmente, género de punto, trajes de baño, pantalones de esquí, ropa de trabajo, ropa ignífuga, ropa, pantalones de golf, trajes de buzo, sujetadores, fajas y guantes; películas elásticas usadas como película de envoltura de alimentos y materiales sellantes para la prevención de derrames de productos sanitarios, incluyendo pañales desechables, materiales de sujeción para materiales herméticos, cebos artificiales, flores artificiales, materiales de aislamiento eléctrico, trapos, limpiadores de copadoras y juntas.

Cuando se usa la resina de poliuretano de la presente invención en fibras elásticas, las fibras elásticas pueden producirse mediante un procedimiento de hilatura conocido tal como hilatura de fusión, hilatura en seco e hilatura en húmedo. Cuando se producen fibras elásticas mediante un procedimiento de hilatura de fusión, las condiciones de hilatura específicas son las siguientes. Por ejemplo, la temperatura de hilatura está en el intervalo de 160 a 230°C, y la velocidad de hilatura se ajusta para producir un hilo de 20 a 50 denier. Se usan entonces las fibras elásticas hiladas en estado de, por ejemplo, hilo de cobertura o hilo desnudo.

Por otro lado, cuando se usa para películas elásticas, la resina de poliuretano de la presente invención puede prepararse mediante un procedimiento conocido tal como colada con disolvente o colada por hilera de tipo T o inflado. Cuando una película elástica se prepara mediante un procedimiento de colada por hilera de tipo T y un procedimiento de inflado, las condiciones de formación de película específicas son las siguientes. Por ejemplo, la temperatura de hilera está en el intervalo de 160 a 230°C y la velocidad de bobinado se ajusta para dar un grosor de película de 20 a 100 µm. Además, cuando se prepara una lámina elástica, se ajustan la anchura de labio de la hilera y la velocidad de bobinado. Así, puede obtenerse un artículo moldeado (lámina elástica) que tiene un grosor de más de 100 µm.

La resina de poliuretano de la presente invención no está limitada a los artículos moldeados elásticos anteriormente mencionados, y puede usarse para diversas aplicaciones tales como tela no tejida producida mediante un procedimiento que incluye la formación por hilatura directa y soplado en estado fundido; pinturas y material bruto de adhesivos producido mediante un procedimiento que incluye el procedimiento de termofusión. A continuación, se explicará el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano por moldeo por inyección-reacción (RIM).

La resina de poliuretano de la presente invención producida en forma de resina de poliuretano para RIM puede obtenerse mediante reacción entre el componente de poliisocianato anteriormente mencionado y el componente de compuesto de hidrógeno activo anteriormente mencionado. En caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano para RIM, por ejemplo, se usan 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano que contiene de 81 a 93% en moles de isómero trans y el producto poliisocianato modificado con isocianurato anteriormente mencionado (al que se hace referencia de aquí en adelante simplemente como producto modificado con isocianurato) en combinación como el componente de poliisocianato anteriormente mencionado.

Como producto modificado con isocianurato, son preferibles un diisocianato alicíclico modificado con isocianurato y un diisocianato aralquílico modificado con isocianurato, o es más preferible un diisocianato alicíclico modificado con isocianurato. El contenido de producto modificado con isocianurato en el componente de poliisocianato está en el intervalo de, por ejemplo, 60 a 10 partes en masa, preferiblemente de 50 a 20 partes en masa, o más preferiblemente de 40 a 20 partes en masa, por 100 partes en masa del componente de poliisocianato.

Cuando estas relaciones de mezclado de masas están dentro del intervalo anterior, la resistencia al desgarro (resistencia al desgarro) de la resina de poliuretano para RIM puede mejorarse de modo que sea posible suprimir la rotura (por ejemplo, desgarro, etc.) del artículo moldeado por inyección-reacción en el momento de desmoldeo del

molde después del moldeo por inyección-reacción. Además, puede mejorarse también la resistencia térmica a largo plazo del artículo moldeado por inyección-reacción. En el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano para RIM, el componente de poliisocianato se prepara, por ejemplo, combinando 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano y un producto modificado con isocianurato a la relación de mezclado de masas anteriormente mencionada, y mezclándolas entonces con un agitador conocido.

En el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano para RIM, el componente de compuesto de hidrógeno activo anteriormente mencionado que puede usarse incluye, por ejemplo, los componentes de polioliol anteriormente mencionados. Como componente de compuesto de hidrógeno activo, son preferibles polioles de alto peso molecular, o son más preferibles polieterpolioles. Como componente de compuesto de hidrógeno activo, si es necesario, pueden usarse adicionalmente, por ejemplo, el polioliol de bajo peso molecular, componente de politiol, componente de poliamina, monol y/o monoamina anteriormente mencionados en combinación.

En el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano para RIM, la resina de poliuretano puede moldearse con un aparato de moldeo por inyección-reacción conocido. El aparato de moldeo por inyección-reacción conocido es un aparato equipado con al menos (1) un primer tanque de suministro para suministrar un componente de poliisocianato, (2) un segundo tanque de suministro para suministrar un componente de compuesto de hidrógeno activo, (3) un cabezal de mezclado para mezclar el componente de poliisocianato y el componente de compuesto de hidrógeno activo para inyectar la mezcla en un molde y (4) un molde.

Específicamente, se suministran en primer lugar un componente de poliisocianato y un componente de compuesto de hidrógeno activo del primer tanque de suministro (1) y del segundo tanque de suministro (2), respectivamente, al cabezal de mezclado (3). En ese momento, se ajusta la temperatura del material bruto del componente de poliisocianato a, por ejemplo, 35 a 55°C. Por otro lado, se ajusta también la temperatura del material bruto del componente de compuesto de hidrógeno activo a, por ejemplo, 35 a 55°C. Durante el mezclado, el índice (índice), que se representa por la relación molar de grupo isocianato en el componente de poliisocianato a grupo de hidrógeno activo en el componente de compuesto de hidrógeno activo en términos de porcentaje, está en el intervalo de, por ejemplo, 80 a 120, y se establece preferiblemente en 95 a 105.

Se mezclan entonces el componente de poliisocianato y el componente de compuesto de hidrógeno activo con agitación con el cabezal de agitación (3) y se inyecta la mezcla en el moldeo (4) a una velocidad de inyección de, por ejemplo, 200 a 2500 g/s. Se presuriza preliminarmente el molde (4) a una presión de, por ejemplo, 10 a 30 MPa y se calienta a una temperatura de 60 a 80°C. Adicionalmente, si es necesario, se aplica un agente de desmoldeo tal como una emulsión de cera acuosa a la superficie de moldeo del molde (4), mejorando la desmoldeabilidad del artículo moldeado.

Se inyectan entonces el componente de poliisocianato y el componente de compuesto de hidrógeno en el molde (4) y, después de ello, se someten ambos componentes a polimerización en el molde (4), por ejemplo durante 1 a 3 minutos. Posteriormente, se enfría el molde (4) a temperatura ambiente se reduce la presión del mismo a presión normal y se desmoldea el artículo moldeado por inyección-reacción resultante del molde (4), obteniéndose un artículo moldeado por inyección-reacción. También, cuando se produce la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano para RIM, adicionalmente pueden combinarse opcionalmente aditivos conocidos tales como el catalizador de uretanización anteriormente mencionado (catalizador de uretanización usado en el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de elastómero), un estabilizador fotorresistente (absorbente de ultravioleta), un antioxidante (estabilizador termorresistente) o estabilizador multifuncional a una relación apropiada. Estos aditivos se añaden preliminarmente al componente de poliisocianato y/o el componente de compuesto de hidrógeno activo. Preferiblemente, se añaden al componente de compuesto de hidrógeno activo.

Los ejemplos de catalizador de uretanización incluyen aquellos mencionados anteriormente. Entre ellos, es preferible un compuesto organometálico, o es más preferible dineodecanoato de dibutilestaño. La cantidad de catalizador de uretanización añadido está en el intervalo de, por ejemplo, 0,1 a 1,5 partes en masa, o preferiblemente de 0,3 a 1,0 partes en masa, por 100 partes en masa del componente de compuesto de hidrógeno activo. Los ejemplos de estabilizador fotorresistente (absorbente de ultravioleta) incluyen aquellos mencionados anteriormente (estabilizador fotorresistente usado en el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de resina de poliuretano para moldeo elástico). Entre ellos, son preferibles un absorbente de ultravioleta de tipo benzotriazol y un absorbente de ultravioleta de tipo amina impedida. La cantidad de absorbente de ultravioleta añadida está en el intervalo de, por ejemplo, 0,1 a 1,0 partes en masa, o preferiblemente de 0,3 a 0,7 partes en masa, por 100 partes en masa del componente de compuesto de hidrógeno activo.

Los ejemplos de antioxidante (estabilizador termorresistente) incluyen aquellos mencionados anteriormente (estabilizador termorresistente usado en el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de resina de poliuretano para moldeo elástico). Entre ellos, es preferible un estabilizador de tipo fenol. La cantidad de antioxidante añadida está en el intervalo de, por ejemplo, 0,1 a 1,0 partes en masa, o preferiblemente de

0,3 a 0,7 partes en masa, por 100 partes en masa del componente de compuesto de hidrógeno activo.

El estabilizador multifuncional es un estabilizador, por ejemplo, que tiene tanto función de absorción de ultravioleta como función antioxidante, y los ejemplos específicos de los mismos incluyen un compuesto de benzotriazolilalquilbisfenol. La cantidad de estabilizador multifuncional añadida está en el intervalo de, por ejemplo, 0,1 a 1,0 partes en masa, o preferiblemente de 0,3 a 0,7 partes en masa, por 100 partes en masa del componente de polioliol.

Adicionalmente, dependiendo de las aplicaciones, pueden combinarse aditivos conocidos, tales como un extensor de cadena, un agente reticulante, un pigmento, un retardador de llama, un agente dispersor de pigmento (agente dispersor de lubricante), un estabilizador de espuma o un agente antiespumante con la mezcla de componente de poliisocianato y componente de compuesto de hidrógeno activo a una relación apropiada. Según la resina de poliuretano de la presente invención obtenida en forma de una resina de poliuretano para moldeo por inyección, puede moldearse por moldeo con alta eficacia de producción un artículo moldeado por inyección-reacción que tiene una excelente desmoldeabilidad del molde después del moldeo, dureza, propiedades térmicas y desarrollo de resistencia al desgarro, y adicionalmente una excelente resistencia ante la intemperie.

Por lo tanto, el artículo moldeado por inyección-reacción de la presente invención tiene una excelente dureza, propiedades térmicas y desarrollo de resistencia al desgarro, y adicionalmente una excelente resistencia a la intemperie. Por consiguiente, la resina de poliuretano de la presente invención obtenida en forma de una resina de poliuretano para moldeo por inyección-reacción y un artículo moldeado por inyección-reacción de la misma son útiles en diversos campos que implican moldeo por inyección-reacción, por ejemplo, componentes de equipamiento de transporte tales como parachoques, salpicaderos, revestimientos de puerta y paneles de instrumentos de automóviles; partes internas de almacenes, oficinas y otros edificios y mobiliario de hogar y oficina, y son particularmente útiles en capas marginales de materiales decorativos interiores en equipamientos de transporte, tales como paneles de instrumentos y revestimientos de puerta de automóviles, que están expuestos a un entorno de alta temperatura.

A continuación, se explicará el caso de usar la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una pintura (composición de recubrimiento) y un adhesivo (composición adhesiva). En dicho caso, la resina de poliuretano de la presente invención se prepara en forma de una resina de poliuretano de curación en dos partes obtenida preparando separadamente el componente de poliisocianato anteriormente mencionado y el componente de compuesto de hidrógeno activo mencionado anteriormente y combinándolos cuando se usen.

En el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano de curado en dos partes, se prepara, por ejemplo, 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano que contiene de 81 a 93% en moles de isómero trans como derivado, y se usa el derivado del mismo solo como componente de poliisocianato anteriormente mencionado.

Más específicamente, se usa o usan solos como componente de poliisocianato anteriormente mencionado un 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano modificado con alofanato y/o modificado con isocianurato que contiene de 81 a 93% en moles de isómero trans. El 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano modificado con alofanato y/o modificado con isocianurato que contiene de 81 a 93% en moles de isómero trans puede obtenerse, por ejemplo, mediante reacción entre 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano que contiene de 81 a 93% en moles de isómero trans y un monol que tiene de 10 a 50 átomos de carbono.

Los ejemplos de monol que tiene de 10 a 50 átomos de carbono incluyen n-decanol, n-undecanol, n-dodecanol (alcohol dodecílico), butilhexanol, alcohol trimetilnonílico, n-tridecanol, n-tetradecanol, 5-etil-2-nonanol, n-pentadecanol, n-hexadecanol, 2-hexildecanol, n-heptadecanol, 3,9-dietil-6-decanol, n-octadecanol, 2-isoheptiloundecanol, n-nonadecanol, eicosanol, 2-etildodecanol, alcohol cerílico, 2-deciltetradecanol, alcohol 2-cetilestearílico y alcohol melisílico. Entre ellos, son preferibles los monoles que tienen de 10 a 30 átomos de carbono, o son más preferibles los monoles que tienen de 10 a 16 átomos de carbono. Más específicamente, los ejemplos de los mismos incluyen n-decanol (alcohol n-decílico), n-dodecanol (alcohol n-dodecílico) y n-hexadecanol (alcohol n-hexadecílico). Estos monoles pueden usarse solos o en combinación de dos o más clases.

Siempre que estos monoles tengan un grupo hidroxilo en la molécula del mismo, las demás estructuras moleculares no están limitadas, a menos que perjudiquen el excelente efecto de la presente invención y, por ejemplo, pueden tener también un grupo éster, un grupo éter, un anillo de ciclohexano, un anillo aromático o similares en la molécula de los mismos. En el caso de producir una resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano de curado en dos partes, se prepara el componente de poliisocianato anteriormente mencionado mediante reacción entre, por ejemplo, 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano que contiene de 81 a 93% en moles de isómero trans y un monol que tiene de 10 a 50 átomos de carbono de tal modo que la relación composicional de alofanato/isocianurato (la relación másica de 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano que contiene de 81 a 93% en moles de isómero trans modificado con alofanato a 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano que contiene de 81 a 93% en moles de isómero trans modificado con isocianurato) sea de 50/50 a 100/0, o preferiblemente de 60/40 a 95/5.

- Es decir, la reacción se realiza de modo que la masa de la composición de alofanato (1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano que contiene de 81 a 93% en moles de isómero trans modificado con alofanato) sea mayor o igual a la masa de la composición de isocianurato (1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano que contiene de 81 a 93% en moles de isómero trans modificado con isocianurato). La relación composicional de alofanato/isocianurato
- 5 puede calcularse, por ejemplo, midiendo la distribución de peso molecular del componente de poliisocianato usando una cromatografía de permeación en gel (GPC) equipada con un detector de índice de refracción diferencial (RID) y determinando la relación (relación de área) entre el pico correspondiente al 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano que contiene de 81 a 93% en moles de isómero trans modificado con alofanato y el pico correspondiente al 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano que contiene de 81 a 93% en moles de isómero trans modificado con isocianurato, a
- 10 partir del cromatograma obtenido (cuadro). Por conveniencia, en el cromatograma medido por GPC, los picos distintos del pico correspondiente al 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano que contiene de 81 a 93% en moles de isómero trans modificado con alofanato se consideran como el pico correspondiente al 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano que contiene de 81 a 93% en moles de isómero trans modificado con isocianurato (sin embargo, se excluye el pico correspondiente a 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano que contiene de 81 a 93% en moles de isómero trans modificado con alofanato a
- 15 todos los picos puede calcularse como una relación composicional de alofanato (siendo el resto de la misma la relación composicional de isocianurato).
- 20 En el componente de poliisocianato, se hacen reaccionar entre sí el 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano que contiene de 81 a 93% en moles de isómero trans y el monol que tiene de 10 a 50 átomos de carbono en condiciones de reacción específicas en presencia de un catalizador de reacción específico de modo que la relación composicional de alofanato/isocianurato entre dentro del intervalo anterior. Como catalizador de reacción, se usan catalizadores que tienen un fácil control de reacción, poca coloración del producto de reacción y son capaces de reducir la
- 25 generación de dímeros que tienen baja estabilidad térmica, y los ejemplos de catalizador de la reacción incluyen el catalizador de uretanización anteriormente mencionado (catalizador de uretanización usado en el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de elastómero).

Los ejemplos de catalizador de reacción incluyen también, además del catalizador de uretanización anteriormente

30 mencionado, un hidróxido o sal de ácido orgánico débil de tetraalquilamonio tal como tetrametilamonio y tetraetilamonio; un hidróxido o sal de ácido orgánico débil de trialquilhidroxialquilamonio tal como trimetilhidroxipropilamonio y trietilhidroxipropilamonio; una sal de metal alcalino de un ácido alquilcarboxílico tal como ácido acético, ácido caproico, ácido octílico y ácido mirístico; una sal de metal tal como una sal de estaño, sal de zinc o sal de plomo del ácido alquilcarboxílico anteriormente mencionado; un compuesto quelato metálico de una β -

35 dicetona tal como acetilacetato de aluminio y acetilacetato de litio; un catalizador de Friedel-Crafts tal como cloruro de aluminio y trifluoruro de boro; diversos compuestos organometálicos tales como tetrabutilato de titanio y óxido de tributilantimonio y un compuesto que contiene un grupo aminosililo tal como hexametilsilazano. Entre ellos, es preferible una sal de metal alcalino de un ácido alquilcarboxílico. Estos catalizadores de reacción pueden usarse solos o en combinación de dos o más clases.

40 El catalizador se añade en una cantidad de, por ejemplo, 0,1 partes en masa o menos, o preferiblemente de 0,01 partes en masa o menos, por 100 partes en masa del 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano que contiene de 81 a 93% en moles de isómero trans. Si es posible, se añade deseablemente el catalizador en una pequeña cantidad para evitar una alta polimerización de los compuestos de poliuretano. Como condiciones de reacción, por ejemplo, se

45 realiza la reacción bajo atmósfera de gas inerte tal como nitrógeno gaseoso y a presión normal (presión atmosférica); la temperatura de reacción es, por ejemplo, superior a 70°C, o preferiblemente de 80 a 130°C, y el tiempo de reacción está en el intervalo de, por ejemplo, 1 a 24 horas, o preferiblemente de 2 a 20 horas.

En esta reacción, se combinan el 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano que contiene no menos de 80% en moles de

50 isómero trans y el monol que tiene de 10 a 50 átomos de carbono a una relación tal que la relación de equivalentes (NCO/OH) de grupo isocianato en el 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano que contiene de 81 a 93% en moles de isómero trans a grupo hidroxilo en el monol que contiene de 10 a 50 átomos de carbono esté en el intervalo de, por ejemplo, 5 a 50, o preferiblemente de 15 a 40.

55 En esta reacción, si es necesario, puede combinarse el disolvente orgánico anteriormente mencionado (disolvente orgánico usado en el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de elastómero) y, adicionalmente, puede añadirse también un desactivador de catalizador conocido en un momento arbitrario. La reacción se describe con más detalles específicos: por ejemplo, se carga un recipiente de reacción en que la atmósfera se ha reemplazado por gas inerte con 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano que contiene de 81 a 93% en

60 moles de isómero trans y un monol que tiene de 10 a 50 átomos de carbono en la proporción combinativa anterior. Se deja reaccionar entonces la mezcla en el mismo a una temperatura, por ejemplo, superior a 80°C, o preferiblemente de 85 a 120°C, durante 2 a 6 horas. Después de ello, se añade a la misma un catalizador de reacción y se deja reaccionar adicionalmente a una temperatura de, por ejemplo, 90 a 110°C, o preferiblemente de 90 a 100°C, durante 2 a 24 horas. Posteriormente, se añade un desactivador de catalizador (por ejemplo, o-

65 toluenosulfonamida) para terminar la reacción.

Después de la terminación de la reacción, si es necesario, se retira el 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano que contiene de 81 a 93% en moles de isómero trans no reaccionado mediante un procedimiento conocido tal como destilación. Además, después de completar la reacción, puede dejarse reaccionar el componente de poliisocianato obtenido con un poliol que tiene un peso molecular medio numérico de, por ejemplo, 400 a 5000, o preferiblemente de 700 a 3000, con lo que el componente de poliisocianato obtenido puede modificarse con el poliol.

Los ejemplos de poliol incluyen polioxialquilenpolioles tales como polioxietilendiol, polioxietilentiol, polioxipropilendiol, polioxipropilentiol, polioxietilenoipropilendiol y polioxietilenoipropilentiol y polioles de aceite de ricino, polioles acrílicos y poliesterpolioles. Estos polioles pueden usarse también solos o en combinación de dos o más clases.

La cantidad combinativa de poliol está en el intervalo de, por ejemplo 1 a 20 partes en masa, o preferiblemente de 5 a 15 partes en masa, por 100 partes en masa de componente de poliisocianato. El componente de poliisocianato y el poliol pueden hacerse reaccionar entre sí en cualquier condición de reacción conocida sin limitación particular. Como se describe anteriormente, el componente de poliisocianato así obtenido tiene una relación composicional de alofanato/isocianurato en el intervalo de, preferiblemente, 50/50 a 100/0 (relación másica), o incluso de 60/40 a 95/5 (relación másica); una relación de conversión (relación de reacción) de, por ejemplo, 30 a 50%, o incluso 35 a 45%; un contenido de isocianato de, por ejemplo, 10 a 20% o incluso 12 a 18% y un contenido de 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano que contiene de 81 a 93% en moles de isómero trans no reaccionado de, por ejemplo, 1,0% en masa o menos, o incluso 0,5% en masa o menos.

En el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano de curado en dos partes, se usan por ejemplo los componentes de poliol anteriormente mencionados como componente de compuesto de hidrógeno activo anteriormente mencionado. Entre ellos, es preferible un poliol de alto peso molecular, y como composición de recubrimiento, es preferible poliol acrílico. Como componente de compuesto de hidrógeno activo, si es necesario, pueden combinarse adicionalmente el poliol de bajo peso molecular, componente de politol, componente de poliamina, monol y/o monoamina anteriormente mencionados a la relación apropiada.

La resina de poliuretano de curado en dos partes se usa preferiblemente en forma de una pintura de tipo curado en dos partes y/o un agente adhesivo de tipo curado en dos partes. Específicamente, se prepara en primer lugar el componente de compuesto de hidrógeno activo mencionado anteriormente y se prepara separadamente entonces el componente de poliisocianato. Se mezclan el componente de compuesto de hidrógeno activo y el componente de poliisocianato inmediatamente antes del uso, para preparar una resina de poliuretano de curado en dos partes, y se aplica la resina de poliuretano de curado en dos partes sobre un artículo para recubrimiento o adhesión.

Además de los componentes anteriores, la resina de poliuretano de curado en dos partes puede contener también otros compuestos de mezcla funcionales según el fin y la aplicación. Como agente de mezcla funcional, pueden estar presentes, por ejemplo, CAB (celulosa acetato butirato), NC (nitrocelulosa) o similares para mejorar la propiedad de secado de la película de recubrimiento, o puede estar presente un polímero polimerizado a partir de ácido o éster acrílico o poliéster para mejorar el brillo y dureza de la película de recubrimiento y el rendimiento de aplicación de la pintura.

En el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano de curado en dos partes, adicionalmente puede combinarse opcionalmente un aditivo conocido, tal como un pigmento colorante, tinte, absorbente de ultravioleta, acelerante del curado, fotoestabilizador y agente opacificante como composición de recubrimiento; o un oxiácido de fósforo o derivados, y un agente de acoplamiento de silano que mejora la adhesión para recubrimientos como composición adhesiva, a una relación apropiada.

Los ejemplos de pigmento colorante y tinte incluyen pigmentos inorgánicos tales como negro de carbono y óxido de titanio con buena resistencia a la intemperie y pigmentos y tintes orgánicos tales como azul de ftalocianina, verde de ftalocianina, rojo de quinacridona, naranja de indantreno y amarillo de isoindolinona. Los ejemplos de absorbente de ultravioleta incluyen absorbentes de ultravioleta de tipo benzofenona, de tipo benzotriazol, de tipo triazina y de tipo cianoacrilato.

Los ejemplos de acelerante de curado incluyen dilaurato de dibutilestaño. Los ejemplos de fotoestabilizador incluyen un fotoestabilizador de amina impedida, y más específicamente Adeka Stab LA62, Adeka Stab LA67 (nombres comerciales, fabricados como anteriormente en la presente memoria por Adeka Argus Chemical Co., Ltd.), Tinuvin 292, Tinuvin 144, Tinuvin 123 y Tinuvin 440 (nombres comerciales, fabricados como anteriormente en la presente memoria por Ciba Specialty Chemicals Inc.),

Los ejemplos de agentes opacificantes incluyen sílice sintética superfina. Cuando se combina el agente opacificante, puede formarse una película de recubrimiento elegante con un semibrillo y un acabado mate. En cuanto al oxiácido de fósforo o derivados, los ejemplos de oxiácido de fósforo incluyen ácidos fosfóricos tales como ácido fosfínico, ácido fosforoso, ácido ortofosfórico y ácido hipofosfórico y ácidos fosfóricos condensados tales como ácido metafosfórico, ácido pirofosfórico, ácido tripolifosfórico, ácido polifosfórico y ácido ultrafosfórico.

Los ejemplos de derivados de los mismos incluyen sales tales como sales de sodio y sales de potasio de ácidos fosfórico o ácidos fosfóricos condensados; monoésteres tales como ortofosfato de monometilo, ortofosfato de monoetilo, ortofosfato de monopropilo, ortofosfato de monobutilo, ortofosfato de mono-2-etilhexilo, ortofosfato de monofenilo, fosfito de monometilo, fosfito de monoetilo, fosfito de monopropilo, fosfito de monobutilo, fosfito de mono-2-etilhexilo y fosfito de monofenilo; di- y triésteres tales como ortofosfato de di-2-etilhexilo, ortofosfato de difenilo, ortofosfato de trimetilo, ortofosfato de trietilo, ortofosfato de tripropilo, ortofosfato de tributilo, ortofosfato de tri-2-etilhexilo, ortofosfato de trifenilo, fosfito de dimetilo, fosfito de dietilo, fosfito de dipropilo, fosfito de dibutilo, fosfito de di-2-etilhexilo, fosfito de difenilo, fosfito de trimetilo, fosfito de trietilo, fosfito de tripropilo, fosfito de tributilo, fosfito de tri-2-etilhexilo y fosfito de trifenilo; o mono-, di- y triésteres obtenidos a partir de ácidos fosfóricos condensados y

10 alcoholes.

En cuanto al oxiaácido de fósforo o derivados, los diversos oxiaácidos de fósforo anteriormente mencionados o sus derivados pueden usarse solos o en combinación de dos o más clases. El oxiaácido de fósforo o su derivado se combina en una proporción de 0,001 a 3 partes en masa, o preferiblemente de 0,01 a 2,5 partes en masa, por 100 partes en masa del total de componente de poliisocianato y componente de compuesto de hidrógeno activo. El agente de acoplamiento de silano está representado, por ejemplo, por la fórmula estructural $R-Si\equiv(X)_3$ o $R-Si\equiv(R')(X)_2$, (en la que R representa un grupo orgánico que tiene un grupo vinilo, epóxido, amino, imino, isocianato o mercapto; R' representa un grupo alquilo inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y X representa un grupo metoxilo o etoxilo o un átomo de cloro).

20

Los ejemplos específicos de agente de acoplamiento de silano incluyen clorosilanos tales como viniltriclorosilano; epoxisilanos tales como γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, γ -glicidoxipropiltriethoxisilano, β -(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano y di(γ -glicidoxipropil)dimetoxisilano; aminosilanos tales como N- β -(aminoetil)- γ -aminopropiltrimetoxisilano, γ -aminopropiltriethoxisilano, N-[β -(aminoetil)- γ -propilmetildimetoxisilano, N-(dimetoximetilsililpropil)etilendiamina, N-(triethoxisililpropil)etilendiamina y N-fenil- γ -aminopropiltrimetoxisilano; vinilsilanos tales como viniltriethoxisilano e isocianatosilanos tales como γ -isocianatopropiltrimetoxisilano y γ -isocianatopropiltriethoxisilano.

25

En cuanto al agente de acoplamiento de silano, los diversos agentes de acoplamiento de silano anteriormente mencionados pueden usarse solos o en combinación de dos o más clases. El agente de acoplamiento de silano se combina en una proporción de 0,001 partes a 10 partes en masa, o preferiblemente de 0,01 a 5 partes en masa, por 100 partes en masa del total de componente de poliisocianato y componente de compuesto de hidrógeno activo. Estos agentes de mezcla funcionales y aditivos pueden combinarse preliminarmente con el componente de poliisocianato y/o el componente de compuesto de hidrógeno activo, o pueden combinarse también con la resina de poliuretano de curado en dos partes después de combinar el componente de poliisocianato y el componente de compuesto de hidrógeno activo.

30

35

En el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de curado en dos partes, se combinan el componente de poliisocianato y el componente de compuesto de hidrógeno activo en el momento de uso, para preparar una resina de poliuretano de curado en dos partes, y se aplica la resina de poliuretano de curado en dos partes a un artículo para recubrimiento o adhesión. El componente de poliisocianato y el componente de compuesto de hidrógeno activo se combinan a una relación tal que la relación de equivalentes (NCO/grupo de hidrógeno activo) de grupo isocianato en el componente de poliisocianato a grupo de hidrógeno activo en el componente de compuesto de hidrógeno activo esté en el intervalo de, por ejemplo, 0,5 a 1,5, o preferiblemente de 0,8 a 1,2.

40

45

La resina de poliuretano de la presente invención así producida en forma de resina de poliuretano de curado en dos partes puede producir una película de recubrimiento secable que puede curarse en un corto tiempo de secado, con excelentes propiedades de recubrimiento tales como dureza y resistencia a la tracción del recubrimiento y adicionalmente que tiene una excelente resistencia a disolventes, resistencia a la intemperie y resistencia a impactos. La resina de poliuretano de curado en dos partes puede recubrirse sobre el artículo para recubrimiento o adhesión mediante cualquier procedimiento de recubrimiento tal como recubrimiento por pulverización, recubrimiento por pulverización de aire, recubrimiento por cepillado, recubrimiento por inmersión, un procedimiento de recubrimiento con rodillo y un procedimiento de recubrimiento por aspersion, sin limitaciones particulares.

50

55

El artículo para recubrimiento no está particularmente limitado, y los ejemplos del mismo incluyen sustancias inorgánicas tales como hormigón, piedra natural y vidrio; metales tales como hierro, acero inoxidable, aluminio, cobre, bronce y titanio; y sustancias orgánicas tales como plástico, caucho, adhesivo y madera. En particular, la resina de poliuretano de curado en dos partes es adecuada para el recubrimiento adicional de superficies de películas de recubrimiento ya formadas. Es también adecuada para recubrir un plástico reforzado con fibras (FRP), que es un material compuesto orgánico/inorgánico, un material compuesto de hormigón-polímero, un hormigón reforzado con fibras o similares.

60

El artículo para adhesión no está particularmente limitado, y los ejemplos del mismo incluyen diversos materiales de construcción y diversas películas laminadas. Más específicamente, la resina de poliuretano de curado en dos partes es adecuada para equipamientos de transporte tales como de automóvil, tren eléctrico, avión; componentes de

65

ingeniería civil tales como un componente de puente y una torre metálica; equipamientos industriales tales como una lámina, un tanque y un conducto herméticos; componentes de construcción tales como el exterior de un edificio, una puerta, material de ventana, un monumento y un mástil; componentes de carretera tales como un divisor central, un guardarraíles y una pared aislante del sonido; equipamientos de comunicación o componentes eléctricos o electrónicos.

A continuación, se explicará el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una espuma de poliuretano. La resina de poliuretano de la presente invención producida en forma de una espuma de poliuretano se produce a partir de un material bruto que contiene el componente de poliisocianato, el componente de compuesto de hidrógeno activo, un agente de espumación y un catalizador de uretanización.

En el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una espuma de poliuretano, se usa solo, por ejemplo, 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano que contiene de 81 a 93% en moles de isómero trans como el omponente de poliisocianato anteriormente mencionado. En el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una espuma de poliuretano, el componente de compuesto de hidrógeno activo anteriormente mencionado que puede usarse incluye, por ejemplo, los componentes de poliol anteriormente mencionados.

Como componente de compuesto de hidrógeno activo, son preferibles los polioles de alto peso molecular anteriormente mencionados, o son más preferibles polieterpolioles. En el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una espuma de poliuretano, el poliol de alto peso molecular tiene un valor de hidroxilo de, por ejemplo, 10 a 120 mg de KOH/g, preferiblemente de 20 a 10 mg de KOH/g, o más preferiblemente de 20 a 80 mg de KOH/g, y un peso molecular medio numérico de, por ejemplo, 400 a 20000.

Cuando el valor de hidroxilo está dentro del intervalo anterior, la espuma de poliuretano puede conseguir una resiliencia de impacto mejorada y una baja deformación permanente por compresión. El poliol de alto peso molecular tiene una funcionalidad media preferiblemente de aproximadamente 2 a 6 desde el punto de vista de las propiedades mecánicas. Además, puesto que el poliol de alto peso molecular tiene una baja reactividad con el 4-bis(isocianatometil)ciclohexano en comparación con la reactividad con diisocianato aromático, está preferiblemente presente un grupo hidroxilo primario en el extremo de la molécula para mejorar la resiliencia de impacto de la espuma de poliuretano. En dicho caso, la relación de grupo hidroxilo primario a todos los grupos hidroxilo en el extremo de la molécula (relación de grupo hidroxilo primario en el extremo de la molécula) es, por ejemplo, de no menos de 40% en moles, preferiblemente no menos de 50% en moles, o más preferiblemente no menos de 60% en moles. La relación de grupo hidroxilo primario en el extremo de la molécula puede determinarse por medida de RMN-¹H.

Adicionalmente, el poliol de alto peso molecular se prepara preferiblemente en estado líquido a temperatura ambiente para mejorar las propiedades de mezclado con el componente de poliisocianato. Como componente de compuesto de hidrógeno activo, si es necesario, pueden combinarse adicionalmente, por ejemplo, el poliol de bajo peso molecular, componente de politol, componente de poliamina, monol y/o monoamina anteriormente mencionados a una relación apropiada. Cuando se usan el poliol de bajo peso molecular y el componente de poliamina en combinación como componente de compuesto de hidrógeno activo, se combina o combinan el poliol de bajo peso molecular y/o el componente de poliamina con un agente o agentes reticulantes para mejorar la resiliencia de impacto de la espuma de poliuretano.

Los agentes reticulantes pueden usarse solos o en combinación de dos o más clases. La cantidad de agente reticulante combinada está en el intervalo de, por ejemplo, 0,5 a 10 partes en masa, o preferiblemente de 1 a 7 partes en masa, por 100 partes en masa del poliol de alto peso molecular. Como agente espumante, puede usarse por ejemplo un agente espumante químico y un agente espumante físico. Los ejemplos de agente espumante químico incluyen agua, que genera dióxido de carbono al dejar reaccionar con un componente de poliisocianato. La cantidad de agente espumante químico está en el intervalo de, por ejemplo, 0,1 a 6 partes en masa, preferiblemente de 0,5 a 5 partes en masa, o más preferiblemente de 0,5 a 4 partes en masa, por 100 partes en masa del poliol de alto peso molecular.

Los ejemplos de agente espumante físico incluyen cloruros de metileno, clorofluorocarburos, hidroxiclorofluorocarburos (HCFC-134a, etc.), hidrocarburos (ciclopentano, etc.), dióxido de carbono, dióxido de carbono licuado, gas supercrítico (dióxido de carbono), HFC (hidrofluorocarburos), agentes espumantes orgánicos (agentes espumantes orgánicos que tienen una temperatura de descomposición de 60 a 130°C, incluyendo por ejemplo compuestos azoicos tales como diazoaminobenceno, diazoacetato de etilo, acidamida diazoacética y azodicarbonamida; y compuestos de sulfonilhidrazida tales como bencenosulfonilhidrazida y p-toluenosulfonilhidrazida), y agentes espumantes inorgánicos (agentes espumantes inorgánicos que tienen una temperatura de descomposición de 60 a 130°C incluyendo, por ejemplo, carbonato de amonio, hidrogenocarbonato de amonio, hidrogenocarbonato de sodio, sal de amonio de ácido fosforoso, etc.).

Estos agentes espumantes físicos pueden usarse solos o en combinación de dos o más clases. La cantidad de agente espumante físico está en el intervalo de, por ejemplo, 0,1 a 4 partes en masa, o preferiblemente de 0,1 a 3

partes en masa, por 100 partes en masa de poliol de alto peso molecular. La densidad de la espuma de poliuretano puede controlarse según la cantidad combinativa de agente espumante. Como catalizador de uretanización, pueden usarse los catalizadores de uretanización conocidos anteriormente mencionados. Preferiblemente, se usan aminas y sales de potasio en combinación. La cantidad de catalizador de uretanización está en el intervalo de, por ejemplo, 5 0,01 a 3 partes en masa, o preferiblemente de 0,02 a 1,5 partes en masa, por 100 partes en masa del poliol de alto peso molecular.

En el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una espuma de poliuretano, adicionalmente puede combinarse opcionalmente como material bruto un estabilizador de espuma u otros aditivos a 10 una relación apropiada. Los ejemplos de estabilizador de espuma incluyen estabilizadores de espuma basados en silicona tales como un copolímero de bloques de siloxano-oxialquileno. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen productos fabricados por MOMENTIVE, de nombres comerciales: L-580, L-590, L-620, L-680, L-682, L-690, SC-154, SC-155, SC-240, L-598, L-2100, L-2171, SH-210, L-2114, SE-232, L-533, L-534, L-539, M-6682B, L-626, L-627, L-3001, L-3111, L-3415, L-3002, L-3010, L-3222, L-3416, L-3003, L-3333, L-3417, L-2171, L-3620, L-3630, L-15 3640, L-3170, L-3360, L-3350, L-3555, L-3167, L-3150, L-3151, L-5309, SH-209 y L-3184.

Ejemplos adicionales de los mismos incluyen productos fabricados por Dow Corning Toray Co., Ltd., de nombres comerciales: SF-2964, SF-2962, SF-2969, SF-2971, SF-2902L, SF-2904, SF-2908, SF-2909, SRX-274C, SZ-1328, SZ-1329, SZ-1330, SZ-1336, SZ-1346, SZ-3601, SRX-294A, IRX-280A, SRX-298, SH-190, SH-192 y SH-194.

Adicionalmente, los ejemplos de los mismos incluyen productos fabricados por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., de nombres comerciales: F-327, F-345, F-305 y F-242T; y productos fabricados por BYK Chemie, de nombres comerciales: Silbyk 9700, Silbyk 9705 y Silbyk 9710. Estos estabilizadores de espuma pueden usarse solos o en combinación de dos o más clases. La cantidad de estabilizador de espuma está en el intervalo de, por ejemplo, 0,1 a 25 3 partes en masa, o preferiblemente de 0,2 a 1,5 partes en masa, por 100 partes en masa del poliol de alto peso molecular.

Los ejemplos de otros aditivos incluyen el antioxidante anteriormente mencionado (antioxidante usado en el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de resina de poliuretano para moldeo elástico), el 30 estabilizador fotorresistente anteriormente mencionado (estabilizador fotorresistente usado en el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano para moldeo elástico) y el estabilizador multifuncional anteriormente mencionado (estabilizador multifuncional usado en el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una resina de poliuretano para RIM).

En el caso de producir la resina de poliuretano de la presente invención en forma de una espuma de poliuretano, el procedimiento de producción de la resina de poliuretano no está particularmente limitado, y puede usarse un procedimiento de espumación conocido. Por ejemplo, se combina preliminarmente como material bruto un componente (concretamente, un componente de compuesto de hidrógeno activo, un agente de espumación y un catalizador de uretanización como componentes esenciales y un agente reticulante, un estabilizador de espuma y un 40 aditivo como componentes adicionales) distinto del componente de poliisocianato para preparar una premezcla de resina. Posteriormente, se combinan el componente de poliisocianato y la premezcla de resina para efectuar un moldeo de espuma. Pueden usarse para el moldeo de espuma procedimientos conocidos tales como el proceso de espumación en plancha y el proceso de espumación en molde.

Como alternativa, pueden combinarse los diversos componentes anteriormente mencionados (concretamente, un componente de compuesto de hidrógeno activo, un agente de espumación y un catalizador de uretanización como componentes esenciales, y un agente reticulante, un estabilizador de espuma y un aditivo como componentes 45 opcionales), por ejemplo, con la premezcla de resina no preliminarmente sino inmediatamente antes de la espumación. Como proporción combinativa de componente de poliisocianato y premezcla de resina, el índice (índice), que se representa por la relación molar de grupo isocianato en el componente de poliisocianato a grupo de hidrógeno activo en el componente de compuesto de hidrógeno activo en términos de porcentaje, está en el intervalo de, por ejemplo, 70 a 180, preferiblemente de 80 a 150, o más preferiblemente de 85 a 130.

En la producción anteriormente mencionada, puede usarse también un proceso de formación mecánica de espuma. 55 El proceso de formación mecánica de espuma se efectúa de la siguiente manera. En primer lugar, se sopla aire en la premezcla de resina para batir y se forman microburbujas uniformes en la premezcla de resina (carga de aire). Posteriormente, se mezcla el poliisocianato con la misma y se hace reaccionar para curar a una temperatura de 60 a 130°C. El proceso de espumación en plancha produce artículos moldeados, por ejemplo, para ropa, material sanitario o similares. Específicamente, se moldea en primer lugar la espuma de poliuretano mediante un proceso de 60 espumación en plancha y, después de ello, se corta al tamaño predeterminado. Se dispone entonces la espuma moldeada cortada en un molde y se termoconforma de modo que tenga la forma pretendida, produciendo así un artículo moldeado. Como condiciones de termoconformación, por ejemplo, se calienta la espuma a una temperatura de 180 a 220°C durante varias docenas de segundos a varios minutos.

Por otro lado, el proceso de espumación en molde produce artículos para calzado, distribución de la presión corporal o similares. Específicamente, en primer lugar se inyecta una disolución de reacción mezclada con una premezcla de

resina y un componente de poliisocianato en un molde con la forma deseada en que la temperatura se ajusta preliminarmente a, por ejemplo, 40 a 70°C. Posteriormente, se espuma la disolución de reacción en el molde produciendo una espuma de poliuretano. Se produce entonces el artículo moldeado pretendido a lo largo de las etapas posteriores tales como recubrimiento y adhesión.

5

Como resultado del proceso anterior, la resina de poliuretano de la presente invención puede obtenerse en forma de, por ejemplo, una resina de poliuretano blanda, semidura o finamente espumada (que tiene una densidad de, por ejemplo, 10 a 200 kg/m³, preferiblemente de 20 a 80 kg/m³, o más preferiblemente de 25 a 70 kg/m³). La resina de poliuretano de la presente invención así producida en forma de una espuma de poliuretano puede espumar completamente en un corto periodo de tiempo (el tiempo desde el inicio al final de la espumación es corto), tiene una baja contracción y una excelente retención de la resiliencia de impacto. Adicionalmente, incluso dado un historial de calor o luz ultravioleta, dicha resina de poliuretano tiene menos cambio de tonalidad y tiene también excelentes propiedades de amortiguación y amarilleamiento.

10

15 Por lo tanto, la resina de poliuretano de la presente invención así producida en forma de una espuma de poliuretano puede usarse en muchas aplicaciones tales como artículos de mobiliario tales como colchones y sofás; artículos de confección tales como sujetadores y hombreras; artículos de calzado tales como suelas; adicionalmente artículos de distribución de la presión corporal tales como almohadillas y cojines para vehículos; materiales termorresistentes para refrigeradores eléctricos o edificios; cargas y artículos de vehículos tales como manillas de vehículos.

20

EJEMPLOS

Aunque a continuación se describe la presente invención con referencia a los ejemplos de preparación, ejemplos de síntesis y ejemplos comparativos, la presente invención no está limitada a ninguno de ellos. En la siguiente descripción, las unidades "parte/partes" y "%" son en masa, a menos que se indique otra cosa. Los procedimientos de medida usados en los ejemplos de síntesis se muestran a continuación.

25

1) Preparación de 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano)

30 (Determinación de la concentración de cloro hidrolizable del poliisocianato)

Se determina la concentración de cloro hidrolizable presente en cada 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (de aquí en adelante abreviado como HC) según el procedimiento de ensayo para cloro hidrolizable descrito en el apéndice 3 de la norma JIS K-1556 (2000).

35

Ejemplo de preparación I (procedimiento de preparación de 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano 1 (al que se hace referencia de aquí en adelante como 1,4-B1C1))

Se usó como material bruto 1,4-bis(aminometil)ciclohexano (fabricado por Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.) que tiene una relación de trans/cis de 93/7, determinada por RMN-¹³C, para efectuar un procedimiento de fosgenación en dos etapas fría/caliente a presión.

40

Se cargó un reactor a presión con camisa equipado con un agitador de inducción electromagnética, una válvula de control de presión automática, un termómetro, un conducto de entrada de nitrógeno, un conducto de entrada de fosgeno, un condensador y una bomba de alimentación de material con 2500 partes en masa de orto-diclorobenceno. Se añadieron entonces al mismo 1425 partes en masa de fosgeno a través del conducto de entrada de fosgeno y se inició la agitación. Se circuló agua fría por la camisa del reactor para mantener la temperatura interna aproximadamente a 10°C. Se alimentó una disolución preparada disolviendo 400 partes en masa de 1,4-bis(aminometil)ciclohexano en 2500 partes en masa de orto-diclorobenceno con la bomba de alimentación para fosgenación en frío a 30°C o menos a presión atmosférica durante 60 minutos. Después de terminada la alimentación de fosgeno, se formó una suspensión densa marrón pálido en el matraz.

45

50

Posteriormente, se sometió el interior del reactor a una presión de 0,25 MPa aumentando la temperatura a 140°C durante 60 minutos, seguido de fosgenación en caliente a presión de 0,25 MPa y una temperatura de reacción de 140°C durante 2 horas. Durante la reacción de fosgenación en caliente, se rellenó con 480 partes en masa de fosgeno. El líquido del matraz se volvió un líquido transparente marrón pálido durante la reacción de fosgenación en caliente. Después de terminada la reacción de fosgenación en caliente, se introdujo nitrógeno gaseoso a 100 a 140°C con un caudal de 110 l/h para desgasificar.

55

A continuación, se separó por destilación el disolvente o-diclorobenceno a presión reducida y, después de ello, usando un tubo de destilación lleno con cuatro elementos de empaquetamiento (fabricado por Sumitomo Heavy Industries Ltd., nombre comercial: Sumitomo/Sulzer Labo Packing EX), una columna de destilación equipada con un cronómetro controlador de la relación de reflujo (fabricado por Sibata Scientific Technology Ltd., nombre comercial: columna de destilación de tipo K) y una columna de rectificación equipada con un condensador, se rectificó el resto adicionalmente con reflujo en un matraz de vidrio en condiciones de 138 a 143°C y 0,7 a 1 kPa, produciendo 382 partes en masa de 1,4-B1C1.

65

El 1,4-BIC1 tenía una pureza, determinada por cromatografía de gases, de 99,9%, una tonalidad de 5 en APHA y una relación trans/cis, determinada por RMN-¹³C, de 93/7. Contenía 19 ppm de cloro hidrolizable (HC).

Ejemplo de preparación 2 (Procedimiento de preparación de 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano 2 (al que se hace referencia de aquí en adelante como 1,4-BIC2))

Se usó como material bruto 1,4-bis(aminometil)ciclohexano (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) que tiene una relación trans/cis de 41/59, determinada por RMN-¹³C, de la misma manera que en 1,4-BIC1, produciendo 388 partes en masa de 1,4-BIC2. El 1,4-BIC2 tenía una pureza, determinada por cromatografía de gases, de 99,9%, una tonalidad de 5 en APHA y una relación de trans/cis, determinada por RMN-¹³C, de 41/59. Contenía 22 ppm de HC.

Ejemplo de preparación 3 (Procedimiento de preparación de 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano 3 (al que se hace referencia de aquí en adelante como 1,4-BIC3))

Se cargó un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, un termómetro, un condensador de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno con 865 partes en masa de 1,4-BIC1 del ejemplo de preparación 1 y 135 partes en masa de 1,4-BIC2 del ejemplo de preparación 2, y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 1 hora en atmósfera de nitrógeno. El 1,4-BIC3 resultante tenía una pureza, determinada por cromatografía de gases, de 99,9%, una tonalidad de 5 en APHA y una relación de trans/cis, determinada por RMN-¹³C, de 86/14. Contenía 19 ppm de HC.

Ejemplo de preparación 4 (Procedimiento de preparación de 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano 4 (al que se hace referencia de aquí en adelante como 1,4-BIC4))

Se efectuó la misma operación que en el ejemplo de preparación 3, produciendo 1,4-BIC4, excepto porque se usaron 769 partes en masa de 1,4-BIC1 del ejemplo de preparación 1 y 231 partes en masa de 1,4-BIC2 del ejemplo de preparación 2. El 1,4-BIC4 resultante tenía una pureza, determinada por cromatografía de gases, de 99,9%, una tonalidad de 5 en APHA y una relación de trans/cis, determinada por RMN-¹³C, de 81/19. Contenía 20 ppm de HC.

Ejemplo de preparación 5 (Procedimiento de preparación de 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano 5 (al que se hace referencia de aquí en adelante como 1,4-BIC5))

Se efectuó la misma operación que en el ejemplo de preparación 3, produciendo 1,4-BIC5, excepto porque se usaron 692 partes en masa de 1,4-BIC1 del ejemplo de preparación 1 y 308 partes en masa de 1,4-BIC2 del ejemplo de preparación 2. El 1,4-BIC5 resultante tenía una pureza, determinada por cromatografía de gases, de 99,9%, una tonalidad de 5 en APHA y una relación de trans/cis, determinada por RMN-¹³C, de 77/23. Contenía 20 ppm de HC.

Ejemplo de preparación 6 (Procedimiento de preparación de 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano 6 (al que se hace referencia de aquí en adelante como 1,4-BIC6))

Se efectuó la misma operación que en el ejemplo de preparación 3, produciendo 1,4-BIC6, excepto porque se usaron 173 partes en masa de 1,4-BIC1 del ejemplo de preparación 1 y 827 partes en masa de 1,4-BIC2 del ejemplo de preparación 2. El 1,4-BIC6 resultante tenía una pureza, determinada por cromatografía de gases, de 99,9%, una tonalidad de 5 en APHA y una relación de trans/cis, determinada por RMN-¹³C, de 50/50. Contenía 21 ppm de HC.

Ejemplo de preparación 7 (Procedimiento de preparación de 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano 7 (al que se hace referencia de aquí en adelante como 1,4-BIC7))

Se efectuó la misma operación que en el ejemplo de preparación 3, produciendo 1,4-BIC7, excepto porque se usaron 577 partes en masa de 1,4-BIC1 del ejemplo de preparación 1 y 423 partes en masa de 1,4-BIC2 del ejemplo de preparación 2. El 1,4-BIC7 resultante tenía una pureza, determinada por cromatografía de gases, de 99,9%, una tonalidad de 5 en APHA y una relación de trans/cis, determinada por RMN-¹³C, de 71/29. Contenía 21 ppm de HC.

2) Síntesis y evaluación de elastómero

(Contenido de grupo isocianato de la disolución de prepolímero terminado con grupo isocianato/unidad: % en masa)
Se determinó el contenido de grupo isocianato de la disolución de prepolímero terminado con grupo isocianato mediante el procedimiento de titulación con n-dibutilamina según la norma JIS K-J556, usando un titulador potenciométrico.

Ejemplo de síntesis 1 (Síntesis de prepolímero (A))

Se cargó un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, un termómetro, un condensador de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno con 230,8 partes en masa de 1,4-BIC1 del ejemplo de preparación 1 y 1000 partes en peso de adipato de poliesterpoliol (nombre comercial: Takelac U-2024, fabricado por Mitsui Chemicals Polyurethanes; Inc., abreviado como U-2024) que tiene un peso molecular medio numérico de 2000. Se dejó reaccionar la mezcla a 80°C

en atmósfera de nitrógeno hasta que el contenido de grupo isocianato fue de 4,70% en masa, produciendo un prepolímero terminado con grupo isocianato (A) (abreviado de aquí en adelante como prepolímero (A)).

Ejemplo de síntesis 2 (Síntesis de prepolímero (B))

5 Se produjo un prepolímero (B) mediante la misma formulación y operativa de combinación que en el ejemplo de síntesis 1, excepto por 230,8 partes en masa de 1,4-BIC3 del ejemplo de preparación 3.

Ejemplo de síntesis 3 (Síntesis de prepolímero (C))

10 Se produjo un prepolímero (C) mediante la misma formulación y operativa de combinación que en el ejemplo de síntesis 1, excepto por 230,8 partes en masa de 1,4-BIC4 del ejemplo de preparación 4.

Ejemplo de síntesis 4 (Síntesis de prepolímero (D))

15 Se produjo un prepolímero (B) mediante la misma formulación y operativa de combinación que en el ejemplo de síntesis 1, excepto porque se usaron 197,6 partes en masa de 1,4-BIC4 del ejemplo de preparación 4 y 30,2 partes en masa de diisocianato de hexametileno (HDI, nombre comercial: TAKENATE T-700, fabricado por Mitsui Chemicals Polyurethanes, Inc.) para reaccionar hasta que el contenido de grupo isocianato fue de 4,77% en masa.

Ejemplo de síntesis 5 (Síntesis de prepolímero (E))

20 Se produjo un prepolímero (E) mediante la misma formulación y operativa de combinación que en el ejemplo de síntesis 1, excepto por 230,8 partes en masa de 1,4-BIC5 del ejemplo de preparación 5.

Ejemplo de síntesis 6 (Síntesis de prepolímero (F))

25 Se produjo un prepolímero (F) mediante la misma formulación y operativa de combinación que en el ejemplo de síntesis 1, excepto por 230,8 partes en masa de 1,4-BIC6 del ejemplo de preparación 6.

Ejemplo de síntesis 7 (Síntesis de prepolímero (G))

30 Se produjo un prepolímero (G) mediante la misma formulación y operativa de combinación que en el ejemplo de síntesis 1, excepto por 230,8 partes en masa de 1,4-BIC2 del ejemplo de preparación 2. Se muestra la formulación de estos prepolímeros en la Tabla 1.

[Tabla 1]

		Ejemplo de síntesis 1	Ejemplo de síntesis 2	Ejemplo de síntesis 3	Ejemplo de síntesis 4	Ejemplo de síntesis 5	Ejemplo de síntesis 6	Ejemplo de síntesis 7
Prepolímero		A	B	C	D	E	F	G
Poliisocianato (partes en masa)	1,4-BIC1	230,8	-	-	-	-	-	-
	1,4-BIC2	-	-	-	-	-	-	230,8
	1,4-BIC3	-	230,8	-	-	-	-	-
	1,4-BIC4	-	-	230,8	197,6	-	-	-
	1,4-BIC5	-	-	-	-	230,8	-	-
	1,4-BIC6	-	-	-	-	-	230,8	-
	HDI	-	-	-	30,2	-	-	-
Relación de trans (% en moles)	93	86	81	81	77	50	41	
Poliol (partes en masa)	U-2024	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

Ejemplo 1 (Síntesis de elastómero (A))

40 Se rellenó un recipiente de acero inoxidable con 1230,8 partes en masa de prepolímero (A) ajustado preliminarmente a 80°C, 3,9 partes en masa de un estabilizador termorresistente (nombre comercial: IRGANOX 1135, fabricado por Ciba Specialty Chemicals K. K.) y 0,32 partes en masa de una disolución que tiene un 4% en masa de catalizador (octilato de estaño, nombre comercial: Stanoct, fabricado por API Corporation) diluidas usando

45 adipato de diisononilo (nombre comercial: DINA, fabricado por J-PLUS Co., Ltd.) y, usando un motor Three-One (nombre comercial: HEIDON FBL3000, fabricado por Shinto Scientific Co., Ltd.), se mezcló la mezcla con agitación a 600 rpm durante aproximadamente 1 minuto. Posteriormente, se añadieron 61,4 partes en masa de 1,4-butanodiol (fabricado por Wako Pure Chemicals Industries, Ltd., abreviado como 1,4-BD) ajustado preliminarmente a 80°C como extensor de cadena. Se agitó completamente la mezcla durante aproximadamente otros 2 minutos hasta que

fue enteramente uniforme y, después de ello, se efectuó una despumación a vacío inmediatamente para despumar la disolución mezclada. Teniendo cuidado de no rellenar con la espuma un molde de lámina, bloque y botón, que se recubrieron preliminarmente con un agente de desmoldeo (nombre comercial: MIRAX RS-102, fabricado por Miyoshi Oil & Fat Co., Ltd.) y se controlaron a una temperatura de 100°C, se inyectó la disolución mezclada en los mismos y se dejó reaccionar a 100°C durante 22 horas. Después de ello, se retiró un elastómero (A) del molde, y se determinó su dureza a las 4 horas en condiciones de temperatura y humedad constantes de temperatura ambiente a 23°C y 50% de humedad relativa. Se envejeció adicionalmente el elastómero (A) durante 7 días y, después de ello, se midieron las propiedades físicas del mismo.

10 Ejemplo 2 (Síntesis de elastómero (B))

Se produjo un elastómero (B) mediante la misma formulación y operativa de combinación que en el ejemplo 1, excepto porque se usaron 1230,8 partes en masa de prepolímero (B) en lugar de prepolímero (A).

15 Ejemplo 3 (Síntesis de elastómero (C))

Se produjo un elastómero (C) mediante la misma formulación y operativa de combinación que en el ejemplo 1, excepto porque se usaron 1230,8 partes en masa de prepolímero (C) en lugar de prepolímero (A).

20 Ejemplo 4 (Síntesis de elastómero (D))

Se produjo un elastómero (D) mediante la misma formulación y operativa de combinación que en el ejemplo 1, excepto porque se usaron 1227,8 partes en masa de prepolímero (D) y 62,2 partes en masa de 1,4-butanodiol en lugar de prepolímero (A).

25 Ejemplo comparativo 1 (Síntesis de elastómero (E))

Se produjo un elastómero (E) mediante la misma formulación y operativa de combinación que en el ejemplo 1, excepto porque se usaron 1230,8 partes en masa de prepolímero (E) en lugar de prepolímero (A).

30 Ejemplo comparativo 2 (Síntesis de elastómero (F))

Se produjo un elastómero (F) mediante la misma formulación y operativa de combinación que en el ejemplo 1, excepto porque se usaron 1230,8 partes en masa de prepolímero (F) en lugar de prepolímero (A).

35 Ejemplo comparativo 3 (Síntesis de elastómero (G))

Se produjo un elastómero (G) mediante la misma formulación y operativa de combinación que en el ejemplo 1, excepto porque se usaron 1230,8 partes en masa de prepolímero (F) en lugar de prepolímero (A).

40 Evaluación

En cuanto a los elastómeros obtenidos en estos ejemplos y ejemplos comparativos (de aquí en adelante abreviado a cada elastómero), se determinaron la dureza, desarrollo de dureza, deformación permanente por compresión, resistencia a la tracción, temperatura de reblandecimiento y temperatura de agregación del segmento duro usando DSC mediante los siguientes procedimientos. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

<Dureza: Shore A>

50 Se midió la dureza Shore A según la norma "TIS K-7311 Procedimientos de ensayo para elastómeros de poliuretano termoplásticos", y se expresaron numéricamente los resultados.

<Desarrollo de dureza >

55 Se retiró cada elastómero del molde y se dejó reposar entonces en condiciones normales durante 4 horas. Se efectuó inmediatamente la medida de la dureza y se estableció el resultado a un valor (A) el día 0. Adicionalmente, se determinó la dureza después de 7 días (B). Usando estos valores, se obtuvo el valor de desarrollo de dureza mediante la siguiente ecuación:

60 Desarrollo de dureza = $(B-A)/7$

Cuanto menor se volvía el valor, menos cambiaba la dureza después del desmoldeo, dando como resultado un excelente desarrollo de dureza.

65 <Deformación permanente por compresión (unidad: %)>

Según la norma “JIS K-6262 Caucho vulcanizado o termoplástico- determinación de la deformación por compresión a temperaturas ambiente, elevada o baja”, se determinó la deformación permanente por compresión usando una pieza de ensayo de gran tamaño a una temperatura de 23°C y una relación de compresión de la pieza de ensayo del 25% durante un tiempo de retención de 22 horas.

5

<Resistencia a la tracción (unidad: GPa)>

Se realizó un ensayo de tracción usando una lámina obtenida según el procedimiento descrito en la norma “JIS K-7311 Procedimientos de ensayo para elastómeros de poliuretano termoplásticos”. Se troqueló la pieza de ensayo con un troquel de tipo mancuerna de JIS nº 3 y se determinó la resistencia a la tracción usando una máquina de ensayo de resistencia a la tracción (fabricada por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd., nombre comercial: Full-automatic rubber tension tester, Tipo: AE-CT) en condiciones de longitud de calibre de 20 mm y velocidad de tracción de 300 mm/min. Se determinó al área (valor integrado) de la tensión bajo la curva de tensión-tracción en el punto de rotura como la resistencia a la tracción.

15

<Temperatura de reblandecimiento (unidad: °C)>

Se determinó la temperatura de reblandecimiento usando un dispositivo fabricado por Seiko Instruments Inc., nombre comercial: TMA/SS6000, según la norma “JIS K-7196 Procedimiento de ensayo para la temperatura de reblandecimiento de película termoplástica y laminado por análisis termomecánico”. Se usó un penetrador con un diámetro de 1,0 mm y una carga de 0,49 N a una velocidad de calentamiento de 5°C/min en atmósfera de nitrógeno N₂.

<Temperatura de agregación del segmento duro determinada usando DSC (unidad: 0°C)>

25

Se determinó la temperatura de agregación usando un calorímetro de barrido diferencial (fabricado por SII NanoTechnology Inc., nombre comercial: EXSTAR6000 PC station y DSC220C). Se muestrearon aproximadamente 8 mg de poliuretano cortando superficialmente, de modo que la pieza cortada tuviera una forma capaz de entrar en contacto con una hoja de aluminio lo más estrechamente posible. Se usó como muestra de ensayo una pieza obtenida cubriendo la hoja de aluminio y corrugándola. De forma similar, se usó una pieza de alúmina muestreada como muestra de referencia. Se dispusieron la muestra de ensayo y la muestra de referencia en la posición predeterminada de la celda, después de ello se calentó a -90°C a una velocidad de 10°C/min bajo flujo de nitrógeno a un caudal de 40 ml/min, y se mantuvo a la misma temperatura durante 5 minutos. Posteriormente, se aumentó la temperatura a 270°C a una velocidad de 10°C/min. Se mantuvieron adicionalmente ambas muestras a 270°C durante 5 minutos y se enfriaron entonces a -70°C a una velocidad de 10°C/min. La temperatura del pico exotérmico que aparece durante el proceso de enfriamiento se definió como la temperatura de agregación del segmento duro. Los resultados de medida de DSC del ejemplo 3 y el ejemplo comparativo 1 se muestran en la FIG. 1. En la FIG. 1, se indicaba la temperatura de agregación del segmento duro por una flecha.

[Tabla 2]

		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3
Poliuretano		A	B	C	D	E	F	G
Prepolímero (partes en masa)		A 1230,8	B 1230,8	C 1230,8	D 1227,8	E 1230,8	F 1230,8	G 1230,8
Extensor de cadena (partes en masa)	1,4-BD	61,4	61,4	61,4	62,2	61,4	61,4	61,4
Estabilizador termorresistente (partes en masa)	IRGANOX 1135	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9
Catalizador (partes en masa)	Octilato de estaño al 4%	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32
Evaluación de las propiedades físicas	Dureza (Shore A)	93	92	90	90	87	81	76
	Desarrollo de dureza	0,14	0,18	0,37	0,38	0,69	1,14	1,86
	Deformación permanente por compresión (%)	15,0	15,1	15,2	15,5	16,9	17,3	17,8
	Resistencia a la tracción (GPa)	10,9	11,7	11,5	11,1	8,71	8,36	5,77
	Temperatura de reblandecimiento (°C)	164,5	162,3	160,2	159,1	150,1	137,2	134,2
	Temperatura de agregación del segmento duro	76,3	68,2	60,8	58,7	40,9	n.d.	n.d.

3) Síntesis y evaluación de la resina de poliuretano óptica (lente)

5

a) Cuando el componente de compuesto de hidrógeno activo es un componente de polioli:

Ejemplo de síntesis 1 (Síntesis de prepolímero (A))

- 10 Se añadieron a un reactor equipado con un agitador, un termómetro, un tubo condensador y un tubo de introducción de nitrógeno 100 partes en masa de polieterpoliol (iniciador: trimetilolpropano, nombre comercial: Actcol T-880, fabricado por Mitsui Chemicals Polyurethanes, Inc.) deshidratado preliminarmente por calentamiento a presión reducida, que tiene un valor medio de hidroxilo de 869 mg de KOH/g y una funcionalidad media de 3, y 505,1 partes en masa de 1,4-BIC3, y se dejó reaccionar entonces la mezcla a 90°C durante 3 horas en atmósfera de nitrógeno,
- 15 produciendo así un prepolímero terminado con grupo isocianato (A) (abreviado de aquí en adelante como prepolímero (A)) que tiene un contenido de NCO de 25,4% en masa.

Ejemplo de síntesis 2 (Síntesis de prepolímero (B))

- 20 Se produjo un prepolímero (B) mediante la misma formulación y operativa de combinación que en el ejemplo de síntesis 1, excepto porque se usó 1,4-BIC4 en lugar de 1,4-BIC3.

Ejemplo de síntesis 3 (Síntesis de prepolímero (C))

- 25 Se produjo un prepolímero (C) mediante la misma formulación y operativa de combinación que en el ejemplo de síntesis 1, excepto porque se usó 1,4-BIC7 en lugar de 1,4-BIC3.

Ejemplo 1 (Síntesis de resina de poliuretano óptica (A))

- 30 Se añadió el prepolímero (A), en una cantidad tal que la relación de equivalentes (NCO/grupo hidroxilo) de grupo isocianato en el prepolímero (A) a grupo hidroxilo en el polieterpoliol anteriormente mencionado fuera de 1,00, al polieterpoliol anteriormente mencionado (Actcol T-880) en atmósfera de nitrógeno y se agitó la mezcla a 23°C durante 3 minutos. Después de ello, se despumó a vacío la mezcla agitada con agitación durante aproximadamente 1 hora obteniendo una mezcla de reacción. Posteriormente, se inyectó la mezcla de reacción en un molde recubierto
- 35 preliminarmente con un agente de desmoldeo basado en silicona, se calentó a 120°C y se realizó una reacción de termocurado a 120°C durante 5 horas. Después de ello, se retiró una resina de poliuretano óptica (A) del molde en condiciones de temperatura y humedad constantes de 23°C y 55% de humedad relativa y se efectuaron las siguientes evaluaciones.

40 Ejemplo 2 (Síntesis de resina de poliuretano óptica (B))

Se produjo una resina de poliuretano óptica (B) mediante la misma formulación y operativa de combinación que en el ejemplo 1, excepto porque se usó el prepolímero (B) en lugar del prepolímero (A).

Ejemplo comparativo 1 (Síntesis de resina de poliuretano óptica (C))

5 Se produjo una resina de poliuretano óptica (C) mediante la misma formulación y operativa de combinación que en el ejemplo 1, excepto porque se usó el prepolímero (C) en lugar del prepolímero (A).

Evaluación

10 En cuanto a las resinas de poliuretano ópticas (A) a (C) obtenidas en estos ejemplos y ejemplo comparativo, se determinaron la apariencia, dureza, diferencia de temperatura de reblandecimiento y módulo de almacenamiento mediante los siguientes procedimientos. Los resultados se muestran en la Tabla 3

15 <Apariencia>

Se observó visualmente la apariencia. Para la observación de la apariencia, se usó una muestra preparada de la siguiente manera. Se realizó una reacción de termocurado a 120°C durante 5 horas, se retiró entonces la resina de poliuretano óptica del molde a una temperatura constante de 23°C y una humedad relativa constante de 55% y se dejó reposar la resina retirada durante 3 días en las mismas condiciones.

<Dureza: Shore D>

25 Según el ensayo de dureza de la norma ITS K7312-1996, se determinó la dureza de las resinas de poliuretano ópticas (A) a (C) en los ejemplos y ejemplo comparativo. Se usó la misma muestra que la usada en la etapa de <Apariencia> descrita anteriormente.

<Diferencia de temperatura de reblandecimiento (unidad: °C)>

30 Se determinó la temperatura de reblandecimiento usando un analizador termomecánico (fabricado por Seiko Instruments Inc., nombre comercial: TMA/SS6000) según la norma JIS K-7196 "Procedimiento de ensayo para la temperatura de reblandecimiento de una película termoplástico y laminado por análisis termomecánico". Se usó un penetrador de 1,0 mm de diámetro con una carga de 0,49 N a una velocidad de calentamiento de 5°C/min en atmósfera de nitrógeno. Debería observarse que la diferencia de temperatura de reblandecimiento es como sigue.

35 Después de realizar la reacción de termocurado a 120°C durante 5 horas como se describe en los ejemplos y ejemplo comparativo anteriores, y después de aproximadamente 12 horas a temperatura constante de 23°C y humedad relativa constante de 55%, se obtuvieron las resinas de poliuretano ópticas (A) a (C), cada una con una temperatura de reblandecimiento (a/unidad: °C), y después de 3 días a la temperatura y humedad constantes anteriormente mencionadas, se obtuvieron las resinas de poliuretano ópticas (A) a (C), cada una con una temperatura de reblandecimiento (b/unidad: °C). Por lo tanto, la diferencia de temperatura de reblandecimiento hace referencia a la diferencia (b-a/unidad: °C) entre la temperatura de reblandecimiento (a/unidad: °C) y la temperatura de reblandecimiento (b/unidad: °C).

<Módulo de almacenamiento a 170°C (unidad: MPa)>

45 Se midió la dependencia de la temperatura del módulo de almacenamiento de poliuretano termoendurecible usando un dispositivo de medida de viscoelasticidad dinámica (fabricado por Rheometrics Far East Ltd., nombre comercial: RSA-III). Se usó la misma muestra que la usada en la etapa de <Apariencia> descrita anteriormente. Se determinó el módulo de almacenamiento a 170°C en condiciones de temperatura de temperatura ambiente a 350°C, en atmósfera de aire, a una velocidad de calentamiento de 5°C/min y una frecuencia de medida de 1 Hz.

[Tabla 3]

		Ej. 1	Ej. 2	Ej. comp. 1
Resina de poliuretano óptica		A	B	C
Prepolímero		A	B	C
Relación de trans en 1,4-BIC (% en moles)		86	81	71
Evaluación de las propiedades físicas	Apariencia	Transparente incoloro	Transparente incoloro	Transparente incoloro
	Dureza (Shore D)	89	89	88
	Diferencia de temperatura de reblandecimiento (°C)	2,2	2,8	6,8
	Módulo de almacenamiento a 170°C (MPa)	21,6	19,4	11,2

55 b) Cuando el componente de compuesto de hidrógeno activo es politol:

Ejemplo 1 (Síntesis de resina de poliuretano óptica (D))

Se añadió 1,4-BIC3, en una cantidad tal que la relación de equivalentes (NCO/grupo tiol) de grupo isocianato a grupo tiol en tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol era de 1,0, a tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol (fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.), obteniendo una mezcla de reacción. Posteriormente, se mezclaron 0,01 partes en masa de dicloruro de dimetilestano con un total de 100 partes en masa de la mezcla de reacción sin mezclar burbujas de aire.

A continuación, se despumó completamente la mezcla de reacción y se inyectó entonces en un molde de vidrio, que se sometió a tratamiento de desmoldeo. Calentando el molde gradualmente de 30 a 120°C durante 22 horas, se efectuó finalmente la polimerización a 120°C durante 5 horas. Después de terminada la reacción de polimerización, se enfrió gradualmente el molde a temperatura ambiente, y un día después, se retiró del molde una resina de poliuretano óptica (D) (tiouretano termoendurecible). Posteriormente, se dejó reposar la resina de poliuretano óptica (D) durante 5 días a una temperatura constante de 23°C y una humedad relativa constante de 55%, y se realizó la siguiente evaluación.

Ejemplo comparativo 1 (Síntesis de resina de poliuretano óptica (E))

Se produjo una resina de poliuretano óptica (E) mediante la misma formulación y operativa de combinación que en el ejemplo 1, excepto porque se usó 1,4-BIC7 en lugar de 1,4-BIC3.

Evaluación

En cuanto a las resinas de poliuretano ópticas (D) y (E) obtenidas en estos ejemplos y ejemplo comparativo, se determinaron la apariencia, índice de refracción, resistencia a impactos y diferencia de temperatura de reblandecimiento mediante los siguientes procedimientos. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

<Apariencia>

Se observó visualmente la apariencia. Para la observación de la apariencia, se usó una muestra preparada de la siguiente manera. Después de terminada la reacción de polimerización a 120°C durante 5 horas, se retiraron las resinas de poliuretano ópticas (D) y (E) del molde a una temperatura constante de 23°C y una humedad relativa constante de 55% y se dejaron reposar las resinas retiradas durante 5 días en las mismas condiciones.

<Diferencia de temperatura de reblandecimiento (unidad: °C)>

Se determinó la temperatura de reblandecimiento usando un analizador termomecánico (fabricado por Seiko Instruments Inc., nombre comercial: TMA/SS6000) según la norma JIS K-7196 "Procedimiento de ensayo para la temperatura de reblandecimiento de una película termoplástica y laminado por análisis termomecánico". Se usó un penetrador de 1,0 mm de diámetro con una carga de 0,49 N a una velocidad de calentamiento de 5°C/min en atmósfera de nitrógeno. Debería observarse que la diferencia de temperatura de reblandecimiento es como sigue. Después de terminada la reacción de polimerización a 120°C durante 5 horas como se describe en los ejemplos y ejemplo comparativo anteriores, y después de aproximadamente 12 horas a temperatura constante de 23°C y humedad relativa constante de 55%, se obtuvieron las resinas de poliuretano ópticas (D) y (E), cada una con una temperatura de reblandecimiento (a/unidad: °C), y después de 5 días a la temperatura y humedad constantes anteriormente mencionadas, se obtuvieron las resinas de poliuretano ópticas (D) a (E), cada una con una temperatura de reblandecimiento (b/unidad: °C). Por lo tanto, la diferencia de temperatura de reblandecimiento hace referencia a la diferencia (b-a/unidad: °C) entre la temperatura de reblandecimiento (a/unidad: °C) y la temperatura de reblandecimiento (b/unidad: °C).

<Índice de refracción>

Se determinó el índice de refracción a 20°C usando un refractómetro Pulfrich.

<Resistencia a impactos (ensayo de caída de bola)>

Se realizó un ensayo de caída de bola según la técnica descrita en las normas FDA (1972) respecto a impactos en lentes de gafas. Específicamente, después de dejar caer una bola de acero desde una altura de 127 cm sobre las resinas de poliuretano ópticas (D) y (E), se observó visualmente en los productos curados un cambio de apariencia, y se evaluó la resistencia a impactos según los siguientes criterios.

En el ensayo de resistencia a impactos, se usó una muestra preparada de la siguiente manera. Después de terminada la reacción de polimerización a 120°C durante 5 horas, se retiraron las resinas de poliuretano ópticas (D) y (E) del molde a una temperatura constante de 23°C y una humedad relativa constante de 55%, y se dejaron reposar las resinas retiradas durante 5 días en las mismas condiciones.

Buena: Aunque se dejó caer una bola de acero de 642 g de peso, no se observó cambio en la apariencia del producto curado.

Mala: Después de dejar caer una bola de acero de 642 g de peso, se observó una fisura en el producto curado.

5

[Tabla 4]

		Ej.	Ej. comp. 1
Resina de poliuretano óptica		D	E
Relación de trans en 1,4-BIC (% en moles)		86	71
Evaluación de propiedades físicas	Apariencia	Incolora transparente	Incolora transparente
	Diferencia de temperatura de reblandecimiento (°C)	1,7	4,7
	Índice de refracción	1,56	1,56
	Resistencia a impactos	Buena	Buena

4) Síntesis y evaluación de resina y película de poliuretano acuoso (concentración de grupo carboxilo del prepolímero terminado con grupo isocianato/unidad: mmol/g)

Se determinó la concentración de grupo hidrófilo del prepolímero terminado con grupo isocianato mediante titulación por neutralización usando un titulador potenciométrico (fabricado por Hiranuma Sangyo Co., Ltd., modelo: COM-980). Específicamente, se pesaron aproximadamente 1,5 g de una disolución de prepolímero antes de añadir TEA y se disolvieron en 40 ml de disolvente mixto de tolueno/etanol (la relación en volumen de tolueno/etanol era de 2/1) preparado preliminarmente. Se realizó entonces una titulación potenciométrica usando 0,1 mol/l de hidróxido de potasio que contiene etanol (reactivo de titulación con factor) para determinar la concentración de grupo carboxilo.

Puesto que la muestra medida era una disolución del prepolímero en acetonitrilo, se corrigió para tener la masa del prepolímero basándose en la cantidad de disolvente cargada, y se calculó la concentración de grupo carboxilo del prepolímero a partir del valor medido realmente.

(Concentración de grupo oxietileno del prepolímero terminado con grupo isocianato/unidad % en masa)

Se disolvieron en 5 ml de cloroformo deuterado 0,5 g de un prepolímero terminado en isocianato. Se añadió adicionalmente una cantidad dada de tetracloroetano disuelto en cloroformo deuterado como sustancia patrón interno. Se determinó la concentración del grupo oxietileno mediante RMN-¹H (fabricado por JEOL, JNM-AL400) de esta disolución.

30 Ejemplo de preparación 1 (Síntesis de diol que contiene una cadena lateral de polioxietileno (A))

Se cargó un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, un termómetro, un tubo de reflujo y un tubo de introducción de nitrógeno con 1000 partes en masa de metoxipolietilenglicol (fabricado por TOHO Chemical Industry Co., Ltd.), que tiene un peso molecular medio numérico de 1000, y con 1682 partes en masa de diisocianato de 1,6-hexametileno (nombre comercial: TAKENATE-700, fabricado por Mitsui Chemicals Polyurethanes, Inc.), y se dejó reaccionar la mezcla a 90°C durante 9 horas en atmósfera de nitrógeno. Se sometió la disolución de reacción resultante a destilación en capa fina para retirar el diisocianato de 1,6-hexametileno no reaccionado, de modo que se obtuvo un monoisocianato que contenía un grupo polioxietileno. A continuación, se cargó un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, un termómetro, un tubo de reflujo y un tubo de introducción de nitrógeno con 82,5 partes en masa de dietanolamina y se añadieron gota a gota gradualmente 917,5 partes en masa del monoisocianato anteriormente mencionado al mismo con enfriamiento con aire en atmósfera de nitrógeno, de modo que la temperatura de reacción no superara 70°C. Después de terminada la adición gota a gota, se agitó la mezcla a 70°C durante aproximadamente 1 hora en atmósfera de nitrógeno y se confirmó entonces que el grupo isocianato había desaparecido, de modo que se obtuvo un diol que contenía una cadena lateral de polioxietileno (A). Como resultado de la medida por RMN-¹H, la concentración de grupo oxietileno en el diol que contiene una cadena lateral de polioxietileno (A) era de 76% en masa.

Ejemplo de síntesis 1 (Síntesis de disolución de prepolímero (A))

Se cargó un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, un termómetro, un condensador de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno con 265 partes en masa de 1,4-BIC3 y 1000 partes en masa de adipato de poliesterpoliol (nombre comercial: Takelac U-5620, fabricado por Mitsui Chemicals Polyurethanes, Inc., de aquí en adelante abreviado como U-5620), que tiene un peso molecular medio numérico de 2000 y se calentó preliminarmente a 110°C y se secó a presión reducida, con 1366 partes en masa de acetonitrilo (de aquí en adelante abreviado como AN) y 59 partes en masa de ácido dimetilolpropiónico (de aquí en adelante abreviado como DMPA), que se calentó y secó a presión reducida de la misma manera que el poliesterpoliol, y se dejó reaccionar la mezcla a 75°C durante 8 horas en atmósfera de nitrógeno. Se obtuvo así una disolución de prepolímero terminado con grupo isocianato (a la

que se hace referencia de aquí en adelante como disolución de prepolímero) que tiene un contenido de grupo isocianato de 1,10% en masa.

Posteriormente, se enfrió esta disolución de reacción a 20°C y se añadieron a la misma 42 partes en peso de trietilamina (de aquí en adelante abreviada como TEA). Es decir, se añadió TEA de modo que la mezcla tuviera un peso equivalente de 0,95 con respecto al grupo hidrófilo (grupo carboxilo) en el prepolímero terminado con grupo isocianato. Después de ello, se mezcló la mezcla añadida con agitación a la misma temperatura durante 30 minutos para obtener así una disolución de prepolímero terminado con grupo isocianato (A) (abreviado de aquí en adelante como prepolímero) en que el ácido carboxílico se neutralizaba con TEA. Se muestran los detalles de las condiciones de síntesis y propiedades de la disolución de prepolímero (A) así obtenido en la Tabla 5.

En la Tabla 5, "relación de equivalentes de grupo isocianato" hace referencia a la relación de equivalentes (NCO/grupo hidroxilo) de grupo isocianato en el componente de poliisocianato a grupo hidroxilo en el polioliol de alto peso molecular y el compuesto de hidrógeno activo que contiene un grupo hidrófilo.

Ejemplo de síntesis 2 (Síntesis de disolución de prepolímero (B))

Se produjo una disolución de prepolímero (B) con un contenido de grupo isocianato de 1,13% en masa mediante la misma operativa que en el ejemplo de síntesis 1, excepto porque se usaron 265 partes en masa de 1,4-BIC4 en lugar de 1,4-BIC3. Se muestran los detalles de las condiciones de síntesis y propiedades de la disolución de prepolímero (B) así obtenida en la Tabla 5.

Ejemplo de síntesis 3 (Síntesis de disolución de prepolímero (C))

Se produjo una disolución de prepolímero (C) con un contenido de grupo isocianato de 1,16% en masa mediante la misma operativa que en el ejemplo de síntesis 1, excepto porque se usaron 265 partes en masa de 1,4-BIC7 en lugar de 1,4-BIC3. Se muestran los detalles de las condiciones de síntesis y propiedades de la disolución de prepolímero (C) así obtenida en la Tabla 5.

Ejemplo de síntesis 4 (Síntesis de disolución de prepolímero (D))

Se cargó un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, un termómetro, un condensador de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno con 184 partes en masa de 1,4-BIC3, 1000 partes en masa de U-5620, que se calentó preliminarmente a 110°C y se secó a vacío, 502 partes en masa de AN, 627 partes en masa de acetona y 142 partes en masa de diol que contiene una cadena lateral de polioxietileno, que se calentó y secó a presión reducida de la misma manera que el poliesterpolioliol, y se dejó reaccionar la mezcla a 75°C durante 7 horas en atmósfera de nitrógeno. Así, se obtuvo una disolución de prepolímero (D) con un contenido de grupo isocianato de 1,01% en masa. Se muestran los detalles de las condiciones de síntesis y propiedades de la disolución de prepolímero (D) así obtenida en la Tabla 5.

Ejemplo de síntesis 5 (Síntesis de disolución de prepolímero (E))

Se produjo una disolución de prepolímero (E) con un contenido de grupo isocianato de 1,02% en masa mediante la misma operativa que en el ejemplo de síntesis 4, excepto porque se usaron 184 partes en masa de 1,4-BIC4 en lugar de 1,4-BIC3. Se muestran los detalles de las condiciones de síntesis y propiedades de la disolución de prepolímero (E) así obtenida en la Tabla 5.

Ejemplo de síntesis 6 (Síntesis de disolución de prepolímero (F))

Se produjo una disolución de prepolímero (F) con un contenido de grupo isocianato de 1,02% en masa mediante la misma operativa que en el ejemplo de síntesis 4, excepto porque se usaron 184 partes en masa de 1,4-BIC7 en lugar de 1,4-BIC3. Se muestran los detalles de las condiciones de síntesis y propiedades de la disolución de prepolímero (F) así obtenida en la Tabla 5.

[Tabla 5]

		Ejemplo de síntesis 1	Ejemplo de síntesis 2	Ejemplo de síntesis 3	Ejemplo de síntesis 4	Ejemplo de síntesis 5	Ejemplo de síntesis 6
Disolución de prepolímero		A	B	C	D	E	F
Poliisocianato (partes en masa)	1,4-BIC3	265	-	-	184	-	-
	1,4-BIC4	-	265	-	-	184	-
	1,4-BIC7	-	-	265	-	-	184
	Relación de trans (% en moles)	86	81	71	86	81	71
Poliol (partes en masa)	U-5620	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Compuesto de hidrógeno activo que tiene un componente de grupo hidrófilo (partes en masa)	DMPA	59	59	59	-	-	-
	Diol que contiene una cadena lateral de polioxietileno (A)	-	-	-	142	142	142
Disolvente (partes en masa)	AN	1367	1367	1367	502	502	502
	Acetona	-	-	-	628	628	628
Relación de equivalentes de grupo isocianato (NCO/OH)		1,45	1,45	1,45	1,55	1,55	1,55
Concentración de grupo carboxilo del prepolímero (mmol/g)		0,32	0,32	0,32	-	-	-
Concentración de grupo oxietileno del prepolímero (% en masa)		-	-	-	8,16	8,16	8,16
Equivalentes de neutralización de agente neutralizante a grupo hidrófilo (NH/COOH)		0,95	0,95	0,95	-	-	-
Agente neutralizante (partes en masa)	TEA	42	42	42	-	-	-

Ejemplo 1 (Síntesis de resina de poliuretano acuosa (A))

5

Se cargó un recipiente de acero inoxidable de 3 l con 1000 partes en masa de agua de intercambio iónico ajustada preliminarmente a 10°C y se añadieron gradualmente al mismo 750 partes en masa de disolución de prepolímero (A) ajustada preliminarmente a 20°C con agitación a 2000 rpm usando un Homo disper (nombre comercial: T.K. Homo Disper, fabricado por PRIMIX Corporation) y se dispersaron.

10

Se añadieron entonces gradualmente al mismo 14,9 partes en masa de una disolución de extensor de cadena en que se prepararon 2,99 partes en masa de hidrazina en una disolución acuosa al 20% en masa, teniendo cuidado con la generación de calor. Se estableció la relación de equivalentes de grupo amino en el extensor de cadena a grupo isocianato en el prepolímero (de aquí en adelante abreviado como la relación de equivalentes de extensor de cadena) en 0,95. Se usó hidrazina monohidratada (fabricada por Wako Pure Chemicals Industries, Ltd.) como hidrazina, y las partes en masa de hidrazina son equivalentes a las de hidrazina (lo mismo se aplica a la descripción de la relación de equivalentes de extensor de cadena y la cantidad de hidrazina usada, en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos).

15

20 Después de la adición de la disolución de extensor de cadena, se agitó la mezcla a 10 a 25°C durante 2 horas, realizando una reacción de extensión de cadena. Adicionalmente, se separó por destilación AN a presión reducida, obteniéndose así una dispersión acuosa de resina de poliuretano acuosa (A) que tiene un contenido de sólidos de 35% en masa. Se muestran los detalles de las condiciones de síntesis y propiedades de la resina de poliuretano acuosa (A) así obtenida en la Tabla 6.

25

Ejemplo 2 (Síntesis de resina de poliuretano acuosa (B))

Se produjo una dispersión acuosa de resina de poliuretano acuosa (B) mediante las mismas condiciones y operativa que en el ejemplo 1, excepto porque se usó una disolución de prepolímero (B) y se prepararon 15,4 partes en masa de una disolución de extensor de cadena en que se usaban 3,07 partes en masa de hidrazina en una disolución acuosa al 20% en masa como extensor de cadena. Se muestran los detalles de las condiciones de síntesis y

30

propiedades de la resina de poliuretano acuosa (B) así obtenida en la Tabla 6.

Ejemplo 3 (Síntesis de resina de poliuretano acuosa (C))

- 5 Se cargó un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, un termómetro, un condensador de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno con 750 partes en masa de prepolímero (D) y se calentó la mezcla a 30°C. Posteriormente, se añadieron gradualmente al mismo 1000 partes en masa de agua de intercambio iónico preliminarmente ajustada a 20°C para preparar una dispersión acuosa, y se añadieron 49,2 partes en masa de una disolución de extensor de cadena en que se preparaban 9,85 partes en masa de hexametildiamina (fabricada por Wako Pure Chemicals Industries, Ltd., a la que se hace referencia de aquí en adelante como HDA) en una disolución acuosa al 20% en masa para causar la extensión de cadena.

- Después de añadir la disolución de extensor de cadena, se dejó proseguir la reacción de extensión de cadena con agitación a 10 a 25°C durante 2 horas. Adicionalmente, se separaron por destilación AN y acetona a presión reducida, obteniéndose así una dispersión acuosa de resina de poliuretano acuosa (C) que tiene un contenido de sólidos de 35% en masa. Se muestran los detalles de las condiciones de síntesis y propiedades de la resina de poliuretano acuosa (C) así obtenida en la Tabla 6.

Ejemplo 4 (Síntesis de resina de poliuretano acuosa (D))

- 20 Se produjo una dispersión acuosa de resina de poliuretano acuosa (D) mediante las mismas condiciones y operativa que en el ejemplo 3, excepto porque se usó la disolución de prepolímero (E) y se usaron 49,6 partes en masa de una disolución de extensor de cadena en que se preparaban 9,92 partes en masa de HDA en una disolución acuosa al 20% en masa como extensor de cadena. Se muestran los detalles de las condiciones de síntesis y las propiedades de la resina de poliuretano (D) así obtenida en la Tabla 6.

Ejemplo comparativo 1 (Síntesis de resina de poliuretano acuosa (E))

- 30 Se produjo una dispersión acuosa de resina de poliuretano acuosa (E) mediante las mismas condiciones y operativa que en el ejemplo 1, excepto porque se usó la disolución de prepolímero (C) y se usaron 15,8 partes en masa de una disolución de extensor de cadena en que se preparaban 3,15 partes en masa de hidrazina en una disolución acuosa al 20% en masa como extensor de cadena. Se muestran los detalles de las condiciones de síntesis y propiedades de la resina de poliuretano acuosa (E) así obtenida en la Tabla 6.

Ejemplo comparativo 2 (Síntesis de resina de poliuretano acuosa (F))

- 40 Se produjo una dispersión acuosa de resina de poliuretano acuosa (F) mediante las mismas condiciones y operativa que en el ejemplo 1, excepto porque se usó la disolución de prepolímero (F) y se usaron 49,7 partes en masa de una disolución de extensor de cadena en que se preparaban 9,94 partes en masa de HDA en una disolución acuosa al 20% en masa como extensor de cadena. Se muestran los detalles de las condiciones de síntesis y propiedades de la resina de poliuretano acuosa (F) así obtenida en la Tabla 6.

Evaluación

- 45 En cuanto a la resina de poliuretano acuosa (abreviada de aquí en adelante como cada resina de poliuretano acuosa) obtenida en estos ejemplos y ejemplos comparativos, se determinaron la resistencia a ácidos (resistencia a ácido oleico), temperatura de reblandecimiento, resistencia a la rotura por tracción, alargamiento de rotura y desarrollo de resistencia mediante los siguientes procedimientos. Se muestran los resultados en la Tabla 6.

- 50 <Preparación de la muestra de ensayo >

- Se aplicó cada una de las resinas de poliuretano acuosas (A), (B) y (E) sobre una película de OHP desgrasada con acetona, usando un aplicador, y se secó entonces a 110°C durante 1 hora, obteniéndose películas de aproximadamente 60 µm de grosor. Posteriormente, se envejeció cada una de las películas durante 1 semana en un laboratorio a 23°C y 55% de humedad relativa. Se produjeron así muestras de ensayo.

- Se dispuso cada una de las resinas de poliuretano acuosas (C), (D) y (F) en una bandeja de plástico y se aplicó sobre ellas vapor saturado a una temperatura de al menos 90°C durante aproximadamente 1 minuto para solidificar las resinas. Se dejaron reposar las resinas solidificadas en laboratorio a 23°C y 55% de humedad relativa durante un día y una noche completos y, después de ello, se secaron a 110°C durante 2 horas, produciendo películas de aproximadamente 250 µm de grosor. Posteriormente, se envejeció cada una de las películas durante 1 semana en laboratorio a 23°C y 55% de humedad relativa. Se produjeron así muestras de ensayo.

<Resistencia a ácido oleico (unidad: %)>

- 65 Se cortó la muestra de ensayo de cada resina de poliuretano acuosa en una pieza de 1 x 10 cm de tamaño y se

midió la masa de la pieza de muestra de ensayo. Posteriormente, se sumergió la muestra de ensayo en ácido oleico (fabricado por Wako Pure Chemicals Industries, Ltd.) a 23°C durante 7 días. Después de la inmersión, se limpió rápidamente el ácido oleico adherido a la superficie de la muestra de ensayo antes de la medida de masa de la muestra de ensayo. Se midió entonces la masa de la muestra de ensayo después de la inmersión. Se calculó la resistencia al ácido oleico (%) a partir de la masa de muestra de ensayo antes y después de la inmersión en ácido oleico mediante la siguiente ecuación:

Resistencia a ácido oleico (%)= (masa (g) de la muestra de ensayo después de inmersión – masa (g) de la muestra de ensayo antes de inmersión / masa (g) de la muestra de ensayo antes de inmersión x 100

10

<Temperatura de reblandecimiento (unidad: °C)>

Se troqueló la muestra de ensayo de cada una de las resinas de poliuretano a un tamaño de 5 mm de anchura y 50 mm de longitud con un troquel de tipo mancuerna. Posteriormente, se usó un aparato de medida de viscoelasticidad dinámica (fabricado por IT MEASUREMENT CONTROL Co, Ltd., modelo: DVA-200) para esta muestra de ensayo, y se midió la viscoelasticidad dinámica de la muestra de ensayo en condiciones de modo de tensión, longitud de calibre de 25 mm, velocidad de calentamiento de 5°C/min y frecuencia de medida de 10 Hz. En la región en que se curvaba el módulo de almacenamiento de una región de meseta de tipo caucho o cuero, se determinó el punto de intersección de cada tangente del módulo de almacenamiento y se definió esa temperatura como la temperatura de reblandecimiento.

<Resistencia a la rotura por tracción (TS) (unidad: %)>

Se troqueló la muestra de ensayo de cada una de las resinas de poliuretano a un tamaño de 1 cm de anchura y 10 cm de longitud con un troquel de tipo mancuerna. Posteriormente, se usó una máquina de ensayo de tracción y compresión (fabricada por INTESCO co., Ltd., Modelo 205N) para esta muestra de ensayo y se realizó el ensayo de tracción en condiciones de 23°C, una velocidad de tracción de 300 m/min y una distancia entre mandriles de 50 mm. Se determinó así la resistencia a la rotura por tracción (TS) de cada resina de poliuretano acuosa.

30 <Alargamiento de rotura (EL) (unidad: %)>

Se troqueló la muestra de ensayo de cada una de las resinas de poliuretano a un tamaño de 1 cm de anchura y 10 cm de longitud con un troquel de tipo mancuerna. Posteriormente, se usó una máquina de ensayo de tracción y compresión (fabricada por INTESCO co., Ltd., Modelo 205N) para esta muestra de ensayo y se realizó el ensayo de tracción en condiciones de 23°C, una velocidad de tracción de 300 m/min y una distancia entre mandriles de 50 mm. Se determinó así el alargamiento de rotura (EL) de cada resina de poliuretano acuosa.

<Desarrollo de resistencia (unidad: MPa/día)>

40 Después de terminado el tratamiento térmico a 110°C durante la producción de la muestra de ensayo, se realizó el ensayo de tracción estableciendo la resistencia a la rotura por tracción de la muestra de ensayo después de dejar reposar durante 1 hora en sala a 23°C y 55% de humedad relativa como TS1 (MPa) y la resistencia a la rotura por tracción de la muestra de ensayo después de pasados 7 días como TS2 (MPa), y se determinó el desarrollo de resistencia por la siguiente ecuación:

45

Desarrollo de resistencia= (TS2-TS1)/7

[Tabla 6]

		Ej. 1	Ej. 2	Ej. comp. 1
Resina de poliuretano acuosa		A	B	E
Disolución de prepolímero (partes en masa)		A 750	B 750	C 750
Agua de intercambio iónico (partes en masa)		1000	1000	1000
Extensor de cadena (partes en masa)	Hidrazina	2,99	3,07	3,15
	Disolución acuosa que contiene 20% en masa de extensor de cadena	14,9	15,4	15,8
Evaluación de las propiedades físicas	Resistencia al ácido oleico (%)	8,1	8,3	9,1
	Temperatura de reblandecimiento (°C)	194	192	184
	TS (MPa)	46	44	38
	EL (%)	415	420	440
	Desarrollo de resistencia (MPa/día)	0,05	0,2	1,0

		Ej. 3	Ej. 3	Ej. comp. 2
Resina de poliuretano acuosa		C	D	F
Disolución de prepolímero (partes en masa)		D 750	E 750	F 750
Agua de intercambio iónico (partes en masa)		1000	1000	1000
Extensor de cadena (partes en masa)	HDA	9,85	9,92	9,94
	Disolución acuosa que contiene 20% en masa de extensor de cadena	49,2	49,6	49,7
Evaluación de las propiedades físicas	Resistencia al ácido oleico (%)	18,7	19,2	21,6
	Temperatura de reblandecimiento (°C)	202	199	193
	TS (MPa)	27,3	26	22,2
	EL (%)	550	560	590
	Desarrollo de resistencia (MPa/día)	0,2	0,5	1,5

5 5) Síntesis y evaluación de resina de poliuretano granular y artículo moldeado por rotomoldeo

a) Preparación del estabilizador de dispersión (I)

Se cargó un matraz de tres bocas equipado con un agitador con 2000 partes en masa de adipato de poliesterpoliol (nombre comercial: U-2610, fabricado por Mitsui Chemicals Polyurethanes, Inc.) y 98 partes en masa de anhídrido maleico. Se calentó gradualmente la mezcla bajo flujo de nitrógeno y se agitó después de ello a 150°C durante 20 horas. Adicionalmente, se calentó gradualmente la mezcla a 170°C a una presión reducida de 2,66 kPa con burbujeo de nitrógeno, y se agitó a la misma temperatura durante 5 horas, obteniéndose un polioli que contiene un enlace insaturado.

Después de reducir la temperatura a 70°C en atmósfera de nitrógeno, se añadieron gradualmente gota a gota 200 partes en masa de isocianato de etilo a 1300 partes en masa del polioli que contiene un enlace insaturado. Se dejó reaccionar entonces la mezcla a una temperatura de 75 a 80°C durante 6 horas, sintetizando un compuesto que contiene un enlace insaturado que tiene un enlace de uretano al extremo de la molécula. A continuación, se sometió el compuesto que contiene un enlace insaturado a un tratamiento a presión reducida en condiciones de 130°C y 0,66 kPa o menos. Adicionalmente, se añadieron 11547 partes en masa de acetato de butilo a 6077 partes en masa del compuesto que contiene un enlace insaturado, preparando una disolución uniforme. Después de ello, se reemplazó totalmente la atmósfera por nitrógeno y se calentó la disolución a 110°C.

Se añadió gota a gota una disolución monomérica obtenida mezclando preliminarmente 21270 partes en masa de metacrilato de laurilo y 1100 partes en masa de peróxido de benzoilo a 110°C en atmósfera de nitrógeno durante aproximadamente 1 hora. Se dejó reaccionar la mezcla a una temperatura de 110 a 120°C durante 2 horas y se dejó reaccionar entonces adicionalmente a 130°C durante 2 horas. Como resultado, se obtuvo una dispersión de estabilizador (I) que tiene un contenido de sólidos de aproximadamente 65% en masa.

b) Síntesis de resina de poliuretano granular

Ejemplo 1 (Síntesis de resina de poliuretano granular (A))

Se cargó un recipiente de reacción equipado con un tubo de introducción de nitrógeno, un termómetro, un tubo condensador y un agitador con 250,08 partes en masa de Takelac U-2420 (adipato de poliesterpoliol, fabricado por Mitsui Chemicals Polyurethanes, Inc.) y 300,5 partes en masa de Takelac U-2024 (adipato de poliesterpoliol, fabricado por Mitsui Chemicals Polyurethanes, Inc.) como polioles de alto peso molecular, 3,1 partes en masa de IRGANOX 245 (fabricado por Ciba Specialty Chemicals K. K.) como antioxidante, 3,1 partes en masa de Tinuvin 571

(fabricado por Ciba Specialty Chemicals K. K.) como absorbente de ultravioleta de tipo benzotriazol, 3,1 partes en masa de Tinuvin 765 (fabricado por by Ciba Specialty Chemicals K. K.) como fotoestabilizador de amina impedida y 97,22 partes en masa de 1,4-BIC3 como componente de poliisocianato, y se calentó la mezcla a una temperatura de 80 a 85°C con agitación concienzuda.

5 Posteriormente, se cargó el recipiente de reacción de una vez con 2,26 partes en masa de alcohol 2-etilhexílico (fabricado por Wako Pure Chemicals Industries, Ltd.) como monol. Después de continuar la reacción durante aproximadamente 2 horas, se confirmó que el contenido de NCO había caído a 2,73% en masa, de modo que se obtuvo un prepolímero terminado con grupo isocianato. Después de ello, se cargó el recipiente de reacción que
10 contenía dicho prepolímero de una vez con 0,4 partes en masa de estabilizador de la dispersión (I) y 20 partes en masa de n-heptano que se habían mezclado preliminarmente, y se dispersó el prepolímero terminado con grupo isocianato durante aproximadamente 0,5 horas. Posteriormente, se cargó el recipiente de reacción de una vez con 50 partes en masa de n-heptano respecto a dicho prepolímero, y se dispersó el prepolímero terminado con grupo isocianato durante aproximadamente 0,5 horas.

15 Se cargaron entonces en porciones 19,36 partes en masa de 1,4-butanodiol (fabricado por Wako Pure Chemicals Industries, Ltd.) y después de ello se dejó reaccionar la mezcla a la misma temperatura durante 5 horas, obteniéndose una dispersión de resina de poliuretano termoplástica. A continuación, se enfrió la dispersión a 30°C o menos y se recogió el sólido por filtración. Se cargó posteriormente un secador con 100 partes en masa del sólido,
20 0,5 partes en masa de TSF-451-3000 (aceite de silicona, fabricado por GE Toshiba Silicones Co., Ltd.) como agente de desmoldeo y 0,3 partes en masa de agente antibloqueante (nombre comercial: PM032D, fabricado por Ganz Chemical Co., Ltd.), y se secó la mezcla a 40°C durante 3 horas con agitación a presión reducida. Después de ello, se enfrió el contenido resultante a 25°C o menos y se descargó entonces, produciendo una resina de poliuretano granular (A).

25 Se suministraron a 100 partes en masa de la resina de poliuretano granular (A) así producida 0,6 partes en masa de una dispersión de negro de carbono/carbonato de calcio (nombre comercial: PV-817, fabricado por Sumika Color CO., LTD.) y 0,4 partes en masa de dispersión de negro de carbono/carbonato de calcio (fabricado por Sumika Color CO., LTD., nombre comercial: PV-801) como pigmentos en un mezclador Henschel y se agitaron a una velocidad de
30 rotación de 700 rpm durante 1 minuto. Se cribó entonces la mezcla a través de un tamiz de malla 48 y adicionalmente a través de un tamiz de malla 200, y se coloreó la resina de poliuretano granular (A).

Ejemplo 2 (Síntesis de resina de poliuretano granular (B))

35 Se produjo una resina de poliuretano granular (B) mediante la misma formulación y operativa de combinación que en el ejemplo 1, excepto porque se usó 1,4-BIC4 en lugar de 1,4-BIC3.

Ejemplo comparativo 1 (Preparación de resina de poliuretano granular (C))

40 Se produjo una resina de poliuretano granular (C) mediante la misma formulación y operativa de combinación que en el ejemplo 1, excepto porque se usó 1,4-BIC7 en lugar de 1,4-BIC3.

La resina de poliuretano granular (abreviada de aquí en adelante como cada polvo) obtenida en cada uno de los ejemplos y ejemplo comparativo tenía un tamaño medio de partícula antes de combinar el aditivo anteriormente
45 mencionado (pigmento) en el intervalo de aproximadamente 110 a 170 µm. Se determinó el tamaño medio volumétrico de partícula de cada polvo midiendo el tamaño medio volumétrico de partícula de cada polvo que se reemplazó con n-heptano y se dispersó en n-heptano, usando un analizador del tamaño de partícula (fabricado por Nikkiso Co., Ltd., modelo: MICROTRAC HRA). El tamaño medio de partícula era un valor de 50% acumulado en la curva de distribución de tamaño de partícula basado en el porcentaje en volumen.

50 Evaluación

<Tiempo de desmoldeo (unidad: min)>

55 Después de calentar un molde de estampado a 250°C en una estufa, se pulverizaron 300 g de cada polvo sobre el molde que tiene una longitud vertical de 15 cm y una longitud horizontal de 15 cm, y se dejó reposar durante 8 segundos. Después de ello, se desechó el polvo en exceso no fundido. A continuación, se dejó reposar el molde a 270°C durante 60 segundos. Entonces, 30 segundos después de sacar el molde de la estufa, se enfrió con agua el molde sumergiéndolo en agua a una temperatura de 23°C durante 30 segundos, y se sacó entonces una lámina de 1
60 mm de grosor.

Estableciendo la longitud vertical de la lámina después del desmoldeo como L2 (mm) y la longitud vertical del molde como L1 (mm), se definió un valor absoluto calculado por la siguiente ecuación como el cambio dimensional de la lámina, y se determinó el tiempo requerido para que la lámina pueda desmoldearse con un cambio dimensional de
65 menos de 1,5%.

Cambio dimensional= $[(L2-L1) \times 100/L1]$

Después de formar la lámina a partir de cada polvo, se determinaron las propiedades físicas de la lámina obtenida mediante los siguientes procedimientos. Se muestran los resultados en la Tabla 7.

5

<Módulo de lámina al 50% (unidad: MPa)>

Se determinó el módulo de lámina al 50% según el procedimiento descrito en la norma JIS K-6251. Se troqueló la lámina con un troquel de tipo mancuerna de JIS nº 4 y se extendió con una máquina de ensayo de la resistencia a la tracción (nombre comercial: máquina de ensayo de tracción universal RTA-500, fabricada por ORIENTEC Co., LTD.) en condiciones de velocidad de tracción de 300 mm/min, para determinar el módulo al 50%.

10

<Temperatura de reblandecimiento de lámina (unidad: °C)>

15 Se determinó la dependencia de la temperatura del módulo de almacenamiento de la lámina usando un dispositivo de medida de la viscoelasticidad (fabricado por Rheometries Far East Ltd., nombre comercial: RSA-III). Se determinó en condiciones de temperatura de -90°C a 200°C, una velocidad de calentamiento de 5°C/min y una frecuencia de medida de 10 Hz, y en una región en que se curvaba el módulo de almacenamiento de una región de meseta de tipo caucho o cuero, se determinó el punto de intersección de cada tangente del módulo de almacenamiento, y esta temperatura se definió como la temperatura de reblandecimiento.

20

[Tabla 7]

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. comp. 1	
Resina de poliuretano granular	A	B	C	
Relación de trans en 1,4-BIC (% en moles)	86	81	71	
Evaluación de las propiedades físicas	Tiempo de desmoldeo (min)	1,0	1,5	7,5
	Módulo al 50% (MPa)	3,2	2,6	2,1
	Temperatura de reblandecimiento (°C)	142	139	112

25 6) Síntesis y evaluación de resina de poliuretano para moldeo elástico y artículo de moldeo elástico

Ejemplo I (Síntesis de artículo moldeado elástico (A))

Se cargó un reactor equipado con un impulsor, un termómetro y un condensador enfriado con agua en atmósfera de nitrógeno con 100 partes en masa de adipato de poliesterpoliol (nombre comercial: Takelac U-7020, fabricado por Mitsui Chemicals Polyurethanes, Inc.) (abreviado de aquí en adelante como U-7020) que tiene un peso molecular medio numérico de 2000, que se había sometido preliminarmente a un tratamiento de deshidratación a presión reducida, 100 partes en masa de politetrametileneterglicol (nombre comercial: PolyTHF2000, fabricado BASF Japan, Ltd.) (abreviado de aquí en adelante como PolyTHF) que tiene un peso molecular medio numérico de 2000, que igualmente se sometió preliminarmente a un tratamiento de deshidratación a presión reducida, y 30,8 partes en masa de 1,4-BIC3, de modo que la relación de equivalentes (NCO/grupo hidroxilo) de grupo isocianato en 1,4-BIC3 a grupo hidroxilo en U-7020 y PolyTHF fuera de 1,59, y se calentó la mezcla a 80 °C.

30

35

Posteriormente, se dejó reaccionar la mezcla a 80°C durante 1 hora con agitación y se añadieron entonces como catalizador 0,002 partes en masa de dilaurato de dibutilestano (fabricado por Wako Pure Chemicals Industries, Ltd.). Se dejó reaccionar la mezcla añadida hasta que el contenido de grupo isocianato fue de 2,05% en masa a la misma temperatura, produciendo un prepolímero de poliuretano terminado con grupo isocianato (A) (abreviado de aquí en adelante como prepolímero).

40

45 Se añadieron entonces tamices moleculares de 4 Å preliminarmente sumergidos en *N,N*-dimetilacetamida (pureza de síntesis orgánica, fabricada por Wako Pure Chemicals Industries, Ltd.) (abreviada de aquí en adelante como DMAc) al prepolímero (A), que se enfrió a 30°C o menos de modo que el prepolímero (A) se disolviera, dando una concentración de 10% en masa. Después de ello, se añadieron gota a gota al mismo la disolución de DMAc al 1,08% en masa (abreviada de aquí en adelante como disolución de amina) que contenía una amina mixta de 3,26 partes en masa de etilendiamina (abreviada de aquí en adelante como EDA) y 0,25 partes en masa de dietilamina (abreviada de aquí en adelante como DEA), de modo que la temperatura de la disolución del prepolímero (A) en DMAc no superara los 20°C, causando así una reacción de extensión de cadena. La relación de concentración del grupo amino en EDA y la de DEA eran de 94,2% en moles y 5,8% en moles, respectivamente. La relación de equivalentes de grupo amino en la amina mixta con respecto a grupo isocianato en la disolución de DMAc del prepolímero (A) era de 1,001.

50

55

Después de la adición gota a gota de la disolución de amina, se dejó reaccionar la mezcla a temperatura ambiente durante 2 horas, se calentó a 60°C y se dejó reaccionar a la misma temperatura durante 2 horas. Se añadieron entonces a la misma, como estabilizadores, 1,17 partes en masa de Irganox245 (fabricado por Ciba Japan K.K.),

1,17 partes en masa de Tinuvin 765 (fabricado por Ciba Japan K.K.) y 1,17 partes en masa de Tinuvin 213 (fabricado por Ciba Japan K.K.), produciendo una disolución de la resina de poliuretano (A) en DMAc para moldeo elástico.

- 5 Se vertió la disolución de la resina de poliuretano (A) en DMAc para moldeo elástico sobre una placa de vidrio para dar un grosor de 100 µm, y se separó por destilación la DMAc a 40°C a presión normal en atmósfera de nitrógeno durante 24 horas. A continuación, se calentó la disolución de resina de poliuretano a 60°C y se secó entonces a la misma temperatura durante 5 horas. Adicionalmente, se sometió la resina secada a presión reducida a la misma temperatura durante 7 horas para separar así por destilación la DMAc, y se calentó el producto resultante a 100°C durante 1 hora, produciendo un artículo moldeado elástico (A).

Ejemplo 2 (Síntesis de artículo moldeado elástico (B))

- 15 Se produjo un artículo moldeado elástico (B) mediante la misma formulación y operativa de combinación que en el ejemplo 1, excepto porque se usaron 30,8 partes en masa de 1,4-BIC4 en lugar de 1,4-BIC3.

Ejemplo comparativo 1 (Síntesis de artículo moldeado elástico (C))

- 20 Se produjo un artículo moldeado elástico (C) mediante la misma formulación y operativa de combinación que en el ejemplo 1, excepto porque se usaron 30,8 partes en masa de 1,4-BIC7 en lugar de 1,4-BIC3.

Evaluación

- 25 En cuanto a los artículos moldeados elásticos (abreviados de aquí en adelante como cada artículo moldeado elástico) obtenidos en estos ejemplos y ejemplo comparativo, se determinaron la tensión residual después de deformación por tracción cíclica, la temperatura de reblandecimiento, la resistencia a la rotura por tracción, el alargamiento de rotura y el desarrollo de dureza mediante los siguientes procedimientos. Se muestran los resultados en la tabla 8.

- 30 <Tensión residual después de deformación por alargamiento repetido (unidad: %)>

- 35 Se realizó un ensayo de tracción en artículos moldeados elásticos en forma de tira usando una máquina de ensayo de tracción (fabricada por INTESCO Co., Ltd., modelo: 205) instalada en un laboratorio a 23°C y 55% de humedad relativa. Más específicamente, se repitió 5 veces la operativa de alargamiento de un película que tiene una longitud de muestra (L1) de 30 mm en la dirección de tracción hasta 200% a una velocidad de tracción de 500 mm/min.

- 40 Se alargó la película hasta 300% la 5ª vez y se mantuvo entonces en dicho estado durante 60 segundos. Después de ello, se midió la longitud de muestra (L2) en el tiempo en que se recuperaba este alargamiento hasta que no se detectó más tensión. Se calculó entonces la tensión residual después de deformación por alargamiento repetido usando la siguiente ecuación:

Tensión residual: $[(L2-L1)/L1] \times 100$

- 45 <Temperatura de reblandecimiento (unidad: °C)>

- 50 Se troqueló cada uno de los artículos moldeados elásticos con un tamaño de 5 mm de anchura y 50 mm de longitud con un troquel de tipo mancuerna. Posteriormente, se usó un aparato de medida de la viscoelasticidad dinámica (fabricado por IT MEASUREMENT CONTROL Co, Ltd., modelo: DVA-200) para este artículo moldeado elástico, y se midió la viscoelasticidad dinámica del artículo moldeado elástico en condiciones de modo de tracción, longitud de calibre de 25 µm, velocidad de calentamiento de 5°C/min y una frecuencia de medida de 10 Hz. En la región en que se curvaba el módulo de almacenamiento de una región de meseta de tipo caucho o cuero, se determinó el punto de intersección de cada tangente del módulo de almacenamiento y se consideró esa temperatura como la temperatura de reblandecimiento.

- 55 <Resistencia a la rotura por tracción (TS) (unidad: %)>

- 60 Se troqueló cada uno de los artículos moldeados elásticos a un tamaño de 1 cm de anchura y 10 cm de longitud con un troquel de tipo mancuerna. Posteriormente, se usó una máquina de ensayo de tracción y compresión (fabricada por INTESCO co., Ltd., Modelo 205N) para cada uno de los artículos moldeados elásticos y se realizó el ensayo de tracción en condiciones de 23°C, una velocidad de tracción de 300 m/min y una distancia entre mandriles de 50 mm. Se determinó así la resistencia a la rotura por tracción (TS) de cada uno de los artículos moldeados elásticos.

<Alargamiento de rotura (EL) (unidad: %)>

- 65 Se troqueló la muestra de ensayo de cada uno de los artículos moldeados elásticos a un tamaño de 1 cm de anchura y 10 cm de longitud con un troquel de tipo mancuerna. Posteriormente, se usó una máquina de ensayo de

tracción y compresión (fabricada por INTESCO co., Ltd., Modelo 205N) para cada uno de los artículos moldeados elásticos y se realizó el ensayo de tracción en condiciones de 23°C, una velocidad de tracción de 300 m/min y una distancia entre mandriles de 50 mm. Se determinó así el alargamiento de rotura (EL) de cada resina de poliuretano acuosa.

5

<Desarrollo de resistencia (unidad: MPa/día)>

Después de terminado el tratamiento térmico a 100°C durante la producción de los artículos moldeados elásticos, se realizó el ensayo de tracción estableciendo una resistencia a la rotura por tracción de la muestra de ensayo después de dejar reposar durante 1 hora en sala a 23°C y 55% de humedad relativa como TS1 (MPa) y una resistencia a la rotura por tracción de la muestra de ensayo después de pasados 7 días como TS2 (MPa), y se determinó el desarrollo de resistencia por la siguiente ecuación:

10

Desarrollo de resistencia= (TS2-TS1)/7

15

[Tabla 8]

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. comp. 1	
Artículos moldeados elásticos	A	B	C	
Relación de trans en 1,4-BIC (% en moles)	86	81	71	
Evaluación de las propiedades físicas	Desarrollo de resistencia (MPa/día)	0,1	0,3	1,0
	Tensión residual después de deformación por alargamiento repetida (%)	27,6	30	38,2
	Temperatura de reblandecimiento (°C)	192	189	176
	TS (MPa)	61,4	61	58,6
	EL (%)	1072	1108	1209

7) Síntesis y evaluación de resina de poliuretano para moldeo por inyección-reacción y artículo moldeado por inyección-reacción

20

a) Preparación de NBDI modificado con isocianurato

Se mezclaron en atmósfera de nitrógeno 430,0 partes en masa de diisocianato de norbornano (nombre comercial: Cosmonate NBDI, fabricado por Mitsui Chemicals, Inc., abreviado de aquí en adelante como NBDI) y 1,70 partes en masa de fluoruro de potasio con agitación a 50°C durante 5 horas y se efectuó entonces la filtración. Se añadieron a este filtrado 0,043 partes en masa de dilaurato de dibutilestaño y se sometió entonces el filtrado añadido a desaireación a presión reducida con burbujeo de nitrógeno en la fase líquida.

25

Adicionalmente, se calentó el filtrado a 40°C, se añadieron gota a gota al filtrado a una temperatura de reacción de 40 a 45°C 0,885 partes en masa de un catalizador formador de isocianurato (catalizador formador de isocianurato obtenido mezclado fluoruro de potasio (fabricado por Johoku Chemical Co., Ltd.) y polietilenglicol (que tiene un valor de hidroxilo de 400 mg de KOH/g, abreviado de aquí en adelante como PEG400) a temperatura ambiente durante 3 horas, preparando una disolución de PEG400 que contenía 1,6% en masa de fluoruro de potasio) preparado preliminarmente, y se dejó reaccionar la mezcla durante 17 horas.

30

Después de ello, se añadieron a la misma 0,06 partes en masa de un terminador de reacción (nombre comercial: JP-506H, fabricado por Johoku Chemical Co., Ltd.) y se agitó la mezcla a 40 a 45°C durante 1 hora, produciendo así una mezcla de poliisocianato que contiene un NBDI modificado con isocianurato. El contenido de NCO de la mezcla de poliisocianato así producida era de 32,1% en masa y el contenido de NBDI modificado con isocianurato (procedimiento de medida: GPC) era de 38,1%. De aquí en adelante, esta mezcla de poliisocianato se abrevia como masa de NBDI-nurato.

35

Ejemplo 1

45

Se cargó en atmósfera de nitrógeno un reactor equipado con un agitador con 70 partes en masa de 1,4-BIC3 y 30 partes en masa de masa de NBDI-nurato, y se mezcló la mezcla con agitación sometiendo a desaireación a presión reducida, preparando un componente de poliisocianato. Por otro lado, se añadieron 100 partes en masa de polieterpoliol (nombre comercial: EP-950P, fabricado por Mitsui Chemicals Polyurethanes, Inc.), 35 partes en masa de 1,4-butanodiol (fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation), 0,5 partes en masa de dineodecanoato de dibutilestaño (fabricado por GE silicone, nombre comercial: UL-28) que es un catalizador de uretanización, y 0,5 partes en masa de agente despumante (fabricado por Nippon Unicar Co. Ltd., nombre comercial: SAG-47) a otro reactor equipado con un agitador, y se mezcló la mezcla con agitación a 70°C durante 30 minutos sometiendo a desaireación a presión reducida, preparando así un componente de polioliol.

50

55

Se mezclaron una resina de poliuretano para moldeo por inyección-reacción, es decir, el componente de

poliisocianato anteriormente mencionado, y el componente de polioli en un cabezal de mezclado de una máquina de formación de espuma a alta presión de tipo de dos componentes que se fijó a un molde, se inyectó por una abertura en el molde de ensayo compuesto de aluminio y se desmoldeó del molde de ensayo en el momento en que el artículo moldeado por inyección-reacción pudiera desmoldearse, concretamente, el tiempo de desmoldeo mostrado en la Tabla 9, produciendo así un artículo moldeado por inyección-reacción (1). Se efectuó la inyección cuando la relación combinativa de componente de poliisocianato y componente de polioli tenía un índice de NCO (NCO/OH) de 100.

Las condiciones de moldeo son las siguientes. Se aplicó preliminarmente un agente de desmoldeo basado en silicona acuosa a la superficie de moldeo del molde.

Velocidad de inyección: 400 g/s

Temperatura del material bruto del componente de poliisocianato: 45°C

Temperatura del material bruto del componente de polioli: 45°C

Tamaño de molde: 460 x 380 x 1 mm

Temperatura de molde: 70°C.

Ejemplo 2

Se produjo un artículo moldeado por inyección-reacción (2) mediante la misma formulación y operativa de combinación que en el ejemplo 1, excepto porque se usó 1,4-BIC4 en lugar de 1,4-BIC3.

Ejemplo comparativo 1

Se produjo un artículo moldeado por inyección-reacción (3) mediante la misma formulación y operativa de combinación que en el ejemplo 1, excepto porque se usó 1,4-BIC7 en lugar de 1,4-BIC3.

Evaluación

<Tiempo de desmoldeo (unidad: segundos)>

Se añadió un catalizador a una disolución mezclada de componente de poliisocianato y componente de polioli obtenida mezclándolos a la misma relación combinativa que la usada en cada uno de los ejemplos y ejemplo comparativo, y se midió el tiempo desde que se iniciaba la reducción de presión y agitación a cuando la resina de poliuretano gelificada podía desmoldearse. Se hace referencia al tiempo medido como el tiempo de desmoldeo (DT) en cada uno de los ejemplos y ejemplo comparativo.

En cuanto al artículo moldeado por inyección-reacción obtenido en estos ejemplos y ejemplo comparativo (abreviado de aquí en adelante como cada artículo moldeado), se determinaron la dureza Shore A, la temperatura de reblandecimiento y el desarrollo de resistencia al desgarro mediante los siguientes procedimientos. Se muestran estos resultados en la Tabla 9.

<Dureza Shore-A >

Se determinó la dureza Shore-A de cada artículo moldeado según el procedimiento de ensayo para caucho vulcanizado descrito en la norma JIS K6301 (1969).

<Temperatura de reblandecimiento (unidad: °C)>

Se troqueló cada uno de los artículos moldeados a un tamaño de 5 mm de anchura y 50 mm de longitud con un troquel de tipo mancuerna. Posteriormente, se usó para esta muestra un aparato de medida de la viscoelasticidad (fabricado por IT MEASUREMENT CONTROL Co, Ltd., modelo: DVA-200) y se midió la dispersión de temperaturas de la viscoelasticidad dinámica de la muestra en condiciones de modo de tracción, longitud de calibre de 25 mm, velocidad de calentamiento de 5°C/min y una frecuencia de medida de 1 Hz. En una región en que se curvaba el módulo de almacenamiento de una región de meseta de tipo caucho o cuero, se determinó el punto de intersección de cada tangente del módulo de almacenamiento, y esta temperatura se definió como la temperatura de reblandecimiento.

<Desarrollo de resistencia al desgarro (unidad: N/mm-día)

Según el procedimiento de ensayo para caucho vulcanizado descrito en la norma JIS K6301 (1969), se realizó un ensayo de desgarro para artículos moldeados a las 4 horas transcurridas después de desmoldear, de modo que se

determinó la resistencia al desgarro (TR) de cada uno de los artículos moldeados. Se establecieron los resultados como TR0.

Adicionalmente, se determinó la TR de un artículo moldeado que se dejó reposar durante 2 días a una temperatura constante de 23°C y una humedad relativa constante de 55% después de desmoldear, y se estableció el valor obtenido como TR2. Se calculó el desarrollo de resistencia al desgarro a partir de estos valores según la siguiente ecuación:

$$\text{Desarrollo de resistencia al desgarro} = (\text{TR2} - \text{TR0}) / 2$$

10

Cuanto menor es el valor, mejor es el desarrollo de las propiedades físicas.

[Tabla 9]

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. comp. 1	
Resina de poliuretano para moldeo por inyección-reacción	A	B	C	
Relación de trans en 1,4-BIC (% en moles)	86	81	71	
Evaluación de las propiedades físicas	Tiempo de desmoldeo (s)	45	50	70
	Dureza (Shore A)	91	90	85
	Temperatura de reblandecimiento (°C)	221	220	197
	Desarrollo de resistencia al desgarro (N/min-día)	1,0	2,3	10,6

15

8) Síntesis y evaluación de resina de poliuretano de curado en dos partes y película de recubrimiento

Ejemplo 1 (Síntesis de resina de poliuretano de curado en dos partes (A) y película de recubrimiento (A))

20 Se cargó un reactor equipado con un agitador, un termómetro, un tubo de entrada de nitrógeno gaseoso y un tubo condensador Dimroth con 338,11 partes en masa de 1,4-BIC3 y 32,38 partes en masa de alcohol dodecílico en atmósfera de nitrógeno gaseoso, se calentó a 85°C y se dejó reaccionar entonces a la misma temperatura durante 4 horas.

25 Se calentó entonces la mezcla a 90°C y se dejó reaccionar a la misma temperatura durante 1 hora, con la adición de 0,007 partes en masa de octilato de bismuto como catalizador. Después de ello, se calentó la mezcla resultante a 100°C y se dejó reaccionar a la misma temperatura durante 4 horas. Se determinaron entonces el FT-IR y el contenido de NCO en % en masa para confirmar la concentración de grupo isocianato, y se añadieron adicionalmente 0,01 partes en masa de octilato de bismuto a la misma. Posteriormente, se continuó la reacción a 30 100°C durante 8 horas. Se añadieron entonces a la misma 0,02 partes en masa de o-toluenosulfonamida como desactivador de catalizador para desactivar el catalizador, de modo que se terminara finalmente la reacción.

Se retiró el 1,4-BIC3 no reaccionado de la disolución de reacción resultante mediante tratamiento con un evaporador de película, obteniéndose así un componente de poliisocianato transparente amarillo pálido. Se combinaron este 35 componente de poliisocianato y un polioli acrílico comercialmente disponible (nombre comercial: ACRYDIC A-801, fabricado por DIC Corporation) de modo que la relación de equivalentes (NCO/grupo hidroxilo) de grupo isocianato en el poliisocianato a grupo hidroxilo en el polioli acrílico fuera de 1,0, preparando una mezcla de reacción (resina de poliuretano de curado en dos partes (A)).

40 Las medidas de RMN, FT-IR y GPC confirmaron que el componente de poliisocianato en el ejemplo 1 tenía una relación composicional de alofanato/isocianurato de 82/18. No se observó sustancialmente grupo uretano. El contenido de 1,4-BIC3 no reaccionado era de 0,5% en masa, y el contenido de NCO era de 13,6% en masa. Adicionalmente, se disolvió completamente la resina de poliuretano de curado en dos partes (A) sin volverse turbia incluso si se diluía con más de 1000% en masa de acetato de etilo.

45

Se aplicó entonces la resina de poliuretano de curado en dos partes (A) así producida a una placa de acero que estaba tratada con cromo y a una placa de vidrio, para tener un grosor medio de película de 25 ± 5 µm,v y se curó en condiciones de 25°C y 55% de humedad relativa, formando películas de recubrimiento (A).

50 Ejemplo 2 (Síntesis de resina de poliuretano de curado en dos partes (B) y película de recubrimiento B))

Se produjeron una resina de poliuretano de curado en dos partes (B) y una película de recubrimiento (B) mediante la misma formulación y operativa de combinación que en el ejemplo 1, excepto porque se usó 1,4-BIC4 en lugar de 1,4-BIC3.

55

Las medidas de RMN, FT-IR y GPC confirmaron que el componente de poliisocianato del ejemplo 2 tenía una relación composicional de alofanato/isocianurato de 81/19. No se observó sustancialmente grupo uretano. El

contenido de 1,4-BIC4 no reaccionado era de 0,5% en masa, y el contenido de NCO era de 13,5% en masa. Adicionalmente, la resina de poliuretano de curado en dos partes (B) se disolvía completamente sin volverse turbia incluso si se diluía con más de 1000% en masa de acetato de etilo.

5 Ejemplo comparativo 1 (Síntesis de resina de poliuretano de curado en dos partes (C) y película de recubrimiento (C))

Se produjeron una resina de poliuretano de curado en dos partes (C) y una película de recubrimiento (C) mediante la misma formulación y operativa de combinación que en el ejemplo 1, excepto porque se usó 1,4-BIC7 en lugar de 1,4-BIC3. Las medidas de RMN, FT-IR y GPC confirmaron que el componente de poliisocianato del ejemplo comparativo 1 tenía una relación composicional de alofanato/isocianurato de 81/19. No se observó sustancialmente grupo uretano. El contenido de 1,4-BIC7 no reaccionado era de 0,5% en masa, y el contenido de NCO era de 13,5% en masa. Adicionalmente, la resina de poliuretano de curado en dos partes (B) se disolvía completamente sin volverse turbia incluso si se diluía con más de 1000% en masa de acetato de etilo.

La relación composicional de alofanato/isocianurato se determina de la siguiente manera. Se midió la distribución de peso molecular de los componentes de poliisocianato de los ejemplos y ejemplo comparativo con un aparato de GPC equipado con un detector del índice de refracción (RID), se determinó la relación de área del pico correspondiente al alofanato con respecto a todos los picos como la relación composicional de alofanato, mientras que se determinó la relación de área de los picos restantes con respecto a todos los picos como la relación composicional de isocianurato, y se calculó entonces la relación composicional de alofanato/isocianurato. Además, se determinaron también por P RMN y FT-IR los grupos funcionales tales como enlaces alofanato, isocianurato y uretano.

25 Evaluación

En cuanto a la resina de poliuretano de curado en dos partes (abreviada de aquí en adelante como cada resina de poliuretano de curado en dos partes) y la película de recubrimiento (abreviada de aquí en adelante como cada película de recubrimiento) obtenidas en los ejemplos y ejemplo comparativo, se determinaron el tiempo hasta seco al tacto, tiempo hasta seco y duro, dureza de película y resistencia a la tracción mediante los siguientes procedimientos. Se muestran los resultados en la Tabla 10.

<Tiempo para seco al tacto (unidad: minutos)>

Según la norma JIS K 5600-1-1, se tocó el centro de una superficie recubierta con un dedo en condiciones de 25°C y 55% de humedad relativa y, cuando no se transfería nada de la muestra a la punta del dedo, se determinó el tiempo para seco al tacto.

<Tiempo hasta seco y duro (unidad: horas)>

Según la norma JIS K 5600-1-1, se apretó fuertemente la pieza de ensayo entre el pulgar y el índice en condiciones de 25°C y 55% de humedad relativa y, cuando no se dejó impresión del dedo sobre la superficie recubierta por estar en estado seco y duro, se determinó el tiempo hasta seco y duro.

45 <Dureza de recubrimiento>

Según la norma JIS-K5600-5-6, se evaluó la dureza de lápiz en el momento en que se rayaba una superficie de la película de recubrimiento como dureza de recubrimiento.

50 <Resistencia a la tracción (unidad: MPa)>

Usando una máquina de ensayo de tracción y compresión (fabricada por INTESCO Co., Ltd., modelo: 205N), se retiró una muestra de una placa de vidrio y se realizó el ensayo de tracción después de secar en condiciones de 23°C y una velocidad de tracción de 50 mm/min para determinar la resistencia a la tracción.

55

[Tabla 10]

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. comp. 1	
Resina de poliuretano de curado en dos partes	A	B	C	
Relación de trans en 1,4-BIC (% en moles)	86	81	71	
Relación composicional de alofanato/isocianurato	82/18	81/19	81/19	
Evaluación de las propiedades físicas	Tiempo hasta seco al tacto (min)	3,5	4,0	5,5
	Tiempo hasta seco y duro (h)	4,8	5,0	7,0
	Dureza de recubrimiento	H	H	H
	Resistencia a la tracción (MPa)	73	72	64

9) Síntesis y evaluación de espuma de poliuretano

5

Ejemplo 1 (Síntesis de espuma de poliuretano (A))

Se pesaron 100 partes en masa de polieterpoliol (A) (iniciador: glicerol, valor de hidroxilo: 34 mg de KOH/g, contenido de óxido de etileno: 15% en masa, y relación de grupo hidroxilo primario en el extremo molecular: 82% en moles), 5 partes en masa de trietanolamina (fabricada por Mitsui Chemicals, Inc.), 0,5 partes en masa de TOYOCAT F22 (fabricado por Tosoh Corporation, catalizador de amina) y 1,0 partes en masa de L-580 (fabricado por Momentive Performance Materials Inc., estabilizador de espuma basado en silicona) y se mezclaron con agitación en laboratorio a 23°C y 55% de humedad relativa hasta que estuvieron enteramente uniformes, preparando así una premezcla de resina. Adicionalmente, se preparó una solución acuosa de carbonato de potasio en que se disolvieron 0,7 partes en masa de carbonato de potasio (K₂CO₃) y 1,5 partes en masa de agua de intercambio iónico.

Después de ello, se ajustaron a 23°C las temperaturas de la premezcla de resina, la disolución acuosa de carbonato de sodio y el 1,4-BIC3 del ejemplo de preparación 3. Se añadieron entonces en laboratorio 2,2 partes en masa de disolución acuosa de carbonato de potasio a la premezcla de resina y se mezcló entonces la mezcla con agitación a una velocidad de rotación de 500 rpm durante 6 segundos. Después de ello, se añadió inmediatamente 1,4-BIC3 del ejemplo de preparación 3 en una cantidad tal que el índice de isocianato fuera de 110, y se mezcló entonces la mezcla añadida con agitación a una velocidad de rotación de 2000 rpm durante 6 segundos, preparando una disolución de reacción.

Posteriormente, se vertió rápidamente la disolución de reacción en una caja de madera (una caja cúbica de 12 cm con abertura superior) y entonces se espumó. Se dejó reposar la espuma de poliuretano resultante durante 1 día en laboratorio a 23°C y 55% de humedad relativa y se cortó entonces produciendo una espuma de poliuretano (A). Se evaluó en la espuma de poliuretano (A) así producida las siguientes propiedades físicas.

30 **Ejemplo 2 (Síntesis de espuma de poliuretano (B))**

Se produjo una espuma de poliuretano (B) mediante la misma formulación y operativa de combinación que en el ejemplo 1, excepto porque se usó 1,4-BIC4 en lugar de 1,4-BIC3.

35 **Ejemplo comparativo 1 (Síntesis de espuma de poliuretano (C))**

Se produjo una espuma de poliuretano (C) mediante la misma formulación y operativa de combinación que en el ejemplo 1, excepto porque se usó 1,4-BIC7 en lugar de 1,4-BIC3.

40 **Ejemplo comparativo 2 (Síntesis de espuma de poliuretano (D))**

Se produjo una espuma de poliuretano (D) mediante la misma formulación y operativa de combinación que en el ejemplo 1, excepto porque se usó 1,4-BIC7 en lugar de 1,4-BIC3 y se usó F-242T (fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., estabilizador de espuma basado en silicona) en lugar de L-580.

45 Evaluación

En cuanto a la espuma de poliuretano obtenida en estos ejemplos y ejemplos comparativos, se determinaron el tiempo de cremado (CT), tiempo de subida (RT), contracción, densidad libre y dureza Asker F (dureza Asker F 1 día, 3 días y 7 días después de la espumación). Los resultados se muestran en la Tabla 11.

<Tiempo de espumación (unidad: segundo)>

Se determinaron el tiempo de cremado (CT) y el tiempo de subida (RT).

55

<Contracción>

Cuando el área de la sección transversal (paralela a la superficie del fondo) de la porción central del bloque espumado se reducía al menos un 30% o más desde las dimensiones interiores (12 cm x 12 cm) de la caja, este estado se determinaba como "contracción". A la inversa, cuando no se observaba visualmente el fenómeno de contracción, la reducción era como máximo de 10% o menos.

5

<Densidad (unidad: kg/m³)>

Se determinó la densidad según la norma JIS K6400. Se recogió una pieza de ensayo de 10 cm x 10 cm x 5 cm de la porción central del bloque espumado de modo que la superficie de 10 cm x 10 cm fuera paralela a la superficie de fondo del bloque espumado. Se dispuso en durómetro Asker de tipo F (fabricado por Kobunshi Keiki Co., Ltd.) sobre la superficie superior de la superficie de 10 cm x 10 cm y, después de 10 segundos, se leyó el valor numérico medido.

15

[Tabla 11]

		Ej. 1	Ej. 2	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	
Espuma de poliuretano		A	B	C	D	
Relación de trans en 1,4-BIC (% en moles)		86	81	71	71	
Polieterpoliol (A) (partes en masa)		100	100	100	100	
Agente reticulante (partes en masa)	Trietanolamina	5,0	5,0	5,0	5,0	
Agente espumante (partes en masa)	Agua de intercambio iónico	1,5	1,5	1,5	1,5	
Catalizador (partes en masa)	Carbonato de potasio	0,7	0,7	0,7	0,7	
	F22 (tipo amina)	0,5	0,5	0,5	0,5	
Estabilizador de espuma (partes en masa)	L-580	1,0	1,0	1,0	-	
	F-242T	-	-	-	1,0	
INDICE		110	110	110	110	
Evaluación de las propiedades físicas	Tiempo de cremado (s)	18,0	17,0	18,0	18,0	
	Tiempo de subida (s)	55	56	68	82	
	Contracción	No contraído	No contraído	Contraído	Contraído	
	Densidad (kg/cm ³)	49,8	47,5	-	-	
	Dureza Asker F	Después de 1 día	12	11	-	-
		Después de 3 días	12	11	-	-
		Después de 7 días	12	11	-	-

Aunque se proporcionan realizaciones ilustrativas de la presente invención en la descripción anterior, estas son solo con fines ilustrativos y no han de considerarse restrictivamente. Las modificaciones y variaciones de la presente invención que sean obvias para los especialistas en la materia estarán cubiertas por las siguientes reivindicaciones.

20

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

La resina de poliuretano de la presente invención puede usarse adecuadamente para muchas aplicaciones tales como elastómeros (poliuretano en disolución, poliuretano acuoso, polvo, elastómero termoendurecible, elastómero termoplástico, uretano de moldeo por pulverización, fibra elástica, película, lámina, etc.), lentes (lentes de gafas), cuero artificial y sintético, polvos de rotomoldeo, artículos moldeados elásticos (Spandex), productos de RIM, pinturas (principalmente agentes de curado basados en disolución y basados en polvo; aducto, alofanato, Biuret, uretdiona, isocianurato y mezclas de los mismos), adhesivos, materiales sellantes y espumas.

25

REIVINDICACIONES

1. Una resina de poliuretano obtenida mediante reacción entre un componente de poliisocianato que comprende 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano que incluye de 81 a 93% en moles de isómero trans, y un
5 componente de compuesto de hidrógeno activo.
2. La resina de poliuretano según la reivindicación 1, que es una resina de moldeo.
3. La resina de poliuretano según la reivindicación 1, que es una resina de poliuretano óptica.
10
4. La resina de poliuretano según la reivindicación 3, en la que el componente de compuesto de hidrógeno activo es un componente de poliol que tiene un valor de hidroxilo de 280 a 1240 mg de KOH/g y una funcionalidad media de más de 2 y menos de 5.
- 15 5. La resina de poliuretano según la reivindicación 1, en la que el componente de poliisocianato comprende un poliisocianato; el componente de compuesto de hidrógeno activo comprende un poliol de alto peso molecular, un compuesto de hidrógeno activo que comprende un grupo hidrófilo y un extensor de cadena; y en primer lugar, se deja reaccionar el poliisocianato con el poliol de alto peso molecular y el compuesto de hidrógeno activo que comprende un grupo hidrófilo, para preparar un prepolímero terminado con grupo isocianato, y
20 posteriormente, se dejan reaccionar el prepolímero terminado con grupo isocianato y el extensor de cadena, obteniendo así una resina de poliuretano acuosa.
6. Una película que está compuesta por la resina de poliuretano como se define en la reivindicación 5.
- 25 7. Cuero artificial y sintético que usa la resina de poliuretano como se define en la reivindicación 5.
8. La resina de poliuretano según la reivindicación 1, que es una resina de poliuretano granular.
9. La resina de poliuretano según la reivindicación 8, usada para rotomoldeo.
30
10. Un artículo rotomoldeado que se obtiene mediante rotomoldeo de la resina de poliuretano como se define en la reivindicación 8.
11. La resina de poliuretano según la reivindicación 1, que es una resina de poliuretano para moldeo
35 elástico.
12. Un artículo moldeado elástico usando la resina de poliuretano como se define en la reivindicación 11.
13. La resina de poliuretano según la reivindicación 1, en la que el componente de poliisocianato
40 comprende un producto modificado con isocianurato y al menos cualquiera de un poliisocianato alicíclico y poliisocianato aralquílico, y la resina de poliuretano es una resina de poliuretano para moldeo por inyección-reacción.
14. La resina de poliuretano según la reivindicación 13, en la que el poliisocianato alicíclico y el poliisocianato aralquílico son de al menos una clase seleccionada del grupo consistente en 1,3-
45 bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, 2,5-di(isocianatometil)biciclo[2,2,1]heptano, 2,6-di(isocianatometil)biciclo[2,2,1]heptano, diisocianato de isoforona, 1,3-bis(isocianatometil)benceno y 1,4-bis(isocianatometil)benceno.
15. Un artículo moldeado por inyección-reacción que se forma a partir de la resina de poliuretano como se
50 define en la reivindicación 13.
16. La resina de poliuretano según la reivindicación 1, en la que el componente de poliisocianato comprende un 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano modificado con alofanato que incluye de 81 a 93% en moles de isómero trans y 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano modificado con isocianurato que incluye de 81 a 93% en moles
55 de isómero trans para tener una relación composicional de alofanato/isocianurato de 50/50 a 100/0, para preparar en forma de una resina de poliuretano de curado en dos partes.
17. La resina de poliuretano según la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un agente espumante y que se obtiene en forma de una espuma de poliuretano por espumación y reacción.
60
18. La resina de poliuretano según la reivindicación 16, en la que el componente de compuesto de hidrógeno activo es un componente de poliol, teniendo el componente de poliol un valor de hidroxilo de 0 a 120 mg de KOH/g y un grupo hidroxilo primario en su extremo molecular a no menos de 40% en moles o más.
- 65 19. La resina de poliuretano según la reivindicación 16, que se usa como artículo moldeado para ropas, material sanitario o calzado.

Fig. 1

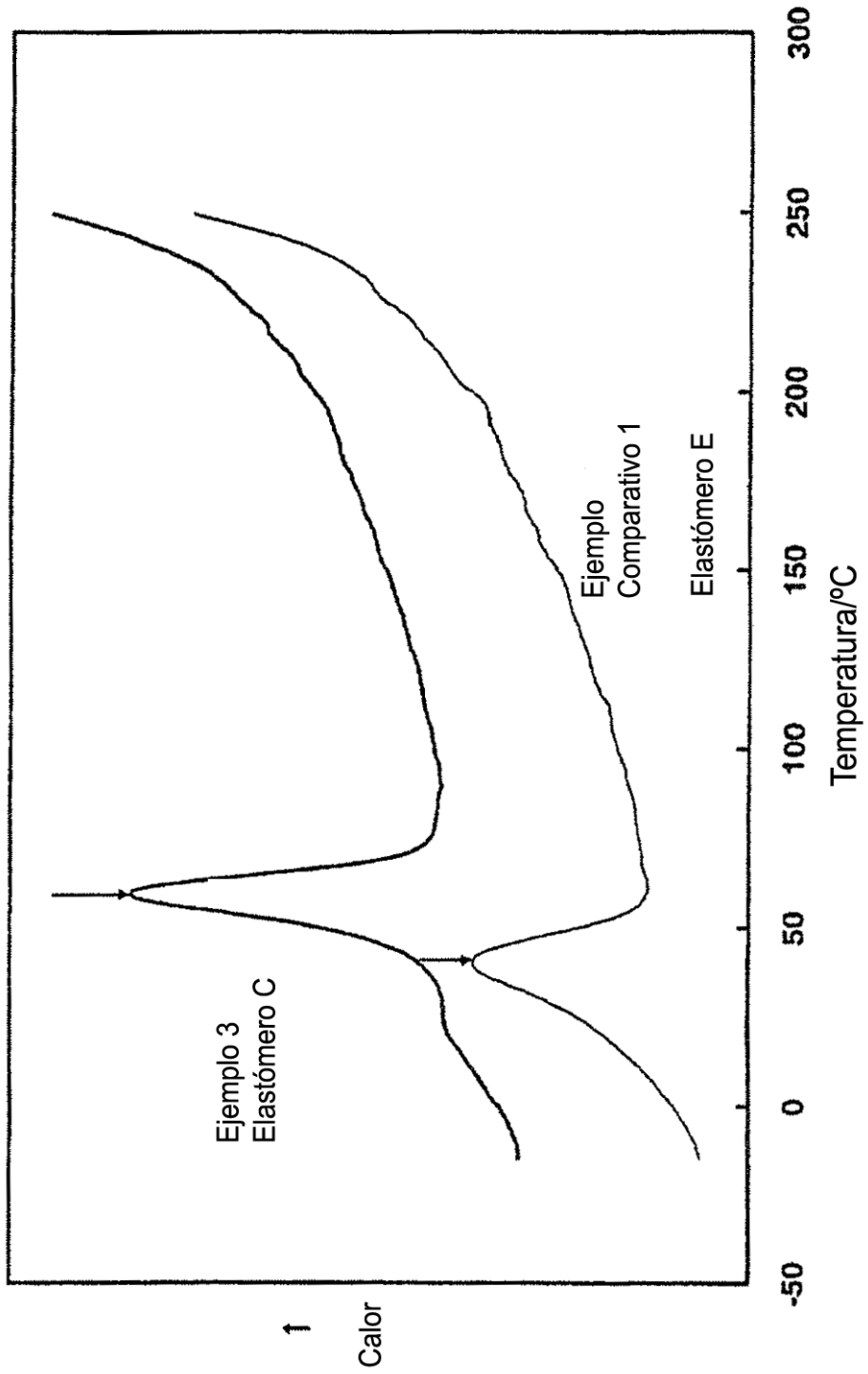


Fig. 1