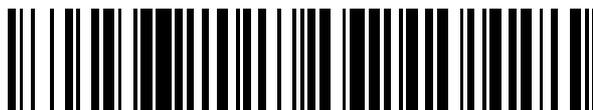


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 423**

51 Int. Cl.:

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2006 E 06817312 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2015 EP 1943283**

54 Título: **Elastómeros de poliuretano-urea**

30 Prioridad:

27.10.2005 US 260104

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

20.07.2015

73 Titular/es:

**BAYER MATERIALSCIENCE LLC (100.0%)
100 BAYER ROAD
PITTSBURGH, PA 15205-9741, US**

72 Inventor/es:

**SARPESHKAR, ASHOK M. y
DONALDSON, MARYLYN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 541 423 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

Elastómeros de poliuretano-urea

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a elastómeros de poliuretano-urea que son preferentemente ópticamente claros, y a un procedimiento de producción.

Se conocen diversos elastómeros colados estables a la luz y procedimientos de producción de estos elastómeros y se han descrito en la técnica. Véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 3.755.262, 3.866.242, 4.153.777, 4.404.353 y 4.808.690, y la publicación para la llamada a oposiciones de solicitud de patente alemana 2.109.901.

10 Se desvelan productos de poliuretano transparentes de alto impacto por la patente de EE.UU. 3.755.262. Estos productos pueden ser de naturaleza elastomérica o no elastomérica. Se preparan mezclas de reacción de poliuretano líquido adecuadas para preparar estos poliuretanos ópticos por el procedimiento de una etapa o de prepolímero. Mezclas preferidas comprenden un poliisocianato no aromático y un poliol que contiene hidrógeno reactivo que tiene un promedio de más de dos grupos hidroxilo por molécula y pesos moleculares de hasta 800.

15 La patente de EE.UU. 3.866.242 desvela cubiertas protectoras que consisten en un poliuretano, moldeadas en el contorno de un portapapeles, parabrisas, protector facial. Se describe que estos poliuretanos son transparentes y que tienen excelente claridad óptica. Poliuretanos adecuados se preparan haciendo reaccionar un poliésterglicol o un poliéterglicol con metilénbis(ciclohexilisocianato) para formar un prepolímero y haciendo reaccionar este prepolímero con un compuesto que contiene grupo amina primaria, preferentemente uno que tiene un puente de metileno entre dos anillos aromáticos tales como metilénbis(2-cloroanilina).

20 La patente de EE.UU. 4.153.777 describe poliuretanos que tienen propiedades físicas mejoradas. Esta referencia desvela específicamente poliuretanos no porosos que presentan buena claridad óptica y resistencia a la intemperie, exposición a ultravioleta y térmica. Estos poliuretanos comprenden un prepolímero terminado en isocianato que se forma haciendo reaccionar primero el isocianato con agua, y a continuación con un poliol para formar el prepolímero. Este prepolímero se extiende entonces en la cadena o se reticula con un poliol para formar el poliuretano curado. Isocianatos adecuados incluyen isocianatos (ciclo)alifáticos y extensores de cadena y reticulantes adecuados incluyen compuestos tales como 1,4-butanodiol y trimetilolpropano.

25 Poliuretanos transparentes a alta temperatura de distorsión térmica que están altamente reticulados se describen por la patente de EE.UU. 4.808.690. Éstos comprenden un prepolímero preparado a partir de un poliisocianato y al menos un producto intermedio que contiene hidroxil multifuncional, con un componente de curado de poliol. Productos intermedios que contienen hidroxilo multifuncional adecuados incluyen alcoholes polihidroxilados, poliésteres-poliol y mezclas de los mismos. Poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos (ciclo)alifáticos, y el componente de curado de poliol puede ser un poliéster o un alcohol polihidroxilado.

30 Otros elastómeros estables a la luz se desvelan en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 5.510.445, 5.646.230, 5.714.562 y 6.174.984. Estos elastómeros pueden ser poliuretanos como en los documentos U.S. 5.714.562 y 6.174.984; poliuretano/ureas como en el documento U.S. 5.646.230, o poliureas como en el documento U.S. 5.510.445.

35 La patente de EE.UU. 6.174.984 desvela elastómeros de poliuretano elásticos claros. Estos elastómeros comprenden el producto de reacción de A) un prepolímero de al menos un diisocianato y al menos un poliéter-poliol, que tiene un contenido de diisocianato libre inferior al 1 % del prepolímero, B) al menos una diamina aromática alquilada en una cantidad suficiente para reaccionar con 50 al 105 % del contenido de isocianato disponible en el prepolímero, y C) al menos un catalizador de ácido orgánico en una cantidad suficiente para reducir el tiempo útil de utilización a no más de dos minutos. Estos elastómeros poseen alta elasticidad y claridad.

40 Los elastómeros de poliurea preparados por un proceso de una etapa se describen en la patente de EE.UU. 5.510.445. El proceso comprende hacer reaccionar (a) uno o más diisocianatos (ciclo)alifáticos, (b) uno o más polímeros terminados en amina líquidos que contienen al menos dos grupos amina primaria o secundaria reactivos con isocianato aromáticamente unidos y/o grupos amino secundario reactivos con isocianato alifáticamente unidos y que tienen un peso molecular de 400 a 6.000, y (c) uno o más extensores de cadena de diamina aromática que tienen un peso molecular de 108 a 399, opcionalmente en mezcla con uno o más reticulantes. Diisocianatos adecuados incluyen 4,4'-dicitohexilmetanodiisocianato (rMDI) y prepolímeros del mismo. Se desvela DETDA como un extensor de cadena de diamina aromática adecuado.

50 Las patentes de EE.UU. 5.811.506 y 6.258.917 describen poliuretanos extendidos con urea termoplásticos extruibles. Los poliuretanos en el documento U.S. 5.811.506 comprenden el producto de reacción de (a) un prepolímero de poliuretano, (b) al menos un primer agente de curado de diamina y (c) al menos un segundo agente de curado de diamina que es

diferente del primer agente de curado de diamina. Los poliuretanos del documento U.S. 6.258.917 comprenden el producto de reacción de (a) un prepolímero de poliuretano y (b) al menos un agente de curado de diamina seleccionado del grupo que consiste en 2,4-diamino-3,5-dietiltolueno, 2,6-diamino-3,5-dietiltolueno, 4,4'-metilen-bis(2,6-diisopropilnilina), di-para-aminobenzoato de trimetilenglicol y mezclas de los mismos. Estos poliuretanos tiene una dureza Shore A de 72 a 84, una Tg por DMA de -80 °C o menos y un punto de reblandecimiento por TMA de 205 a 208 °C.

También se desvelan materiales de poliuretano en las patentes de EE.UU. 5.962.617 y 6.127.505. En el documento U.S. 5.962.617, éstos comprenden el producto de reacción de (a) un prepolímero de poliuretano preparado haciendo reaccionar metilen-bis(ciclohexilisocianato) con un producto intermedio que contiene OH que tiene un MW_w de 500 a 2000, en una relación de equivalentes de 2,5 a 4,0 NCO/1,0 OH, y (b) un agente de curado de diamina aromática que tiene dos grupos de anillo aromáticos unidos por un grupo metileno, en el que cada anillo aromático está sustituido con un grupo NH₂, y 3 de las 4 posiciones restantes en el anillo aromático están sustituidas, oscilando la relación de equivalentes de NH₂:NCO de 0,95:1,0 a 1,02:1,0.

El documento U.S. 6.127.505 desvela que estos materiales de poliuretano comprenden el producto de reacción de (a) un prepolímero de poliuretano y (b) al menos un primer agente de curado de diamina aromática. Prepolímeros adecuados se preparan haciendo reaccionar un diisocianato alifático o cicloalifático con un producto intermedio que contiene OH que tiene un MW_w de 400 a 2.000, en el que la relación de equivalentes es 2,5 a 4,0 NCO/1,0 OH. El agente de curado de diamina está seleccionado de 2,4-diamino-3,5-dietiltolueno, 2,6-diamino-3,5-dietiltolueno y mezclas de los mismos, en una relación de equivalentes de 0,85 a 1,02 NH₂: 1,0 NCO.

Se describen elastómeros de uretano-urea de una etapa estables a la luz y un procedimiento para su producción en la patente de EE.UU. 6.562.932. Este procedimiento comprende hacer reaccionar un poliisocianato o prepolímero del mismo con un componente reactivo con isocianatos, en presencia de C) al menos un catalizador organometálico. Componentes reactivos con isocianato adecuados comprenden (1) al menos un compuesto de diamina aromática y (2) al menos un compuesto orgánico que tiene al menos dos grupos hidroxilo y que tiene un peso molecular de 62 a 6.000.

La patente de EE.UU. 6.939.939 desvela un material de poliurea/uretano y un procedimiento de preparación de este material. Se describe que estos materiales de poliurea/uretano tienen buena calidad óptica y alta resistencia al impacto. Éstos comprenden el producto de reacción de A) un prepolímero de uretano preparado haciendo reaccionar un primer diisocianato con un primer polioliol en cantidades tales que el prepolímero tenga una relación de equivalentes de al menos 3 grupos isocianato por grupo hidroxilo; con B) un agente de curado que comprende (1) un polímero de cadena extendida terminado en hidroxilo preparado haciendo reaccionar un segundo diisocianato con un segundo polioliol en una cantidad tal que el polímero resultante tenga una relación de equivalentes de entre 3 y 8 grupos hidroxilo por grupo isocianato; y (2) una diamina; en presencia de un catalizador.

Hay ventajas de procesamiento en tanto el documento U.S. 6.562.932 como U.S. 6.939.939 debido a los prepolímeros de isocianato que contienen una alta relación de grupos isocianato con respecto a grupos hidroxilo. A pesar de estas ventajas, existe la necesidad de mejoras adicionales, particularmente con respecto a otras mejoras de procesamiento y tasas de curado.

Se conoce usar ésteres de ácido poliaspártico en composiciones de recubrimiento. Estos recubrimientos se basan en poliuretanos y/o poliureas que comprenden el producto de reacción de un componente de poliisocianato y un componente reactivo con isocianatos correspondiente a la fórmula especificada que representa ésteres de ácido poliaspártico. Por ejemplo, véanse las patentes de EE.UU. 5.126.170, 5.236.741, 5.243.012, 5.489.704, 5.580.945 y 5.736.604. La patente de EE.UU. 5.489.704 describe aldimina/aspartatos que se corresponden con una fórmula específica y la preparación de composiciones de recubrimiento a partir de la reacción de esta aldimina/aspartatos con poliisocianatos. Sin embargo, los ésteres de ácido poliaspártico no se han usado en poliuretano/ureas ópticamente claras.

Ventajas del procedimiento presentemente reivindicado incluyen mejoras adicionales en el procesamiento. Frecuentemente, también se observa una tasa significativamente más rápida de producción de piezas. El procesamiento mejorado en la presente invención produce piezas que tienen disminución de las distorsiones, estriaciones, líneas de flujo y la ausencia de turbidez. Así, la presente invención produce piezas libres de marcas que pueden sacarse del molde en tan solo 2-3 horas (denominado tiempo de curado del verde), y posteriormente se curan posteriormente fuera de línea. La combinación presentemente requerida de un compuesto de diamina primaria aromática y un compuesto reactivo con isocianatos que contiene 2 grupos amina secundaria produce piezas mejoradas y procesamiento mejorado con respecto a otros sistemas y procedimientos conocidos.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de poliuretano-urea y a un procedimiento para su producción. Más específicamente, estas composiciones son preferentemente ópticamente claras, y varían en propiedades de elastómeros que tienen una dureza Shore A en el intervalo de 60 a 95 Shore A a poliuretano-ureas sólidas duras que tienen una dureza

Shore D en el intervalo de 50 a 85. Además, las poliuretano-ureas de la presente invención se caracterizan preferentemente por tiempo de curado del verde cortos que normalmente oscilan de, por ejemplo, 30 minutos a 5 horas, preferentemente 1 a 4 horas, y más preferentemente 2 a 3 horas.

Las poliuretano-ureas de la presente invención comprenden el producto de reacción de:

5 (A) al menos un poliisocianato (ciclo)alifático o prepolímero del mismo, que tiene un contenido de grupos NCO del 4 al 50 %, una funcionalidad promedio de 2 a 3;

con

(B) un componente reactivo con isocianatos que comprende:

10 (1) uno o más compuestos de diaminas aromáticas que contienen dos grupos amina aromática primaria y que tienen un peso molecular de 100 a 1.000,

(2) uno o más compuestos reactivos con isocianatos que contienen dos grupos amina secundaria y que tienen un peso molecular de 100 a 750, y preferentemente 200 a 600, en los que los grupos amina secundaria están unidos a restos (ciclo)alifáticos y/o restos aromáticos;

y, opcionalmente,

15 (3) uno o más compuestos con funcionalidad hidroxilo que tienen una funcionalidad OH de 2 a 3 y un peso molecular de 100 a 4.000;

en presencia de

(C) uno o más catalizadores;

20 en las que las cantidades relativas de (A) y (B) son tales que el índice de isocianato es de 95 a 110, preferentemente de 100 a 105.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar poliuretano-ureas. Estas poliuretano-ureas son elastómeros en el intervalo de dureza Shore A y poliuretano-ureas sólidas en el intervalo de dureza Shore D. Se prefiere que las poliuretano-ureas sólidas en el intervalo de dureza Shore D sean ópticamente claras.

El procedimiento para preparar las poliuretano-ureas de la presente invención comprende:

25 (I) hacer reaccionar

(A) al menos un poliisocianato (ciclo)alifático o prepolímero del mismo, que tiene un contenido de grupos NCO del 4 al 50 % y una funcionalidad promedio de 2 a 3;

con

(B) un componente reactivo con isocianatos que comprende:

30 (1) uno o más compuestos de diaminas aromáticas que contienen dos grupos amina aromática primaria y que tienen un peso molecular de 100 a 1.000,

(2) uno o más compuestos reactivos con isocianatos que contienen dos grupos amina secundaria y que tienen un peso molecular de 100 a 750, y preferentemente 200 a 600, en los que los grupos amina secundaria están unidos a restos (ciclo)alifáticos y/o restos aromáticos;

35 y, opcionalmente,

(3) uno o más compuestos con funcionalidad hidroxilo que tienen una funcionalidad OH de 2 a 3 y un peso molecular de 100 a 4.000;

en presencia de

(C) uno o más catalizadores;

40 en el que las cantidades relativas de (A) y (B) son tales que el índice de isocianato es de 95 a 110, preferentemente de 100 a 105.

Descripción detallada de la invención

El poliisocianato líquido o prepolímero de poliisocianato, componente (A), tiene un contenido de grupos NCO del 4 al 50 %, y una funcionalidad promedio de 2 a 3. Se prefieren prepolímeros.

Se prefiere que el componente (A) tenga un contenido de grupos NCO de al menos el 4 % en peso. También se prefiere que el componente (A) tenga un contenido de grupos NCO inferior o igual al 50 % en peso, y más preferentemente inferior o igual al 26 % en peso. El componente (A) también puede tener un contenido de grupos NCO que oscila entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, ambos incluidos, por ejemplo, de al menos el 4 % al 50 %, y más preferentemente de al menos el 4 % al 26 % en peso. También se prefiere que el componente (A) tenga una funcionalidad de 2.

Según la presente invención, el componente (A) puede comprender, por ejemplo:

(A)(1) del 20 al 100 %, preferentemente del 30 al 95 %, más preferentemente del 60 al 90 %, y lo más preferentemente del 70 al 80 % en peso, de un poliisocianato (ciclo)alifático,

y

(A)(2) del 0 al 80 %, preferentemente del 5 al 70 %, más preferentemente del 10 al 40 %, y lo más preferentemente del 20 al 30 % en peso, de al menos un compuesto con funcionalidad hidroxilo que tiene un peso molecular de 100 a 4.000;

ascendiendo la suma de (A)(1) y (A)(2) al 100 % en peso del componente (A).

Además, el componente (A) puede comprender un % en peso de (A)(1) que oscila entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, ambos incluidos, y un % en peso de (A)(2) que oscila entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, ambos incluidos. La suma del % en peso de (A)(1) y el % en peso de (A)(2) asciende al 100 % en peso del componente (A).

En la realización de la presente invención en la que el componente (A) comprende un prepolímero de isocianato, las cantidades relativas de (A)(1) el isocianato y (A)(2) el compuesto con funcionalidad hidroxilo pueden variar de aquellas cantidades desveladas anteriormente en este documento. Cuando el componente (A) es un prepolímero, las cantidades relativas de (A)(1) el isocianato y (A)(2) el compuesto con funcionalidad hidroxilo normalmente están seleccionadas de forma que la relación de equivalentes de NCO con respecto a OH en el prepolímero sea de al menos 2,25:1,0, preferentemente al menos 5,0:1,0, más preferentemente al menos 6,0:1,0 y lo más preferentemente al menos 6,5:1,0. Las cantidades relativas de (A)(1) el isocianato y (A)(2) el compuesto con funcionalidad hidroxilo también están normalmente seleccionadas de forma que la relación de equivalentes de NCO con respecto a OH en el prepolímero sea inferior o igual a 20,0:1,0, preferentemente inferior o igual a 12,25:1,0, más preferentemente inferior o igual a 10,0:1,0, y lo más preferentemente inferior o igual a 8,0:1,0. El prepolímero puede tener una relación de equivalentes de NCO con respecto a OH que oscila entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, ambos incluidos, por ejemplo, de 2,25 NCO:1,0 OH a 20,0 NCO:1,0 OH, preferentemente de 5,0 NCO:1,0 OH a 12,25 NCO:1,0 OH, más preferentemente de 6,0 NCO:1,0 OH a 10,0 NCO:1,0 OH, y lo más preferentemente de 6,5 NCO:1,0 OH a 8,0 NCO:1,0 OH.

El componente (A) puede ser un diisocianato (ciclo)alifático monomérico líquido o un prepolímero de poliisocianato líquido. El componente de prepolímero de poliisocianato líquido (A) puede formarse, por ejemplo, haciendo reaccionar el diisocianato (A)(1) y el compuesto orgánico (A)(2) que tiene al menos 2 grupos hidroxilo bajo una atmósfera de nitrógeno o aspersión, opcionalmente en presencia de un catalizador, y calentando a una temperatura de 60 a 100 °C durante entre 2 y 4 horas. La reacción se monitoriza por el % de valoración de NCO. También pueden usarse otros procedimientos adecuados para la preparación de prepolímeros, que son conocidos.

Como se usa en el presente documento, el término (ciclo)alifático engloba compuestos que tienen grupos isocianato alifáticos y/o grupos isocianato cicloalifáticos. Poliisocianatos (ciclo)alifáticos adecuados para el componente (A)(1) normalmente incluyen aquellos que tienen un contenido de grupos NCO de al menos el 14 %, preferentemente de al menos el 30 %, y lo más preferentemente de al menos el 32 %. Los poliisocianatos (ciclo)alifáticos para el componente (A)(1) también tienen normalmente un contenido de grupos NCO inferior o igual al 50 %, y lo más preferentemente inferior o igual al 45 %. Poliisocianatos (ciclo)alifáticos adecuados para el componente (A)(1) incluyen aquellos que normalmente tienen un contenido de grupos NCO que oscila entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, ambos incluidos, por ejemplo, del 14 % al 50 %, preferentemente del 30 % al 50 %, y lo más preferentemente del 32 % al 45 % en peso. Por tanto, los poliisocianatos adecuados normalmente tienen una funcionalidad de 2 a 3.

Algunos ejemplos de poliisocianatos (ciclo)alifáticos adecuados incluyen aquellos tales como 4,4'-diciclohexilmetanodiisocianato (rMDI), 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 1,4-ciclohexanodiisocianato (CHDI), 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (H-XDI), m-tetrametilxilenodiisocianato (m-TMXDI), y mezclas de los mismos. El poliisocianato preferido para el componente (A)(1) es 4,4'-diciclohexilmetanodiisocianato, que tiene un contenido de grupos isocianato del 32 %, y está comercialmente disponible de Bayer MaterialScience LLC.

El componente (A)(2), el compuesto orgánico, tiene al menos dos grupos hidroxilo. Compuestos adecuados para el componente (A)(2) normalmente tienen un peso molecular de al menos 100, y preferentemente de al menos 200. Los compuestos orgánicos para el componente (A)(2) también tienen normalmente pesos moleculares inferiores o iguales a 4.000, más preferentemente inferiores o iguales a 2.000, y lo más preferentemente inferiores o iguales a 1.000. Los compuestos orgánicos que van a usarse como componente (A)(2) pueden tener un peso molecular que oscila entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, ambos incluidos, por ejemplo, de 100 a 4.000, preferentemente de 200 a 4.000, más preferentemente de 200 a 2.000, y lo más preferentemente de 200 a 1.000.

Compuestos orgánicos adecuados que van a usarse como componente (A)(2) según la presente invención incluyen aquellos compuestos con funcionalidad hidroxilo que tienen al menos 2 grupos hidroxilo y preferentemente no más de 3 grupos hidroxilo. Se prefiere que el componente (A)(2) contenga 2 grupos hidroxilo. El intervalo de peso molecular del componente (A)(2) es de al menos 200 a no más de 4.000, y es lo más preferentemente de 200 a 1.000. Ejemplos de compuestos adecuados que van a usarse como componente (A)(2) incluyen glicoles, poliéteres, polioéteres, poliésteres, policaprolactonas, policarbonatos, poliacetales y mezclas de los mismos.

Ejemplos de glicoles y otros componentes adecuados para (A)(2) incluyen compuestos conocidos por ser adecuados como extensores de cadena de bajo peso molecular, además de dioles de bajo peso molecular. Algunos ejemplos incluyen aquellos compuestos con peso molecular de 350 o menos tales como, por ejemplo, un alquilen (C_{2-22})-glicol, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,2-butilenglicol, 1,6-hexanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, neopentilglicol, 1,10-dodecanodiol; poli(alquilen(C_{2-15})-glicol), por ejemplo, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol; politetrametilenglicol-250, otros glicoles tales como ciclohexanodimetanol, bisfenol A hidrogenado, 1,4-dihidroxi-2-buteno, 2,6-dimetil-1-octeno-3,8-diol, bis(2-hidroxietil)éter de hidroquinona, bis(2-hidroxietil)éter de resorcinol, bishidroxi-etilentereftalato; trioles de bajo peso molecular con peso molecular de 350 o menos tales como glicerina, 2-metil-2-hidroximetil-1,3-propano-diol, 2,4-dihidroxi-3-hidroximetilpentano, 1,2,6-hexanotriol, 1,1,1-tris(hidroximetil)propano, 2,2-bis(hidroximetil)-3-butanol y otros trioles (C_{8-20}) alifáticos, además de mezclas de los mismos. También es posible que puedan usarse mezclas de los compuestos anteriormente mencionados con pequeñas cantidades de compuestos monofuncionales y/o de mayor funcionalidad como componente (A)(2) a condición de que se cumplan los requisitos anteriores de funcionalidad y peso molecular.

Los poliésteres-poliol adecuados que van a usarse como componente (A)(2) pueden prepararse, por ejemplo, a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen de 4 a 6 átomos de carbono, y alcoholes polihidroxilados, preferentemente dioles, que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de posibles ácidos dicarboxílicos son: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Estos ácidos dicarboxílicos pueden usarse individualmente o incluso en una mezcla entre sí. En lugar de los ácidos dicarboxílicos libres, también es posible usar los derivados de ácido dicarboxílico correspondientes, tales como ésteres de ácidos dicarboxílicos con alcoholes que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, o anhídridos de ácidos dicarboxílicos. Ejemplos de alcoholes di- y poli-hidroxilados son: etanodiol, dietilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-dodecanodiol, 1,12-dodecanodiol, glicerol y trimetilolpropano. Un grupo preferido de poliésteres-poliol que van a usarse en la preparación de prepolímeros de isocianato para la presente invención incluyen aquellos preparados a partir de lactonas, por ejemplo ϵ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido omega-hidroxicaproico. Como es conocido para un experto en la materia de la química del poliuretano, pueden prepararse poliésteres-poliol haciendo reaccionar lactona con un glicol (es decir, diol o triol) para formar un poliéster-poliol adecuado para preparar prepolímeros según la presente invención. Poliésteres-poliol preferidos para la producción de poliuretano-ureas ópticamente claras según la invención incluyen aquellos poliésteres que no tienen una tendencia a cristalizar.

Para preparar los poliésteres-poliol, los ácidos policarboxílicos orgánicos, por ejemplo aromáticos y preferentemente alifáticos, y/o derivados de estos, y alcoholes polihidroxilados pueden policondensarse sin un catalizador o preferentemente en presencia de catalizadores de esterificación, útilmente en una atmósfera de gas inerte, por ejemplo, nitrógeno, monóxido de carbono, helio, argón, en masa fundida a de 150 a 250 °C, preferentemente de 180 a 220 °C, si se desea a presión reducida, en tanto que el índice de acidez deseado, que es ventajosamente inferior a 10, preferentemente inferior a 2. En una realización preferida, la mezcla de esterificación se policondensa dando un índice de acidez de 80 a 30, preferentemente de 40 a 30, bajo presión atmosférica y a continuación bajo una presión inferior a 500 mbar, preferentemente de 50 a 150 mbar. Ejemplos de posibles catalizadores de esterificación son catalizadores que comprenden hierro, cadmio, cobalto, plomo, cinc, antimonio, magnesio, titanio o estaño, en forma de metales, óxidos metálicos o sales metálicas. Sin embargo, la policondensación también puede llevarse a cabo en una fase líquida en presencia de diluyentes y/o vehículos, tales como benceno, tolueno, xileno o clorobenceno para la eliminación azeotrópica del agua de condensación mediante destilación.

Compuestos también adecuados que van a usarse como componente (A)(2) incluyen poliolicarbonatos obtenidos por una polimerización con apertura de anillo de carbonato de etileno usando los dioles de bajo peso molecular y trioles de bajo peso molecular como iniciador; y polioles naturales tales como aceite de ricino y/o aceite de soja; polioles de poliolefina

tales como polibutadienopoliol y poliisoprenopoliol y productos hidratados de los mismos. Éstos pueden usarse solos o como mezclas de dos o más de ellos.

Otros polioles adecuados para el componente (A)(2) incluyen poliolcarbonatos, que pueden obtenerse haciendo reaccionar carbonato de difenilo o dimetilo con dioles o trioles de bajo peso molecular, dioles o trioles modificados con ϵ -caprolactona del tipo mencionado anteriormente.

Poliésteres, polioéteres, poliacetales, policarbonatos y otros compuestos de polihidroxiol adecuados que pueden usarse según la invención pueden encontrarse, por ejemplo, en High Polymers, Volume XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Vol. I, 1962, páginas 32-42 y 44-54, y Volumen II, 1964, páginas 5-6 y 198-199; y en Kunststoff-Handbuch, Vol. VII, Vieweg-Hochtlen, Carl Hanser Verlag, Munich, 1966, páginas 45-71.

Los poliésteres adecuados para su uso según la presente invención son conocidos y pueden obtenerse, por ejemplo, polimerizando tetrahidrofurano o epóxidos tales como, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno o epiclorhidrina en presencia de catalizadores adecuados, tales como, por ejemplo, BF_3 o KOH , o añadiendo químicamente estos epóxidos, preferentemente óxido de etileno y óxido de propileno, en mezcla o sucesivamente a componentes que contienen átomos de hidrógeno reactivos tales como agua, alcoholes o aminas. Compuestos de iniciador adecuados que pueden alcoxilarse para formar el componente (A)(2) en la presente invención incluyen, por ejemplo, los extensores de cadena de bajo peso molecular, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, butilcarbitol, butanodiol, pentanodiol, bisfenol A, neopentilglicol, trimetilpentanodiol, ciclohexanodimetanol, trimetilolpropano. También pueden usarse mezclas de compuestos iniciadores adecuados a condición de que la funcionalidad de la mezcla de polioles resultante sea al menos 2,0.

Poliésteres adecuados incluyen, por ejemplo, aquellos compuestos basados en iniciadores difuncionales tales como, por ejemplo, agua, etilenglicol, propilenglicol. Estos compuestos incluyen copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno.

Un prepolímero particularmente preferido que va a usarse como componente (A) en el presente documento comprende el producto de reacción de (A)(1) un poliisocianato (ciclo)alifático que comprende 4,4'-diciclohexilmetanodiisocianato, con (A)(2) al menos un compuesto orgánico que tiene al menos dos grupos hidroxilo y un peso molecular de 100 a 4.000. En esta realización particularmente preferida, el prepolímero comprende preferentemente el producto de reacción de (A)(1) del 40 al 80 % en peso, basado en el 100 % en peso de (A), de 4,4'-diciclohexilmetanodiisocianato, con (A)(2) del 20 al 60 % en peso, basado en el 100 % en peso de (A), de al menos un compuesto con funcionalidad hidroxilo (que preferentemente tiene al menos dos grupos hidroxilo) y tiene un peso molecular de 100 a 4.000 (preferentemente 200 a 4.000, más preferentemente 200 a 2.000, y lo más preferentemente 200 a 1.000). Lo más particularmente preferido en esta realización es que (A)(2) comprenda uno o más politetrametilen éter glicoles, una o más policaprolactonas, o mezclas de los mismos.

Como se ha tratado previamente, cuando el componente (A) comprende un prepolímero de isocianato, las cantidades relativas de (A)(1) el isocianato y (A)(2) el compuesto con funcionalidad hidroxilo deben seleccionarse de forma que se cumpla la relación de equivalentes de $\text{NCO}:\text{OH}$ para el prepolímero. Así, las cantidades relativas de (A)(1) el isocianato y (A)(2) el compuesto con funcionalidad hidroxilo normalmente están seleccionadas de forma que el prepolímero tenga una relación de equivalentes de NCO con respecto a OH que oscile entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, ambos incluidos, por ejemplo, de 2,25 $\text{NCO}:1,0 \text{ OH}$ a 20,0 $\text{NCO}:1,0 \text{ OH}$, preferentemente de 5,0 $\text{NCO}:1,0 \text{ OH}$ a 12,25 $\text{NCO}:1,0 \text{ OH}$, más preferentemente de 6,0 $\text{NCO}:1,0 \text{ OH}$ a 10,0 $\text{NCO}:1,0 \text{ OH}$, y lo más preferentemente de 6,5 $\text{NCO}:1,0 \text{ OH}$ a 8,0 $\text{NCO}:1,0 \text{ OH}$.

Según una realización de la presente invención, el componente (B) puede comprender, por ejemplo:

(B)(1) del 10 al 95 % en peso, preferentemente del 50 al 95 % en peso, más preferentemente del 60 al 95 % en peso, lo más preferentemente del 70 al 90 % en peso, y lo más particularmente preferentemente del 80 al 90 % en peso, de al menos un compuesto de diamina aromática que contiene dos grupos amina primaria;

y

(B)(2) del 5 al 90 % en peso, preferentemente del 5 al 50 % en peso, más preferentemente del 5 al 40 % en peso, lo más preferentemente del 10 al 30 % en peso, y lo más particularmente preferentemente del 10 al 20 % en peso, de al menos un compuesto reactivo con isocianatos que contiene 2 grupos amina secundaria que están unidos a restos alifáticos y/o restos aromáticos;

ascendiendo la suma del % en peso de (B)(1) y (B)(2) al 100 % en peso del componente (B).

El componente (B) puede comprender un % en peso de (B)(1) que oscila entre cualquier combinación de estos valores

superiores e inferiores, ambos incluidos, y un % en peso de (B)(2) que oscila entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, ambos incluidos. Si solo están presentes (B)(1) y (B)(2), la suma del % en peso de (B)(1) y el % en peso de (B)(2) asciende al 100 % en peso de (B).

En una realización alternativa de la presente invención, el componente (B) puede comprender, por ejemplo:

5 (B)(1) del 30 % al 79 % en peso, preferentemente del 40 % al 69 % en peso, y lo más preferentemente del 50 % al 60 % en peso, de al menos un compuesto de diamina aromática que contiene dos grupos amina primaria;

(B)(2) del 1 % al 20 % en peso, preferentemente del 1 % al 10 % en peso, y lo más preferentemente del 2 % al 5 % en peso, de al menos un compuesto reactivo con isocianatos que contiene 2 grupos amina secundaria que están unidos a restos alifáticos y/o restos aromáticos;

10 y

(B)(3) del 20 % al 50 % en peso, preferentemente del 30 % al 50 % en peso, y lo más preferentemente del 38 % al 45 % en peso, de uno o más compuestos con funcionalidad hidroxilo que tienen una funcionalidad OH de 2 a 3 y un peso molecular de 100 a 4.000;

ascendiendo la suma del % en peso de (B)(1), (B)(2) y (B)(3) al 100 % en peso del componente (B).

15 Además, el componente (B) puede comprender un % en peso de (B)(1) que oscila entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, ambos incluidos, un % en peso de (B)(2) que oscila entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, ambos incluidos, y un % en peso de (B)(3) que oscila entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, ambos incluidos. La suma del % en peso de (B)(1), el % en peso de (B)(2) y el % en peso de (B)(3) asciende al 100 % en peso de (B).

20 Según la presente invención, las cantidades relativas de (B)(1), (B)(2) y, cuando está presente, (B)(3), pueden variar de aquellas cantidades desveladas anteriormente en este documento. Las cantidades relativas de los componentes (B)(1), (B)(2) y, opcionalmente (B)(3), están seleccionadas de forma que la relación de equivalentes de NH_2 : NCO, es decir, equivalentes de amina primaria del componente (B)(1) con respecto a equivalentes de NCO del componente (A), sea de al menos 0,6 NH_2 :1,0 NCO, más preferentemente de al menos 0,65 NH_2 :1,0 NCO, y lo más preferentemente de al menos 0,68 NH_2 :1,0 NCO. Las cantidades relativas también son tales que la relación de equivalentes de NH_2 : NCO (es decir, amina primaria con respecto a NCO) sea inferior o igual a 0,95 NH_2 :1,0 NCO, preferentemente inferior o igual a 0,9 NH_2 :1,0 NCO, más preferentemente inferior o igual a 0,75 NH_2 :1,0 NCO, y lo más preferentemente inferior o igual a 0,7 NH_2 :1,0 NCO. Las cantidades relativas de componentes pueden ser tales que la relación de equivalentes de NH_2 : NCO (es decir, equivalentes de amina primaria con respecto a equivalentes de NCO) oscile entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, ambos incluidos, por ejemplo, de 0,6 NH_2 :1,0 NCO a 0,95 NH_2 :1,0 NCO, preferentemente de 0,6 NH_2 :1,0 NCO a 0,9 NH_2 :1,0 NCO, más preferentemente de 0,65 NH_2 :1,0 NCO a 0,75 NH_2 :1,0 NCO y lo más preferentemente de 0,68 NH_2 :1,0 NCO a 0,7 NH_2 :1,0 NCO.

35 Según la presente invención, el componente (B)(1) comprende al menos un compuesto de diamina aromática que contiene dos grupos amina primaria. Estos compuestos de diaminas aromáticas normalmente tienen un peso molecular de al menos 100 y lo más preferentemente al menos 150. Compuestos de diaminas aromáticas adecuados para el componente (B)(1) también tienen normalmente un peso molecular inferior o igual a 1.000, preferentemente inferior o igual a 400 y lo más preferentemente inferior o igual a 250. Los compuestos de diaminas aromáticas adecuados que contienen dos grupos amina primaria también pueden tener un peso molecular que oscila entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, ambos incluidos, por ejemplo, de 100 a 1.000, preferentemente de 100 a 400 y lo más preferentemente de 150 a 250.

Los compuestos más preferidos que van a usarse como componente (B)(1) son aquellos compuestos de amina aromática que contienen dos grupos amina primaria y que tienen un peso molecular de 150 a 250. Las diaminas aromáticas pueden contener grupos éter y/o grupos éster, pero están preferentemente libres de tales grupos. Los poliéteres terminados en amina con los grupos que terminan en amina como grupos amina aromática también son adecuados para su uso como componente (B)(1), que también se llaman comúnmente poliéteres terminados con grupos amina aromática.

45 También se observa que los componentes (B)(1), (B)(2) y, cuando está presente, (B)(3), son mutuamente excluyentes entre sí. En otras palabras, los compuestos que son adecuados para el componente (B)(1) tampoco incluyen compuestos reactivos con isocianatos que contienen grupos amina secundaria que están unidos a grupos alifáticos y/o grupos aromáticos; y similarmente los compuestos adecuados para el componente (B)(2) tampoco contienen grupos amina primaria.

Ejemplos adecuados de compuestos de diaminas aromáticas que contienen dos grupos amina primaria que pueden

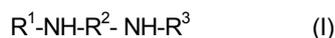
usarse como componente (B)(1) incluyen aquellos compuestos comúnmente conocidos y descritos como extensores de cadena de diamina aromática que tienen un peso molecular de 100 a 1.000. Los extensores de cadena de amina preferidos contienen exclusivamente grupos amino primarios aromáticamente unidos y preferentemente también contienen sustituyentes alquilo y heteroalquilo. Ejemplos de tales diaminas incluyen 1,4-diaminobenceno; 2,4- y/o 2,6-diaminotolueno; 2,4'- y/o 4,4'-diaminodifenilmetano; 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodifenil-metano; 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano (MOCA); 1-metil-3,5-bis(metil)io-2,4- y/o-2,6-diaminobenceno; 1,3,5-trietil-2,4-diamino-benceno; 1,3,5-triisopropil-2,4-diaminobenceno; 1-metil-3,5-dietil-2,4- y/o-2,6-diaminobenceno (también conocidos como 3,5-dietil-2,4- y/o-2,6-toluenodiamina, o DETDA); 3,5-ditiometil-2,4-diaminotolueno (es decir, ETHACURE 300); 4,6-dimetil-2-etil-1,3-diaminobenceno; 3,5,3',5'-tetraetil-4,4'-diaminodifenilmetano; 3,5,3',5'-tetraisopropil-4,4'-diamino-difenilmetano; 3,5-dietil-3',5'-diisopropil-4,4'-diamino-difenil-metano; 2,4,6-trietil-m-fenilen-diamina (TEMPDA); 3,5-diisopropil-2,4-diaminotolueno; 3,5-di-sec-butil-2,6-diaminotolueno; 3-etil-5-isopropil-2,4-diaminotolueno; 4,6-diisopropil-m-fenilen-diamina; 4,6-di-terc-butil-m-fenilen-diamina; 4,6-dietil-m-fenilen-diamina; 3-isopropil-2,6-diaminotolueno; 5-isopropil-2,4-diaminotolueno; 4-isopropil-6-metil-m-fenilen-diamina; 4-isopropil-6-terc-butil-m-fenilen-diamina; 4-etil-6-isopropil-m-fenilen-diamina; 4-metil-6-terc-butil-m-fenilen-diamina; 4,6-di-sec-butil-m-fenilen-diamina; 4-etil-6-terc-butil-m-fenilen-diamina; 4-etil-6-sec-butil-m-fenilen-diamina; 4-etil-6-isobutil-m-fenilen-diamina; 4-isopropil-6-isobutil-m-fenilen-diamina; 4-isopropil-6-sec-butil-m-fenilen-diamina; 4-terc-butil-6-isobutil-m-fenilen-diamina; 4-ciclopentil-6-etil-m-fenilen-diamina; 4-ciclohexil-6-isopropil-m-fenilen-diamina; 4,6-diciclopentil-m-fenilen-diamina; 2,2',6,6'-tetraetil-4,4'-metilen-bisanilina; 2,2',6,6'-tetraisopropil-4,4'-metilen-bisanilina (metilen-bis-diisopropilanilina); 2,2',6,6'-tetra-sec-butil-4,4'-metilen-bisanilina; 2,2'-dimetil-6,6'-di-terc-butil-4,4'-metilen-bisanilina; 2,2'-di-terc-butil-4,4'-metilen-bisanilina; y 2-isopropil-2',6'-dietil-4,4'-metilen-bisanilina. Tales diaminas también pueden usarse, por supuesto, como mezclas.

Se prefiere particularmente que el componente (B)(1), el compuesto de diamina aromática que contiene dos grupos amina primaria, comprenda un isómero de dietiltoluenodiamina (es decir, DETDA), una mezcla de isómeros de dietiltoluenodiamina, un isómero de di-(metil)io-toluenodiamina (es decir, ETHACURE 300) y una mezcla de isómeros de di-(metil)io-toluenodiamina. Una mezcla isomérica particularmente preferida comprende 75 al 81 % en peso del isómero 2,4 de dietiltoluenodiamina y 21 al 25 % en peso del isómero 2,6 de dietiltoluenodiamina. Éste está comercialmente disponible bajo el nombre comercial Ethacure 100 de Albemarle Corporation. La versión de color estabilizado de Ethacure 100 que está disponible bajo el nombre comercial Ethacure 100LC es particularmente preferida.

Como se ha tratado previamente, según la presente invención, las cantidades relativas de (B)(1) y (A) deben seleccionarse de forma que se cumpla la relación de equivalentes de NH_2 :NCO (es decir, amina primaria con respecto a NCO) desvelada anteriormente. Así, las cantidades relativas de (B)(1) y (A) normalmente están seleccionadas de forma que la relación de equivalentes de NH_2 :NCO oscile entre cualquier combinación de los siguientes valores superiores e inferiores, ambos incluidos, por ejemplo, de 0,6 NH_2 :1,0 NCO a 0,95 NH_2 :1,0 NCO, preferentemente de 0,6 NH_2 :1,0 NCO a 0,9 NH_2 :1,0 NCO, más preferentemente de 0,65 NH_2 :1,0 NCO a 0,75 NH_2 :1,0 NCO y lo más preferentemente de 0,68 NH_2 :1,0 NCO a 0,7 NH_2 :1,0 NCO.

Los compuestos que contienen dos grupos amina secundaria adecuados van a usarse como componente (B)(2) según la presente invención. Estos compuestos que contienen dos grupos amina secundaria pueden tener un peso molecular de al menos 100, preferentemente al menos 200, y lo más preferentemente al menos 300. Los compuestos que contienen dos grupos amina secundaria también tienen normalmente un peso molecular inferior o igual a 750, y preferentemente inferior o igual a 600. Los compuestos que contienen dos grupos amina secundaria pueden tener un peso molecular que oscila entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, ambos incluidos, por ejemplo, de 100 a 750, preferentemente 200 a 600, y lo más preferentemente 300 a 600, y en los que los grupos amina están unidos a átomos de carbono (ciclo)alifáticamente unidos y/o átomos de carbono aromáticamente unidos. Se prefiere que ambos grupos amina estén alifáticamente unidos a la molécula. Lo más preferido es que los compuestos de amina secundaria que se usan como componente (B)(2) en el presente documento contengan funcionalidad éster y, más particularmente, que éstos estén libres de funcionalidad éter.

En el sentido más amplio, compuestos adecuados que van a usarse como componente (B)(2) en el presente documento pueden corresponderse con la estructura general (I):



en la que:

R^1 , R^2 y R^3 pueden ser iguales o diferentes y cada uno representa un resto alifático, aromático o cicloalifático que es inerte a isocianatos.

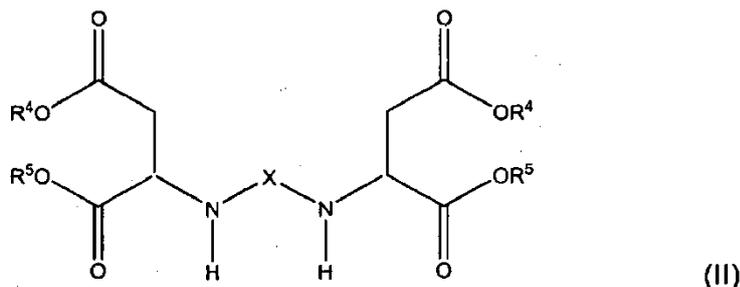
Algunos ejemplos de compuestos adecuados que contienen dos grupos amina secundaria que van a usarse en el presente documento incluyen, por ejemplo, diaminas aromáticas N-alquilsustituidas y N,N'-dialquil-sustituidas, que también pueden estar sustituidas con grupos alquilo en su radical aromático, y que comprenden 1 a 20, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono en su radical N-alquilo, tal como N,N'-dimetil-, N,N'-dietil-, N,N'-di-sec-pentil-, N,N'-di-sec-hexil-,

N,N'-di-sec-decil-, N,N'-diciclohexil- y N,N'-di-p-tolil-, (o-, p- o m-)fenilen-diamina; N,N'-dimetil-, N,N'-di-etil-, N,N'-diisopropil-, N,N'-di-sec-butil- y N,N'-diciclohexil-4,4'-diamino-difenilmetano; y N,N'-di-sec-butilbencidina.

Otras diaminas secundarias útiles en la invención son las isoformondiaminas N,N'-dialquil-sustituidas. Tales compuestos se han comercializado recientemente por Huntsman y designado por los nombres comerciales Jefflink® 754 y Jefflink® 755.

5 Diaminas adecuadas también incluyen 4,4'-metilen-bis(n-sec-butilanilina), designada Polylink® 4200 y PolyClear® 136, una diamina secundaria alifática, ambas de The Hanson Group.

Un grupo particularmente preferido de compuestos de diamina secundaria incluye los ésteres poliaspárticos. Ésteres poliaspárticos adecuados incluyen aquellos correspondientes a la fórmula general (II):



10 en la que:

X: representa un resto alifático o cicloalifático que es inerte hacia grupos isocianato y es divalente

y

R⁴ y R⁵: pueden ser idénticos o diferentes, y cada uno representa independientemente un grupo orgánico que es inerte hacia grupos isocianato.

15 En la estructura anterior, X puede representar un resto alquilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 12 átomos de carbono, y que el radical alquilo puede ser de cadena lineal o ramificado; o un radical cicloalquilo que contiene de 6 a 15 átomos de carbono. Restos alquilo y cicloalquilo preferidos incluyen, por ejemplo, 1,4-butilo, 1,6-hexilo, 2,2,4-trimetilhexilo, 3,3,5-trimetilciclohexano, dicitlohexilmetano.

Por tanto, en la estructura anterior, se prefiere que R⁴ y R⁵ representen grupos metilo y/o etilo.

20 Estos ésteres poliaspárticos pueden prepararse de una manera conocida como se describe en, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 5.126.170 y 5.236.741. Más específicamente, estos compuestos se preparan haciendo reaccionar las poliaminas primarias correspondientes que se corresponden con la fórmula general:



con ésteres de ácido maleico o fumárico opcionalmente sustituidos que se corresponden con la fórmula general:



en la que

X, R⁴ y R⁵: se definen como antes;

R⁶ y R⁷: pueden ser idénticos o diferentes y cada uno puede representar grupos orgánicos que son inertes hacia grupos isocianato o cada uno puede representar un átomo de hidrógeno;

30 y

n: representa un número entero con un valor de al menos 2.

Ejemplos de poliaminas adecuadas que van a usarse en la preparación de los ésteres poliaspárticos incluyen etilendiamina, 1,2-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 1,5-diamino-2-metilpentano, 2,5-diamino-2,5-dimetilhexano, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetil-1,6-diamino-hexano, 1,11-diaminoundecano, 1,12-diaminododecano, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano, 2,4- y/o 2,6-hexahidrotoluenodiamina, 2,4'- y/o 4,4'-diamino-diciclohexilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano. También son adecuadas poliaminas aromáticas tales como, por ejemplo, 2,4- y/o 2,6-diaminotolueno y 2,4'- y/o 4,4'-diamino-difenilmetano, pero son menos preferidas. También es posible usar poliéter-poliaminas de peso molecular relativamente alto que contienen grupos amino primario alifáticamente unidos tales

35

como, por ejemplo, los productos comercialmente disponibles bajo el nombre comercial Jeffamine.

Algunos ejemplos de ésteres de ácido maleico o ésteres de ácido fumárico opcionalmente sustituidos que pueden usarse para formar los ésteres poliaspárticos correspondientes a la fórmula general (II) anterior incluyen ésteres dimetílicos, dietílicos y di-n-butílicos de ácido maleico y ácido fumárico y los ésteres de ácido maleico o fumárico correspondientes sustituidos con metilo en la posición 2 y/o 3.

Estos ésteres poliaspárticos pueden prepararse a partir de los materiales de partida anteriormente descritos, a una temperatura de 0 °C a 100 °C, usando estos materiales de partida en proporciones tales que al menos 1, y preferentemente 1, doble enlace olefínico esté presente para cada grupo amino primario. Los materiales de partida en exceso pueden eliminarse mediante destilación después de la reacción. La reacción puede llevarse a cabo sin disolvente o en presencia de disolventes adecuados tales como metanol, etanol, propanol, dioxano y mezclas de tales disolventes.

El componente reactivo con isocianatos (B) también puede comprender opcionalmente (B)(3) uno o más compuestos con funcionalidad hidroxilo seleccionados del grupo que consiste en poliéteres-poliol, politioéteres, poliésteres, policaprolactonas, glicoles, policarbonatos, poliacetales, prepolímeros terminados en hidroxilo, además de mezclas de estos compuestos con funcionalidad hidroxilo. Estos compuestos orgánicos con funcionalidad hidroxilo tienen una funcionalidad OH de 2,0 a 3,0 y preferentemente 2,0. Los compuestos orgánicos con funcionalidad hidroxilo adecuados normalmente tienen un peso molecular de al menos 100, y más preferentemente al menos 200. Estos compuestos orgánicos con funcionalidad hidroxilo también tienen normalmente un peso molecular inferior o igual a 6.000, preferentemente inferior o igual a 4.000 y lo más preferentemente inferior o igual a 2.000. Los compuestos orgánicos con funcionalidad hidroxilo adecuados pueden tener un peso molecular que oscila entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, ambos incluidos, por ejemplo, de 100 a 6.000, preferentemente de 200 a 4.000, y lo más preferentemente 200 a 2.000. Se prefieren poliésteres-poliol. Es lo más preferido que los compuestos con funcionalidad hidroxilo comprendan poliésteres-poliol que son el producto de reacción de ϵ -caprolactona con un glicol.

Ejemplos de glicoles y otros componentes adecuados para (B)(3) incluyen compuestos conocidos por ser adecuados como extensores de cadena de bajo peso molecular, además de dioles de bajo peso molecular. Algunos ejemplos incluyen aquellos compuestos con peso molecular de 350 o menos tales como, por ejemplo, un alquilen (C_{2-22})-glicol, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,2-butilenglicol, 1,6-hexanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, neopentilglicol, 1,10-dodecanodiol; poli(alquilen (C_{2-15})-glicol), por ejemplo, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol; politetrametilenglicol-250, otros glicoles tales como ciclohexanodimetanol, bisfenol A hidrogenado, 1,4-dihidroxi-2-buteno, 2,6-dimetil-1-octeno-3,8-diol, bis(2-hidroxi-etil)éter de hidroquinona, bis(2-hidroxi-etil)éter de resorcinol, bishidroxi-etilentereftalato; trioles de bajo peso molecular con peso molecular de 350 o menos tales como glicerina, 2-metil-2-hidroxi-metil-1,3-propano-diol, 2,4-dihidroxi-3-hidroxi-metil-pentano, 1,2,6-hexanotriol, 1,1,1-tris(hidroxi-metil)propano, 2,2-bis(hidroxi-metil)-3-butanol y otros trioles (C_{8-20}) alifáticos, además de mezclas de los mismos. También es posible que puedan usarse mezclas de los compuestos anteriormente mencionados con pequeñas cantidades de compuestos monofuncionales y/o de mayor funcionalidad como componente (B)(3) a condición de que se cumplan los requisitos anteriores de funcionalidad y peso molecular.

Los poliésteres-poliol adecuados pueden prepararse, por ejemplo, a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen de 4 a 6 átomos de carbono, y alcoholes polihidroxilados, preferentemente dioles, que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de posibles ácidos dicarboxílicos son: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Estos ácidos dicarboxílicos pueden usarse individualmente o incluso en una mezcla entre sí. En lugar de los ácidos dicarboxílicos libres, también es posible usar los derivados de ácido dicarboxílico correspondientes, tales como ésteres de ácidos dicarboxílicos con alcoholes que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, o anhídridos de ácidos dicarboxílicos. Ejemplos de alcoholes di- y polihidroxilados son: etanodiol, dietilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, glicerol y trimetilolpropano. Según la presente invención, se prefiere usar poliésteres-poliol preparados a partir de lactonas, por ejemplo ϵ -caprolactona o ácidos hidroxycarboxílicos, por ejemplo, ácido omega-hidroxycaproico. Estas y otras lactonas adecuadas normalmente se hacen reaccionar con un glicol (por ejemplo, un diol tal como 1,4-butanodiol o 1,6-hexanodiol) para formar un poliéster. Poliésteres-poliol preferidos para la producción de poliuretano-ureas ópticamente claras según la presente invención incluyen aquellos poliésteres que no tienen una tendencia a cristalizar.

Para preparar los poliésteres-poliol, los ácidos policarboxílicos orgánicos, por ejemplo aromáticos y preferentemente alifáticos, y/o derivados de estos, y alcoholes polihidroxilados pueden policondensarse sin un catalizador o preferentemente en presencia de catalizadores de esterificación, útilmente en una atmósfera de gas inerte, por ejemplo, nitrógeno, monóxido de carbono, helio, argón, en masa fundida a de 150 a 250 °C, preferentemente de 180 a 220 °C, si se desea a presión reducida, en tanto que el índice de acidez deseado, que es ventajosamente inferior a 10, preferentemente inferior a 2. En una realización preferida, la mezcla de esterificación se policondensa dando un índice de acidez de 80 a 30, preferentemente de 40 a 30, bajo presión atmosférica y a continuación bajo una presión inferior a 500 mbar,

preferentemente de 50 a 150 mbar. Ejemplos de posibles catalizadores de esterificación son catalizadores que comprenden hierro, cadmio, cobalto, plomo, cinc, antimonio, magnesio, titanio o estaño, en forma de metales, óxidos metálicos o sales metálicas. Sin embargo, la policondensación también puede llevarse a cabo en una fase líquida en presencia de diluyentes y/o vehículos, tales como benceno, tolueno, xileno o clorobenceno para la eliminación azeotrópica del agua de condensación mediante destilación.

Compuestos también adecuados que van a usarse como los compuestos con funcionalidad hidroxilo son poliolicarbonatos. Poliolicarbonatos adecuados incluyen aquellos obtenidos por una polimerización con apertura de anillo de carbonato de etileno usando los dioles de bajo peso molecular y trioles de bajo peso molecular como iniciador; y polioles naturales tales como aceite de ricino y/o aceite de soja; polioles de poliolefina tales como polibutadienopoliol y poliisoprenopoliol y productos hidratados de los mismos. Éstos pueden usarse solos o como mezclas de dos o más de ellos.

Otros compuestos con funcionalidad hidroxilo adecuados incluyen polidiolcarbonatos, que pueden obtenerse haciendo reaccionar carbonato de difenilo o dimetilo con dioles o trioles de bajo peso molecular, dioles o trioles modificados con ϵ -caprolactona del tipo mencionado anteriormente.

Prepolímeros terminados en hidroxilo adecuados para su uso como componente (B)(3) de la presente invención incluyen, por ejemplo, aquellos que se preparan haciendo reaccionar compuestos que contienen grupos hidroxilo convencionales tales como, por ejemplo, dioles, polidioléteres y poliéteres-poliol, polidiolésteres y poliésteres-poliol, y/o caprolactona-dioles y polioles, con un diisocianato o poliisocianato (ciclo)alifático. Diisocianatos y poliisocianatos (ciclo)alifáticos adecuados incluyen aquellos que se describen anteriormente como que son adecuados para el componente (A)(1). Las cantidades del compuesto que contiene grupo hidroxilo con respecto al compuesto que contiene grupo isocianato son tales que haya un exceso de grupos hidroxilo con respecto a grupos isocianato. Normalmente, las cantidades relativas son tales que en el producto final haya de 3 a 8 grupos hidroxilo por grupo isocianato, y preferentemente de 3 a 5 grupos hidroxilo por grupo isocianato.

Otros poliésteres, polioéteres, poliacetales, policarbonatos y otros compuestos de polihidroxilo adecuados que pueden usarse según la invención pueden encontrarse, por ejemplo, en High Polymers, Volume XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Vol. I, 1962, páginas 32-42 y 44-54, y Volumen II, 1964, páginas 5-6 y 198-199; y en Kunststoff-Handbuch, Vol. VII, Vieweg-Hochtlen, Carl Hanser Verlag, Munich, 1966, páginas 45-71.

Los poliéteres adecuados para su uso según la presente invención son conocidos y pueden obtenerse, por ejemplo, polimerizando tetrahidrofurano o epóxidos tales como, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno o epiclorhidrina en presencia de catalizadores adecuados, tales como, por ejemplo, BF_3 o KOH , o añadiendo químicamente estos epóxidos, preferentemente óxido de etileno y óxido de propileno, en mezcla o sucesivamente a componentes que contienen átomos de hidrógeno reactivos tales como agua, alcoholes o aminas. Compuestos de iniciador adecuados que pueden alcoxilarse para formar el componente (B)(3) en la presente invención incluyen, por ejemplo, los extensores de cadena de bajo peso molecular, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, butilcarbitol, butanodiol, pentanodiol, bisfenol A, neopentilglicol, trimetilpentanodiol, ciclohexanodimetanol, trimetilolpropano. También pueden usarse mezclas de compuestos iniciadores adecuados a condición de que la funcionalidad de la mezcla de polioles resultante sea al menos 2,0.

Poliéteres adecuados incluyen, por ejemplo, aquellos compuestos basados en iniciadores difuncionales tales como, por ejemplo, agua, etilenglicol, propilenglicol. Estos compuestos incluyen copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno.

Otro grupo adecuado de poliéteres incluye polioles de polioxialquileno, y particularmente los polioles de poli(oxipropileno/oxietileno) de baja insaturación (bajo monol) fabricados con catalizador de cianuro de doble metal. Los polioles de baja insaturación de poli(oxipropileno/oxietileno) como se definen en el presente documento se preparan oxialquilando un compuesto iniciador adecuadamente hidroxilado con óxido de propileno y óxido de etileno en presencia de un catalizador de cianuro de doble metal. Preferentemente, se usan los catalizadores complejos de cianuro de doble metal tales como los desvelados en las patentes de EE.UU. 5.158.922 y 5.470.813. Polioles particularmente preferidos incluyen los polioles de poli(oxipropileno/oxietileno) aleatorios que tienen baja insaturación como se describe en el presente documento, por ejemplo, la patente de EE.UU. 5.605.939, cuya divulgación se incorpora por este documento por referencia. La cantidad de óxido de etileno en la mezcla de óxido de etileno/óxido de propileno puede aumentarse durante estas últimas etapas de la polimerización para aumentar el contenido de hidroxilo primario del poliol. Alternativamente, el poliol de baja insaturación puede taparse con óxido de etileno usando catalizadores no de DMC. Por supuesto, es necesario aquí observar los límites anteriormente descritos para el contenido de óxido de etileno en los poliéteres-poliol resultantes.

Cuando la oxialquilación se realiza en presencia de catalizadores de cianuro de doble metal, es preferible evitar las

moléculas de iniciador que contienen grupos fuertemente básicos tales como aminas primarias y secundarias. Además, cuando se emplean catalizadores complejos de cianuro de doble metal, es generalmente deseable oxialquilar un oligómero que comprende una molécula de iniciador "monomérica" previamente oxialquilada. Se ha encontrado, particularmente con grupos hidroxilo vecinos, que la oxialquilación con DMC es inicialmente lenta y puede ir precedida de un "periodo de inducción" considerable en el que esencialmente no tiene lugar la oxialquilación. Se ha encontrado que el uso de un oligómero de polioxialquileo que tiene un número de hidroxilo superior a 600 mitiga estos efectos. Pueden prepararse iniciadores oligoméricos de polioxialquileo oxialquilando un iniciador "monomérico" en presencia de catalizadores básicos tradicionales tales como hidróxido sódico o potásico u otros catalizadores no de DMC. Normalmente es necesario neutralizar y/o retirar estos catalizadores básicos antes de la adición e inicio del catalizador de DMC.

Catalizadores adecuados (C) incluyen compuestos organometálicos, especialmente compuestos de organoestaño, compuestos de organobismuto y compuestos de organoestaño-azufre. Compuestos de organoestaño adecuados incluyen preferentemente aquellos que contienen átomos de azufre, tales como mercapturo de dioctilestaño (publicación para el llamamiento a oposiciones de solicitud de patente alemana 1.769.367 y la patente de EE.UU. nº 3.645.927), y, preferentemente, sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos, tales como acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y laurato de estaño (II), además de compuestos de estaño (IV). Algunos ejemplos de catalizadores de estaño adecuados incluyen compuestos tales como, por ejemplo, carboxilatos de dimetilestaño tales como, por ejemplo, dilaurato de dimetilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño y diacetato de dioctilestaño. El catalizador organometálico preferido comprende un catalizador de estaño (IV) que comprende dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dimetilestaño, o mezclas de los mismos.

Catalizadores adecuados que van a usarse también incluyen, por ejemplo, catalizadores de amina terciaria tales como, por ejemplo, trietilamina, trietilendiamina, tributilamina, N-metil-morfolina, N-etilmorfolina, trietanolamina, triisopropanolamina, N-metildietanolamina, N-etildietanolamina y N,N-dimetiletanolamina.

Otros catalizadores que pueden emplearse, pero que son menos preferidos, son las sales de cobalto, mercurio, bismuto y cinc, que contienen ligandos orgánicos. Compuestos de bismuto adecuados incluyen, por ejemplo, neodecanoato de bismuto, versalato de bismuto, y diversos carboxilatos de bismuto conocidos en la técnica.

Cualquiera de los catalizadores anteriormente mencionados puede usarse, por supuesto, como mezclas. Representantes adicionales de los catalizadores que van a usarse según la invención y detalles referentes a su modo de acción se describen en *Kunststoff Handbuch*, Volumen VII, publicado por Vieweg and Huchtlen, Carl Hanser Verlag, Munich, 1966, por ejemplo, en las páginas 96 a 102.

El catalizador se usa normalmente en una cantidad que oscila del 0,001 al 5 %, preferentemente del 0,0015 al 2 % en peso, basado en el 100 % en peso del sistema total. El catalizador se añade preferentemente al poliisocianato o al prepolímero de poliisocianato en el momento del procesamiento.

Además, también pueden estar presentes diversos aditivos en la reacción tales como, por ejemplo, aditivos tensioactivos tales como agentes de liberación de aire, desespumantes y otros aditivos tales como antioxidantes, estabilizadores de ultravioleta (UV), agentes retardantes de la llama, plastificantes, antioxidantes, promotores de la adhesión, colorantes, reductores de la viscosidad, bloqueantes del color, blanqueantes ópticos, agentes de desmoldeo internos conocidos por ser útiles en la química del poliuretano. Antioxidantes adecuados incluyen fenoles impedidos multifuncionales tales como, por ejemplo, Irganox 245, Irganox 1010, Irganox 1135. Estabilizadores de UV adecuados incluyen, por ejemplo, benzotriazoles y fotoestabilizadores de aminas impedidas. Ejemplos específicos incluyen Tinuvin 328, Tinuvin 765, Cyasorb 3604, Cyasorb 5411 y Cyasorb 5411. También pueden emplearse formamidas tales como Givisorb UV-1. Sin embargo, puede usarse cualquiera de los antioxidantes y/o estabilizadores de UV conocidos. Si está presente un estabilizador seleccionado del grupo que consiste en antioxidantes, estabilizadores de UV, fotoestabilizadores de aminas impedidas y mezclas de los mismos, puede añadirse a tanto el prepolímero de poliisocianato como al componente reactivo con isocianatos. Se han encontrado ventajas específicas, particularmente con respecto a la intemperie, en mezclas de reacción que contienen antioxidantes y/o estabilizadores de UV.

Otros aditivos que pueden usarse en el procedimiento según la presente invención incluyen, pero no se limitan a, aditivos tensioactivos, desespumantes y agentes de liberación de aire. Los agentes de liberación de aire o desespumantes adecuados pueden estar tanto basados en silicona como ser no siliconas. Los desespumantes preferidos son aquellos que no afectan la claridad del producto. Pueden usarse sales de metal alcalino o de amonio de ácido sulfónico tales como ácido dodecilsulfónico o ácido dinaftilmetanosulfónico y también ácidos grasos como aditivos tensioactivos.

Además, pueden o pueden no usarse agentes de desmoldeo internos según la presente invención. Agentes de desmoldeo internos adecuados incluyen, por ejemplo, aquellos que son conocidos por ser adecuados para los sistemas de poliuretano y/o poliurea, que incluyen, por ejemplo, estearatos metálicos tales como, por ejemplo, estearato de cinc, N-

5 estearil-N',N'-bis-hidroxiethylurea, oleilpolioxiethylenamida, estearildietanolamida, isoestearildietanolamida, monooleato de polioxiethylenglicol, un éster de pentaeritritol/ácido adípico/ácido oleico, un derivado de hidroxiethylimidazol de ácido oleico, N-estearilpropilendiamina y las sales de sodio de sulfonatos de aceite de ricino o de ácidos grasos. Otros agentes de desmoldeo internos incluyen, por ejemplo, diversas mezclas y formulaciones patentadas que están comercialmente disponibles como Axel INT-1685/OG y AXEL INT-1681/OG de Axel Plastics. Axel INT-1685-OG es un agente de desmoldeo interno preferido. También pueden emplearse otros agentes de desmoldeo internos tales como aquellos basados en flúor. Ejemplos de éstos incluyen aquellos que están comercialmente disponibles de DuPont bajo el nombre comercial Zonyl.

10 Según la presente invención, cuando se incluye un agente de desmoldeo interno, se prefiere que el agente de desmoldeo interno no tenga un efecto perjudicial sobre la claridad óptica de la pieza resultante. También se prefiere que se obtenga la máxima transmitancia, mientras que se mantiene simultáneamente turbidez muy baja en las piezas resultantes. Debido a diferencias en la química resultante de la selección de los isocianatos/prepolímeros de isocianato, componentes de amina primaria y secundaria y, opcionalmente, componentes que contienen hidroxilo, además de las cantidades relativas de componentes, cuyo componente se añade al agente de desmoldeo interno (es decir, isocianato o componente reactivo con isocianatos), diferentes agentes de desmoldeo internos pueden funcionar mejor para un sistema que otro. Sin embargo, esto se determina fácilmente por un experto habitual en la materia.

Si se usan las poliuretano-ureas de la presente invención para aplicaciones de uso final en las que la claridad óptica es importante tales como, por ejemplo, lentes de prescripción, es generalmente necesario que los materiales tengan una transmitancia superior o igual al 90 %.

20 Según la presente invención, se prefiere que los diversos aditivos estén incluidos en el componente de isocianato y/o el componente reactivo con isocianatos por medio de paquetes de aditivos adecuados como se describen en el presente documento más adelante. Estos paquetes de aditivos como se describen en el presente documento proporcionan un paquete de aditivos en diversas cantidades que se incluyen preferentemente en el componente de isocianato o de prepolímero, y un paquete de aditivos separado en diversas cantidades que están preferentemente incluidas en el componente reactivo con isocianatos. Los intervalos para aditivos en estos paquetes como se exponen más adelante se facilitan en % en peso, basado en el 100 % en peso del sistema total. Por sistema total se indica el peso total del componente de isocianato y la cantidad estequiométricamente requerida del componente reactivo con isocianatos para lograr un índice de isocianato especificado dentro de los intervalos facilitados en el presente documento. Intervalos adecuados para el índice de isocianato son de 95 a 110, y preferentemente de 100 a 105.

30 Intervalos adecuados para el paquete de aditivos usado en combinación con el componente de isocianato en una realización de la presente invención son los siguientes:

	Intervalo ancho:	Intervalo preferido:
Catalizador	0,0010 a 5,0	0,0015 a 2,0
Estabilizador	0,5 a 10,0	1,0 a 6,0
Desmoldeante	0 a 2,0	0 a 1,0
Desespumante	0,2 a 2,0	0,2 a 1,0
Blanqueante	0,0001 a 0,002	0,0001 a 0,0005

Como se usa en el presente documento, estabilizador se refiere a uno o más estabilizadores de UV que pueden usarse sinérgicamente. Por ejemplo, puede emplearse una combinación de benzotriazol o formamidina y un fotoestabilizador de aminas impedidas.

35 Intervalos adecuados para aditivos para el paquete usado en combinación con el componente reactivo con isocianatos en una realización de la presente invención son los siguientes:

	Intervalo ancho:	Intervalo preferido:
Antioxidante	0,1 a 5,0	1,0 a 3,0
Desespumante	0,2 a 2,0	0,2 a 1,0
Blanqueante	0,0001 a 0,001	0,0001 a 0,0005

En el método de una etapa (o "una carga"), el componente reactivo con isocianatos, además de cualquier aditivo y auxiliar, se combina normalmente y se mezcla minuciosamente en una premezcla. El poliisocianato líquido o prepolímero de poliisocianato (A) se mezcla entonces con la premezcla en un recipiente por agitación o en el cabezal de mezcla de una máquina dosificadora-mezcladora a alta presión. Se aplican frecuentemente agentes de liberación externos, tales como aceites de silicona, o el RainX comercialmente disponible que es útil para moldes de vidrio, a la superficie del molde antes del procedimiento de moldeo. Sin embargo, también es posible usar tanto los llamados "agentes de liberación internos" como los agentes de liberación externos.

Los reactantes se usan en cantidades tales que el índice de isocianato sea de 95 a 110, preferentemente de 100 a 105. Por "índice de isocianato" se indica el cociente del número de grupos isocianato dividido entre el número de grupos reactivos con isocianatos, multiplicado por 100.

Los materiales de poliuretano-urea de la presente invención se preparan en moldes abiertos o cerrados mantenidos a temperaturas de 25 °C a 80 °C, preferentemente de 25 °C a 65 °C. El tiempo de gelificación para el procedimiento de una etapa de la presente invención es preferentemente superior a 2 minutos. Estos materiales pueden colarse a mano o colarse a máquina. Las poliuretano-ureas sólidas resultantes de la invención pueden desmoldearse después de un curado del verde inicial a 110 °C durante 2-4 horas, y posteriormente poscurado a 110 °C durante 16 horas. El tiempo de curado del verde como se usa en el presente documento se define como el tiempo requerido para que el poliuretano-urea sólida adquiera integridad física y mecánica suficiente para permitir el desmoldeo. Propiedades físicas óptimas de estas poliuretano-ureas se obtienen entonces continuando el poscurado a 110 °C durante 16 horas. Estas poliuretano-ureas sólidas presentan muy buena estabilidad dimensional a temperatura elevada y no muestran "fluencia" incluso en el menor intervalo de dureza.

Las poliuretano-ureas estables a la luz sólidas ópticamente claras obtenibles por el novedoso procedimiento pueden usarse como sustituto del vidrio, por ejemplo, como techos solares, ventanas delanteras, ventanas traseras o ventanas laterales en la construcción automovilística o de aviones y/o como protectores para bombillas, por ejemplo, como bombillas delanteras o bombillas traseras en la construcción de aviones o automovilística. Las poliuretano-ureas sólidas ópticamente claras preparadas según la invención pueden usarse preferentemente, por ejemplo, en aplicaciones ópticas tales como lentes para lentes oftálmicas y lentes en bruto para gafas, gafas de sol y vidrios de seguridad, viseras, gafas de protección, máscaras moldeadas y vidrio de seguridad.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente detalles para la preparación y uso de las composiciones de la presente invención. La invención, que se expone en la divulgación anterior, no debe limitarse ni en espíritu ni en alcance por estos ejemplos. Aquellos expertos en la materia entenderán fácilmente que pueden usarse variaciones conocidas de las condiciones de los siguientes procedimientos. A menos que se indique lo contrario, todas las temperaturas son grados Celsius, y todas las partes y porcentajes son partes en peso y porcentajes en peso, respectivamente.

Ejemplos

ISO A: dicitohexilmetano-4,4'-diisocianato que contiene 20 % del isómero trans, trans

PREPOLÍMERO A: un prepolímero de isocianato que tiene un contenido de grupos NCO del 20 %, una funcionalidad de 2,0 y una viscosidad de 2650 cP a 25 °C y que comprende el producto de reacción de 74,0 % en peso de ISO A, 8,4 % en peso del polioliol A, 8,0 % del polioliol B, 6,3 % en peso del polioliol C y 0,7 % del polioliol J y 0,04 % del catalizador A

PREPOLÍMERO B: un prepolímero de isocianato que tiene un contenido de grupos isocianato del 20 %, una funcionalidad de 2,0 y una viscosidad de 717 cP a 25 °C y que comprende el producto de reacción de 70 % en peso de ISO A y 30 % del polioliol D

PREPOLÍMERO C: un prepolímero de isocianato que tiene un contenido de grupos NCO del 18,3 %, una funcionalidad de 2,0 y una viscosidad de 800 cP a 25 °C y que comprende el producto de reacción de 67 % en peso de ISO A y 33 % del polioliol G y 0,002 % en peso del catalizador A

PREPOLÍMERO D: un prepolímero de isocianato que tiene un contenido de grupos NCO del 26,0 %, una funcionalidad de 2,0 - 2,5 y una viscosidad de 280 cP a 25 °C y que comprende el producto de reacción de 92,6 % en peso de ISO A y 7,4 % en peso del polioliol E y 0,0025 % en peso del catalizador A

PREPOLÍMERO E: un prepolímero de isocianato que tiene un contenido de grupos NCO del 18 %, una funcionalidad de 2 y una viscosidad de 550 cP a 25 °C y que comprende el producto de reacción de 62 % en peso de ISO

ES 2 541 423 T3

A y 38 % del polioli I y 0,3 % en peso del catalizador B

- PREPOLÍMERO F: un prepolímero de isocianato que tiene un contenido de grupos NCO del 19 %, una funcionalidad de 2,0 y una viscosidad de 1400 cP a 25 °C y que comprende el producto de reacción de 64 % de ISO A y 36 % del polioli F y 0,005 % del catalizador B
- PREPOLÍMERO G: un prepolímero de isocianato que tiene un contenido de grupos NCO del 4 %, una funcionalidad de 2,0 y una viscosidad de 50,230 cP a 25 °C y que comprende el producto de reacción de 23 % de ISO A y 75 % del polioli H y 0,01 % del catalizador B
- PREPOLÍMERO H: un prepolímero de isocianato que tiene un contenido de grupos NCO del 7,5 %. una funcionalidad de 2,0 y una viscosidad de 3240 cP a 25 °C y que comprende el producto de reacción de 32 % de ISO A y 68 % del polioli I y 0,012 % del catalizador B
- Polioli A: un poliéster-polioli de policaprolactona que tiene un MW = 400 y una funcionalidad de 2,0; descrito como un polímero de 2-oxepanona con 1,6-hexanodiol (CAS RN = 36609-29-7)
- Polioli B: un poliéster-polioli de policaprolactona que tiene un MW = 750 y una funcionalidad de 2,0; descrito como un polímero de 2-oxepanona con 1,6-hexanodiol (CAS RN = 36609-29-7)
- Polioli C: un poliéster-polioli de policaprolactona que tiene un MW = 4000 y una funcionalidad de 2,0; descrito como un polímero de 2-oxepanona con 1,4-butanodiol (CAS RN = 31831-53-5)
- Polioli D: un poliéster-polioli de policaprolactona que tiene un MW = 1000 y una funcionalidad de 2,0; descrito como un polímero de 2-oxapanona con neopentilglicol (CAS RN = 69089-45-8)
- Polioli E: un polioli alquilenado que tiene un peso equivalente de 100, un nº de OH de 550 y una funcionalidad de 3, y preparado añadiendo óxido de propileno a trimetilolpropano de forma que todos los grupos hidroxilo sean secundarios
- Polioli F: un poliéster de adipato de polietilenbutileno que tiene un MW = 2000 y una funcionalidad de 2,0; descrito como un co-polímero de etilenglicol, 1,4-butanodiol y ácido adípico (CAS RN = 26570-73-0)
- Polioli G: politetrametilén éter glicol, un polioli difuncional que tiene un peso equivalente de 500 y comercialmente disponible como Terathane-1000 de Invista Chemical y como poli-THF 1000 de BASF
- Polioli H: politetrametilén éter glicol, un polioli difuncional que tiene un peso equivalente de 1000 y comercialmente disponible como Terathane-2000 de Invista Chemical y como poli-THF 2000 de BASF
- Polioli I: un polioli de polioxialquilenado que tiene un peso equivalente de 1000, un número de OH de 56 y una funcionalidad de 2, y preparado añadiendo óxido de propileno a propilenglicol de forma que todos los grupos hidroxilo sean secundarios
- Polioli J: trimetilolpropano, un extensor de cadena con un MW de 134 y una funcionalidad de 3
- Amina primaria A: 3,5-dietil-2,4-diamino tolueno, un extensor de cadena de diamina aromática que tiene un MW = 178 y una funcionalidad de 2,0, que comprende 80 % en peso del isómero 2,4 y 20 % en peso del isómero 2,6, comercialmente disponible de Albemarle Corporation
- Amina sec. A: bis(4,4'-di-sec-butilaminofenil)metano, un extensor de cadena de diamina secundaria aromática que tiene un MW = 310 y una funcionalidad de 2,0 comercialmente disponible de The Hanson Group, LLC
- Amina sec. B: una extensor de cadena de diamina secundaria alifática con un MW = 272 y una funcionalidad de 2,0 comercialmente disponible de The Hanson Group, LLC
- Amina sec. C: una diamina secundaria alifática con un MW = 560 y una funcionalidad de 2,0, descrita como un producto de adición de maleato de dietilo y bis(p-aminociclohexil)metano, que tiene una viscosidad de 70 cP, comercialmente disponible de Bayer MaterialScience
- Amina sec. D: una diamina secundaria alifática con un MW = 580 y una funcionalidad de 2,0, descrita como un producto de adición de maleato de dietilo y bis(4-amino-3-metilciclohexil)metano, que tiene una viscosidad de 1000 cP, y comercialmente disponible de Bayer MaterialScience
- Estabilizador A: bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)sebacato; un fotoestabilizador de aminas impedidas comercialmente disponible de Ciba Specialty Chemicals como Tinuvin 765 (CAS RN = 41556-26-7)

Estabilizador B: N²-(4-etoxicarbonilfenil)-N¹-metil-fenilformamidina, un estabilizador de UV comercialmente disponible de Vigon International como Givisorb UV-1 (CAS RN = 57834-33-0)

Desespumante A: 1,4-diisobutil-1,4-dimetilbutinodiol, un desespumante comercialmente disponible de Air Products como Surfynol TG (CAS RN = 126-86-3)

Antioxidante A: éster isoocílico del ácido 3,5-bis(1,1-dimetil-etil)-4-hidroxibencenopropanoico; un estabilizador comercialmente disponible de Ciba Specialty Chemicals como Irganox 1135 (CAS RN = 125643-61-0)

Blanqueante A: 2,2'-(2,5-tiofenodiil)bis[5-terc-butylbenzoxazol]; un blanqueante óptico comercialmente disponible de Ciba Specialty Chemicals como Uvitex OB (CAS RN = 7128-64-5)

Blanqueante B: un blanqueante óptico comercialmente disponible de Exciton Inc. como Exalite Blue 78-13

Desmoldeante A: un agente de desmoldeo interno y lubricante descrito como una formulación patentada que contiene resinas sintéticas y derivados de ácido orgánico, comercialmente disponible de Axel Plastics como Axel INT-1681/OG

Catalizador A: dimetilbis[(1-oxoneodecil)oxil]estannano, un catalizador de estaño comercialmente disponible de GE Silicones como Fomrez UL-28 (CAS RN = 68928-76-7)

Catalizador B: dilaurato de dibutilestaño, comercialmente disponible de Air Products & Chemicals como Dabco T-12

Procedimiento general para la preparación de prepolímeros:

Se cargó una cantidad de ISO A requerida para producir el contenido de grupos isocianato deseado en un matraz de un galón equipado con un agitador y una salida para la desgasificación a vacío. Entonces se añadió la cantidad requerida de catalizador (véase la fórmula para el componente de isocianato) al reactor. El isocianato se agitó y se calentó a 70-80 °C.

5 Entonces se añadieron las cantidades calculadas de componentes reactivos con isocianatos previamente fundidas (es decir, poliéteres o poliésteres como se muestra en la fórmula para el componente de isocianato) al reactor a una tasa tal que la temperatura de la mezcla en reacción no superara 80 °C. Después de completarse la adición de los componentes reactivos con isocianatos, se añadieron cantidades precisas de los aditivos restantes al reactor. A continuación, la mezcla de reacción se desgasificó bajo agitación continua a 80 ± 5 °C durante un periodo de 3-4 horas según se requiriera para lograr el contenido de isocianato deseado.

15 Además de la información de composición mostrada en las Tablas 1A y 1B para cada componente de isocianato/prepolímero, se proporcionan intervalos adecuados para los aditivos que van a incluirse en el componente de isocianato/prepolímero de la presente invención en la memoria descriptiva. Lo siguiente es un paquete de aditivos particularmente preferido para una composición de prepolímero de la invención en el presente documento. Esta fórmula particular (es decir, el componente de isocianato) se corresponde con el prepolímero A que se usó en algunos ejemplos. Como se muestra en la Tabla 1A, el prepolímero A contiene solo los componentes de isocianato y polioli del prepolímero. Las pbw para los componentes de prepolímeros en las Tablas 1A y 1B se han normalizado al 100 %. Las pbw mostradas a continuación (en el componente de isocianato) para estos componentes del prepolímero también incluyen el paquete de aditivos que se añade al prepolímero A base en la Tabla 1A.

Componente de isocianato	PBW
ISO A	73,93
Poliol A	8,41
Poliol B	7,79
Poliol C	6,30
Poliol J	0,71
Catalizador A	0,04

(continuación)

Componente de isocianato	PBW
Estabilizador B	1,17
Estabilizador A	1,17
Desmoldeante A	0,23
Desespumante A	0,24
Blanqueante B	0,00023
Blanqueante A	0,000306

Tabla 1A: Composiciones de prepolímero A a D

Prepolímero	Prepolímero A	Prepolímero B	Prepolímero C	Prepolímero D
ISO A	76,11	70,61	67,0	92,63
Poliol A	8,66			
Poliol B	8,02			
Poliol C	6,48			
Poliol D		29,39		
Poliol E				7,37
Poliol G			33,0	
Poliol J	0,73			
% de NCO	20,85	20,17	18,71	26,60
Relación de equivalentes de NCO:OH	6,89:1,0	9,17:1,0	7,75:1,0	9,59:1,0

5

Tabla 1 B: Composiciones de prepolímero E a H

Prepolímero	Prepolímero E	Prepolímero F	Prepolímero G	Prepolímero H
ISO A	62,0	64	23,78	32,15
Poliol F		36		
Poliol H			76,22	
Poliol I	38			67,85
% de NCO	18,7	19,0	4,4	7,46
Relación de equivalentes de NCO:OH	12,45:1,0	13,57:1,0	2,38:1,0	3,62:1,0

Procedimiento general para la preparación de composiciones de polioli:

10 Bajo una corriente continua de nitrógeno seco, se cargó un matraz de tres bocas con las cantidades requeridas de (i) polioli con funcionalidad hidroxil (poliéter o poliéster), (ii) componente de diamina aromática primaria, (iii) componente de diamina secundaria, (iv) desespumante, (v) antioxidante y (vi) blanqueante. La mezcla se mantuvo agitada y se desgasificó a 60 °C hasta que estuvo completamente libre de aire. Se rompió el vacío con nitrógeno seco y el material se

transfirió a recipientes secos y se cubrió con atmósfera de nitrógeno seco. A continuación, estas mezclas se hicieron reaccionar con los isocianatos y prepolímeros de isocianato para formar poliuretano-ureas. Estas composiciones de polioliol se muestran en las Tablas 2A y 2B.

5 Además de la información de composición mostrada en las Tablas 2A y 2B para cada mezcla de polioliol, en la memoria descriptiva se proporcionan intervalos adecuados para aditivos que van a incluirse en las mezclas de polioliol adecuadas para la presente invención. Al igual que con el componente de isocianato/prepolímero, hay un paquete de aditivos preferido para las mezclas de polioliol de la presente invención. Lo siguiente es un paquete de aditivos particularmente preferido para mezclas de polioliol de la invención en el presente documento. Esta mezcla de polioliol particular se corresponde con la mezcla de polioliol B que se usó en algunos de los ejemplos. Como se muestra en la Tabla 2A, la mezcla de polioliol B
10 contiene solo los componentes reactivos con isocianato de la mezcla de polioliol. Las pbw para los componentes reactivos con isocianato de las mezclas de polioliol mostradas en las Tablas 2A y 2B se han normalizado al 100 %. Las pbw mostradas a continuación para los componentes reactivos con isocianatos de la mezcla de polioliol incluyen el paquete de aditivos añadido a la mezcla de polioliol B base en la Tabla 2.

Los siguientes aditivos se incluyeron en cada mezcla de polioliol B:

Componente de la mezcla de polioliol	PBW
Polioliol A	44,1
Amina primaria A	53,1
Amina sec. C	2,0
Antioxidante A	0,4
Desespumante A	0,4
Blanqueante B	0,00023

15

Tabla 2A: Mezclas de polioliol A a E

Mezclas de polioliol	Mezcla de polioliol A*	Mezcla de polioliol B	Mezcla de polioliol C	Mezcla de polioliol D	Mezcla de polioliol E
Polioliol A	45,45	44,45	44,45	42,93	42,93
Amina primaria A	54,55	53,53	53,53	52,02	52,02
Amina sec. C		2,02		5,05	
Amina sec. D			2,02		5,05
* comparativo					

Tabla 2B: Mezclas de polioliol F a J

Mezclas de polioliol	Mezcla de polioliol F	Mezcla de polioliol G	Mezcla de polioliol H	Mezcla de polioliol I*	Mezcla de polioliol J
Polioliol A	44,45	44,45			
Amina primaria A	53,53	53,53	89,68	100	10
Amina sec. C			10,32		90
Amina sec. A	2,02				
Amina sec. B		2,02			
* comparativo					

Procedimiento general para la preparación de poliuretano-ureas sólidas:

5 Todas las coladas se hicieron a un índice de isocianato con respecto a poliol/amina de 105. Las coladas a mano se hicieron mezclando en lotes cantidades estequiométricas del isocianato y componentes reactivos con isocianatos en una mezcladora de alta velocidad Hauschild DAC400FV de FlackTek Inc. a velocidades de mezcla de 1000-1600 rpm durante 10-40 segundos y vertiendo en moldes adecuados. Todos los ejemplos de las Tablas 3A y 3B se colaron a mano. Las coladas a mano con capacidad de vertido continuo se hicieron en una máquina Max que tenía la capacidad de desgasificar en el modo de recirculación. De los ejemplos mostrados en las Tablas 3A y 3B, solo los Ejemplos 1 y 2 también se procesaron en la máquina Max. Sin embargo, todos los resultados informados en las Tablas 3A y 3B son para los moldes colados a manos que se prepararon usando la mezcladora de alta velocidad Hauschild para mezclar los dos componentes como se ha descrito anteriormente.

Coladas a mano:

15 Las cantidades calculadas del componente de isocianato y el componente de poliol/amina o amina se desgasificaron por separado a 25 °C hasta que estuvieron completamente libres de aire disuelto. Se añadió una cantidad estequiométrica del componente de poliol/amina al componente de isocianato, el recipiente se cerró y se puso en la mezcladora a alta velocidad. Después de la agitación a alta velocidad durante 10-40 segundos para mezclar homogéneamente los dos componentes, el recipiente se sacó de la mezcladora, se quitó la tapa y la mezcla líquida clara reaccionada se vertió en tanto un molde de vidrio reforzado abierto como cerrado. Los tamaños del molde variaron, siendo como máximo tanto 38,7 cm (6") cuadrados como 77,4 cm (12") cuadrados. En general, se mantuvieron a 25 °C, pero pueden calentarse si se necesita a una temperatura de, por ejemplo, 65 °C. Si se usó un agente desmoldeante, el agente desmoldeante se aplicó antes de calentar. Además, cualquier agente desmoldeante usado debe ser ópticamente claro, si las piezas resultantes son para aplicaciones ópticas. Una vez se llenó el molde, se colocó en un horno de convección a 110 °C durante un periodo de tiempo (véase la Tabla 3A y Tabla 3B) después del cual la pieza fue fácilmente desmoldeable. A continuación, las piezas desmoldeadas se curaron posteriormente a 110 °C durante 16 horas en un horno de convección eléctrico.

25 Coladas a máquina:

30 Se cargaron los componentes de isocianato y de poliol a los tanques diarios en la máquina y se desgasificaron minuciosamente en el modo de recirculación hasta que se eliminó todo el aire disuelto. El componente de isocianato se mantuvo a una temperatura de 32 a 45 °C mientras que el componente de poliol se mantuvo a (25-30 °C). Se ajustaron las rpm en las bombas de isocianato y poliol para dispensar cantidades precisas de isocianato y poliol para un índice de 105. La relación de mezcla se comprobó con la máquina en el modo de calibración. La máquina se cambió al modo de vertido y las piezas se produjeron vertiendo la mezcla de reacción en tanto moldes de vidrio abiertos como cerrados. Los tamaños de los moldes típicos también fueron 38,7 cm (6") cuadrados o 77,4 cm (12") cuadrados. Al igual que en la colada a mano, el desmoldeo fue normalmente después de 2-3 horas (véase la Tabla 3A y la Tabla 3B). A continuación, las piezas se curaron posteriormente a 110 °C durante 16 horas en un horno de convección eléctrico.

35 **Tabla 3A: Poliuretanos sólidos a partir de prepolímeros A y H con mezclas de poliol A a I**

Poliuretano-urea sólida	Ejemplo 1 *	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Mezcla de poliol/pbw	Mezcla A / 100	Mezcla B / 100	Mezcla C / 100	Mezcla D / 100	Mezcla E / 100	Mezcla F / 100	Mezcla G / 100
Prepolímero/pbw	A / 178	A / 176	A / 176	A / 173	A / 173	A / 184	A / 186
Estequiometría:							
Relación de equivalentes de NH ₂ :NCO	0,695:1,0	0,689:1,0	0,69:1,0	0,681:1,0	0,682:1,0	0,685:1,0	0,683:1,0
Procesamiento:							
Tiempo de gelificación, min:s	1:00	1:20	1:25	2:00	2:06	1:35	1:35
Tiempo de desmoldeo (h)	16	2	2	2	2	0:30	4:00

ES 2 541 423 T3

(continuación)

Poliuretano-urea sólida	Ejemplo 1 *	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Propiedades:							
Dureza Shore	80D	77D	77D	79D	79D	79D	81D
% de alargamiento	33	28,4	37,8	8,9	3,2	7,4	2,9
Resistencia a la tracción (psi) (MPa)	(8578) 59,14	(8883) 61,25	(8972) 61,86	(8157) 56,24	(6725) 46,37	(5642) 38,90	(5523) 38,08
Mód. de flexión (psi) (MPa)	(236,100) 1627,85	(240,600) 1658,88	(244.000) 1682,32	(227,500) 1568,56	(198,300) 1367,23	(238,700) 1645,78	(249,300) 1718,86
Impacto Izod (ftlb.in) / (J/m)	(1,172) / 62,56	(1,185) / 63,26	(1,292) / 68,97	(1,248) / 66,62	(1,084) / 57,86	(2,3) / 122,77	(3,8) / 202,84
% de transmitancia	77	89	66,5	89	67,1	83	85
% de turbidez	2,0	1,1	4,6	6,1	6,2	2,8	5,2
Espesor de la muestra (pulgadas) / (cm)	(0,125") / 0,3175						
Aspecto	Claro						
* comparativo							

Tabla 3B: Poliuretanos sólidos de prepolimeros A y C a H con mezclas de polioli B, H y I

	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15 **
Poliuretano-urea sólida								
Mezcla de polioli/pbw	Mezcla B / 100	Mezcla B / 100	Mezcla B / 100	Mezcla B / 100	Mezcla J / 100	Mezcla H / 100	Mezcla H / 100	Mezcla I / 100
Prepolimero/pbw	B / 180,37	E / 199	C / 198,6	F / 193,45	D / 73,5	G / 1152	H / 657,28	H / 708
Estequiometría:								
Relación de equivalentes de NH ₂ :NCO	0,688:1,0	0,683:1,0	0,681:1,0	0,684:1,0	0,246:1,0	0,92:1,0	0,92:1,0	0,95:1,0
Procesamiento:								
Tiempo de gelificación, min.s	2:20	2:30	1:35	1:45	7:30	35:00	12:17	9:30
Tiempo de desmoldeo (h)	0:20	0:20	0:20	0:20	16:00	1:00	2:00	16:00
Propiedades:								
Dureza Shore	78D	72D	77D	58D	79D	86A	97A	96A
% de alargamiento	2,2	197	147	4,7	1,0	414	392	416
Resistencia a la tracción (psi) (MPa)	(3367) 23,21	(6368) 43,90	(7160) 49,37	(3353) 23,12	(1091) 7,52	(2253) 15,53	(3179) 21,92	(3459) 23,85
Mód. de flexión (psi) (MPa)	(177,000) 1220,37	(124,300) 857,02	(161,800) 1115,57	(108,538) 748,34	(323,600) 2231,14	n/a	(17,300) 119,28	(19,900) 137,20
Impacto Izod (ftlb.in) / (J/m)	(1,4) / 74,73	(4,1) / 218,86	(4,6) / 245,55	(0,13) / 6,94	*	(2,1) / 112,10	(7,68) / 409,96	(8,65) / 461,74
% de transmitancia	88	88	87,1	n/a	90,9	90	92	91
% de turbidez	1,3	1,5	4,0	n/a	0,54	4,8	7,9	5,7
Espesor de la muestra (pulgadas) / (cm)	(0,125") 0,3175	(0,125") 0,3175	(0,125") 0,3175	(0,125") 0,3175	(0,125") 0,3175	(0,125") 0,3175	(0,125") 0,3175	(0,125") 0,3175
Aspecto	Claro	Claro	Claro	Opaque	Claro	Claro	Claro	Claro
* demasiado frágil ** comparativo								

Los Ejemplos 16 y 17 fueron idénticos a los sistemas que se han descrito anteriormente en los Ejemplos 1 y 2, respectivamente, de la Tabla 3A, con la excepción de que los Ejemplos 16 y 17 no contuvieron ningún agente desmoldeante interno. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4: Poliuretanos sólidos de prepolímero A con mezclas de polioli A y B

Poliuretano-urea sólida	Ejemplo 1* **	Ejemplo 2*	Ejemplo 16	Ejemplo 17
Mezcla de polioli/pbw	Mezcla A / 100	Mezcla B / 100	Mezcla A / 100	Mezcla B / 100
Prepolímero/pbw	A / 178	A / 176	A / 178	A / 176
Estequiometría:				
Relación de equivalentes de NH ₂ :NCO	0,695:1,0	0,689:1,0	0,695:1,0	0,689:1,0
Procesamiento:				
Tiempo de gelificación, min:s	1:00	1:20	1:00	1:20
Tiempo de desmoldeo (h)	16	2	16	2
Propiedades:				
Dureza Shore	80D	77D	80D	77D
% de alargamiento	33	28,4	33	28,4
Resistencia a la tracción (psi) (MPa)	(8578) 59,14	(8883) 61,25	(8578) 59,14	(8883) 61,25
Mód. de flexión (psi) (MPa)	(236,100) 1627,85	(240,600) 1658,88	(236,100) 1627,85	(240,600) 1658,88
Impacto Izod (ftlb.in) (J/m)	(1,172) 62,56	(1,185) 63,26	(1,172) 62,56	(1,185) 63,26
% de transmitancia	77	89	92,3	89,6
% de turbidez	2,0	1,1	0,94	0,67
Espesor de la muestra (pulgadas) / (cm)	(0,125") / 0,3175	(0,125") / 0,3175	(0,125) / 0,3175	(0,125) / 0,3175
Aspecto	Claro	Claro	Claro	Claro
* contuvo Axel INT 1681/OG como agente de desmoldeo interno				
** comparativo				

REIVINDICACIONES

1. Una poliuretano-urea que comprende el producto de reacción de:

(A) al menos un poliisocianato (ciclo)alifático o prepolímero de poliisocianato (ciclo)alifático que tiene un contenido de grupos NCO del 4 al 50 % y una funcionalidad promedio de 2 a 3;

5 con

(B) un componente reactivo con isocianatos que comprende:

(1) uno o más compuestos de diaminas aromáticas que contienen dos grupos amina aromática primaria y que tienen un peso molecular de 100 a 1.000,

10 (2) uno o más compuestos reactivos con isocianatos que contienen dos grupos amina secundaria y que tienen un peso molecular de 100 a 750, en los que los grupos amina secundaria están unidos a grupos (ciclo)alifáticos y/o aromáticos;

y, opcionalmente,

(3) uno o más compuestos con funcionalidad hidroxilo que tienen una funcionalidad de 2,0 a 3,0 y un peso molecular de 100 a 4.000;

15 opcionalmente, en presencia de

(C) uno o más catalizadores,

en la que las cantidades relativas de (A) y (B) son tales que el índice de isocianato es de 95 a 110.

2. La poliuretano-urea de la reivindicación 1, en la que (A) comprende un prepolímero de poliisocianato que comprende el producto de reacción de:

20 (1) un poliisocianato (ciclo)alifático que tiene un contenido de grupos NCO del 4 % al 50 % y una funcionalidad de 2,0 a 3,0, en la que dicho poliisocianato (ciclo)alifático está seleccionado del grupo que consiste en 4,4'-diciclohexilmetanodiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, isofofondiisocianato, 1,4-ciclohexanodiisocianato, m-tetrametilxilenodiisocianato y mezclas de los mismos,

y

25 (2) al menos un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos hidroxilo y tiene un peso molecular de 100 a 4.000;

en la que la relación de equivalentes de NCO con respecto a OH es de 2,25:1,0 a 20,0:1,0.

3. La poliuretano-urea de la reivindicación 2, en la que (A) comprende un prepolímero de poliisocianato y la relación de equivalentes de NCO con respecto a OH en el prepolímero es de 5,0:1,0 a 12,25:1,0.

30 4. La poliuretano-urea de la reivindicación 2, en la que (A) comprende un prepolímero de poliisocianato y la relación de equivalentes de NCO con respecto a OH en el prepolímero es de 6,0:1,0 a 10,0:1,0.

5. La poliuretano-urea de la reivindicación 1, en la que (B) dicho componente reactivo con isocianatos comprende:

(1) uno o más compuestos de diaminas aromáticas que contienen dos grupos amina aromática primaria y que tienen un peso molecular de 100 a 400, y

35 (2) uno o más compuestos reactivos con isocianatos que contienen dos grupos amina secundaria que son grupos amina alifática y/o aromática y que tienen un peso molecular de 100 a 750.

6. La poliuretano-urea de la reivindicación 1, en la que la relación de equivalentes de NH_2 : NCO es de 0,6:1,0 a 0,95:1,0.

7. La poliuretano-urea de la reivindicación 6, en la que la relación de equivalentes de NH_2 :NCO es de 0,6:1,0 a 0,9:1,0.

8. La poliuretano-urea de la reivindicación 6, en la que la relación de equivalentes de NH_2 :NCO es de 0,65:1,0 a 0,75:1,0.

40 9. La poliuretano-urea de la reivindicación 1, en la que el componente (A) comprende:

(A)(1) del 20 al 100 % en peso, basado en el 100 % en peso de (A), de un poliisocianato (ciclo)alifático;

y

(A)(2) del 0 al 80 % en peso, basado en el 100 % en peso de (A), de al menos un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos hidroxilo y tiene un peso molecular de 100 a 4.000;

ascendiendo la suma del % en peso de (A)(1) y (A)(2) al 100 % en peso de (A).

5 10. La poliuretano-urea de la reivindicación 9, en la que (A) comprende del 60 al 90 % en peso de (A)(1) y del 10 al 40 % en peso de (A)(2).

11. La poliuretano-urea de la reivindicación 1, en la que (A)(1) comprende 4,4'-d ciclohexilmetanodisocianato y (A)(2) comprende un poliéster-poliol, un poliéterglicol, un poliéter-poliol o una mezcla de los mismos.

12. La poliuretano-urea de la reivindicación 11, en la que (A)(2) comprende una policaprolactona-poliéster-poliol.

10 13. La poliuretano-urea de la reivindicación 2, en la que (A)(2) comprende (i) un poliéster-poliol, un poliéter-poliol, o una mezcla de los mismos, y (ii) un extensor de cadena o reticulante trifuncional.

14. La poliuretano-urea de la reivindicación 1, en la que (B)(1) dicha diamina aromática tiene un peso molecular de 100 a 400 y comprende 1,4-diaminobenceno, 2,4-diaminotolueno, 2,6-diaminotolueno, 3,5-dietil-2,4-toluenodiamina, 3,5-dietil-2,6-toluenodiamina, 3,5-ditiometil-2,4-diaminotolueno, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano y mezclas de los mismos.

15 15. La poliuretano-urea de la reivindicación 1, en la que (B)(2) comprende una diamina aromática N-alquil-sustituida, una diamina aromática N,N'-dialquil-sustituida, una isoforondiamina N,N'-dialquil-sustituida, una diamina secundaria alifática, un éster poliaspártico, o mezclas de los mismos.

16. La poliuretano-urea de la reivindicación 1, en la que (B) el componente reactivo con isocianatos comprende:

20 (B)(1) del 10 al 95 % en peso de al menos una diamina aromática que contiene dos grupos amina primaria unidos a grupos aromáticos y que tiene un peso molecular de 100 a 400,

y

(B)(2) del 5 al 90 % en peso de al menos un componente reactivo con isocianatos que contiene 2 grupos amina secundaria que están unidos a grupos (ciclo)alifáticos y/o aromáticos y que tiene un peso molecular de 200 a 600;

25 en la que la suma de los % en peso de (B)(1) y (B)(2) asciende al 100 % en peso de (B).

17. La poliuretano-urea de la reivindicación 1, en la que (B)(1) comprende 3,5-dietil-2,4-toluenodiamina, 3,5-dietil-2,6-toluenodiamina o una mezcla de las mismas; y (B)(2) comprende un éster poliaspártico.

18. La poliuretano-urea de la reivindicación 1, en la que (B) dicho componente reactivo con isocianatos comprende:

30 (B)(1) del 30 al 79 % en peso de al menos una diamina aromática que contiene dos grupos amina primaria unidos a grupos aromáticos y que tiene un peso molecular de 100 a 1.000;

(B)(2) del 1 al 20 % en peso de al menos un componente reactivo con isocianatos que contiene 2 grupos amina secundaria que están unidos a grupos (ciclo)alifáticos y/o aromáticos y que tiene un peso molecular de 100 a 750;

y

35 (B)(3) del 20 al 50 % en peso de uno o más compuestos con funcionalidad hidroxilo que tienen una funcionalidad OH de 2 a 3 y un peso molecular de 100 a 4.000;

en la que la suma de los % en peso de (B)(1), (B)(2) y (B)(3) asciende al 100 % en peso de (B).

19. La poliuretano-urea de la reivindicación 18, en la que (B)(1) comprende 3,5-dietil-2,4-toluenodiamina, 3,5-dietil-2,6-toluenodiamina o una mezcla de las mismas; (B)(2) comprende un éster poliaspártico; y (B)(3) comprende un poliéter-poliol, un poliéster-poliol o un poliéterglicol.

40 20. Un poliuretano-urea que comprende el producto de reacción de:

(A) al menos un prepolímero de poliisocianato (ciclo)alifático que tiene un contenido de grupos NCO del 4 al 50 % y una funcionalidad promedio de 2 a 3, y que comprende el producto de reacción de:

(1) al menos un poliisocianato (ciclo)alifático, con

(2) al menos un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos hidroxilo y tiene un peso molecular de 100 a 4.000;

con

(B) un componente reactivo con isocianatos que comprende:

5 (1) uno o más compuestos de diaminas aromáticas que contienen dos grupos amina aromática primaria y que tienen un peso molecular de 100 a 1.000,

(2) uno o más compuestos reactivos con isocianatos que contienen dos grupos amina secundaria y que tienen un peso molecular de 100 a 750, en el que los grupos amina secundaria están unidos a grupos (ciclo)alifáticos y/o aromáticos;

10 y,

(3) uno o más compuestos con funcionalidad hidroxilo que tienen una funcionalidad de 2,0 a 3,0 y un peso molecular de 100 a 4.000;

opcionalmente, en presencia de

(C) uno o más catalizadores,

15 en la que las cantidades relativas de (A) y (B) son tales que el índice de isocianato es de 95 a 110, la relación de equivalentes de NCO con respecto a OH en el prepolímero es de 2,25:1,0 a 20,0:1,0 y la relación de equivalentes de NH₂:NCO es de 0,6:1,0 a 0,95:1,0.

20 21. La poliuretano-urea de la reivindicación 20, en la que (A)(1) comprende 4,4'-diciclohexilmetanodisocianato, (B)(1) comprende 3,5-dietil-2,4-toluenodiamina, 3,5-dietil-2,6-toluenodiamina o una mezcla de las mismas; y (B)(2) comprende un éster poliaspártico.

22. Un procedimiento de producción de una poliuretano-urea que comprende

(1) hacer reaccionar

(A) al menos un poliisocianato (ciclo)alifático o prepolímero de poliisocianato (ciclo)alifático que tiene un contenido de grupos NCO del 4 al 50 % y una funcionalidad promedio de 2 a 3;

25 con

(B) un componente reactivo con isocianatos que comprende:

(1) uno o más compuestos de diaminas aromáticas que contienen dos grupos amina aromática primaria y que tienen un peso molecular de 100 a 1.000,

30 (2) uno o más compuestos reactivos con isocianatos que contienen dos grupos amina secundaria y que tienen un peso molecular de 100 a 750, en los que los grupos amina secundaria están unidos a grupos (ciclo)alifáticos y/o aromáticos;

y, opcionalmente,

(3) uno o más compuestos con funcionalidad hidroxilo que tienen una funcionalidad de 2,0 a 3,0 y un peso molecular de 100 a 4.000;

35 opcionalmente, en presencia de

(C) uno o más catalizadores,

en el que las cantidades relativas de (A) y (B) son tales que el índice de isocianato es de 95 a 110.

23. El procedimiento de la reivindicación 22, en el que (A) comprende un prepolímero de poliisocianato que comprende el producto de reacción de:

40 (1) un poliisocianato (ciclo)alifático que tiene un contenido de grupos NCO del 4 % al 50 % y una funcionalidad de 2,0 a 3,0, en el que dicho poliisocianato (ciclo)alifático está seleccionado del grupo que consiste en 4,4'-diciclohexilmetanodisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato, 1,4-ciclohexanodisocianato, m-tetrametilxilenodisocianato y mezclas de los mismos,

y

(2) al menos un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos hidroxilo y tiene un peso molecular de 100 a 4.000;

en la que la relación de equivalentes de NCO con respecto a OH en el prepolímero es de 2,25:1,0 a 20,0:1,0.

5 24. El procedimiento de la reivindicación 23, en el que (A) comprende un prepolímero de poliisocianato y la relación de equivalentes de NCO con respecto a OH en el prepolímero es de 5,0:1,0 a 12,25:1,0.

25. El procedimiento de la reivindicación 23, en el que (A) comprende un prepolímero de poliisocianato y la relación de equivalentes de NCO con respecto a OH en el prepolímero es de 6,0:1,0 a 10,0:1,0.

26. El procedimiento de la reivindicación 22, en el que (B) dicho componente reactivo con isocianatos comprende:

10 (1) uno o más compuestos de diaminas aromáticas que contienen dos grupos amina aromática primaria y que tienen un peso molecular de 100 a 400,

y

(2) uno o más compuestos reactivos con isocianatos que contienen dos grupos amina secundaria que son grupos amina alifática y/o aromática y que tienen un peso molecular de aproximadamente 100 a 750.

15 27. El procedimiento de la reivindicación 22, en el que la relación de equivalentes de NH_2 : NCO es de 0,6:1,0 a 0,95:1,0.

28. El procedimiento de la reivindicación 27, en el que la relación de equivalentes de NH_2 /NCO es de 0,6:1,0 a 0,9:1,0.

29. El procedimiento de la reivindicación 27, en el que la relación de equivalentes de NH_2 /NCO es de 0,65:1,0 a 0,75:1,0.

30. El procedimiento de la reivindicación 22, en el que el componente (A) comprende:

(A)(1) del 20 al 100 % en peso, basado en el 100 % en peso de (A), de un poliisocianato (ciclo)alifático;

20 y

(A)(2) del 0 al 80 % en peso, basado en el 100 % en peso de (A), de al menos un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos hidroxilo y tiene un peso molecular de 100 a 4.000;

ascendiendo la suma del % en peso de (A)(1) y (A)(2) al 100 % en peso de (A).

25 31. La poliuretano-urea de la reivindicación 30, en la que (A) comprende del 60 al 90 % en peso de (A)(1) y del 10 al 40 % en peso de (A)(2).

32. El procedimiento de la reivindicación 22, en el que (A)(1) comprende 4,4'-diciclohexilmetanodiisocianato y (A)(2) comprende un poliéster-poliol, un poliéterglicol, un poliéter-poliol o una mezcla de los mismos.

33. El procedimiento de la reivindicación 32, en el que (A)(2) comprende un policaprolactona-poliéster-poliol.

30 34. El procedimiento de la reivindicación 23, en el que (A)(2) comprende (i) un poliéster-poliol, un poliéterglicol, o una mezcla de los mismos, y (ii) un extensor de cadena o reticulante trifuncional.

35. El procedimiento de la reivindicación 22, en el que (B)(1) dicha diamina aromática tiene un peso molecular de 100 a 400 y comprende 1,4-diaminobenceno, 2,4-diaminotolueno, 2,6-diaminotolueno, 3,5-dietil-2,4-toluenodiamina, 3,5-dietil-2,6-toluenodiamina, 3,5-ditiometil-2,4-diaminotolueno, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano y mezclas de los mismos.

35 36. El procedimiento de la reivindicación 22, en el que (B)(2) comprende una diamina aromática N-alquil-sustituida, una diamina aromática N,N'-dialquil-sustituida, una isoforondiamina N,N'-dialquil-sustituida, una diamina secundaria alifática, un éster poliaspártico, o mezclas de los mismos.

37. El procedimiento de la reivindicación 22, en el que (B) el componente reactivo con isocianatos comprende:

40 (B)(1) del 10 al 95 % en peso de al menos una diamina aromática que contiene dos grupos amina primaria unidos a grupos aromáticos y que tiene un peso molecular de 100 a 400,

y

(B)(2) del 5 al 90 % en peso de al menos un componente reactivo con isocianatos que contiene 2 grupos amina

secundaria que están unidos a grupos (ciclo)alifáticos y/o aromáticos y que tiene un peso molecular de 200 a 600;
 en el que la suma de los % en peso de (B)(1) y (B)(2) asciende al 100 % en peso de (B).

38. El procedimiento de la reivindicación 22, en el que (B)(1) comprende 3,5-dietil-2,4-toluenodiamina, 3,5-dietil-2,6-toluenodiamina o una mezcla de las mismas; y (B)(2) comprende un éster poliaspártico.

5 39. El procedimiento de la reivindicación 22, en el que (B) dicho componente reactivo con isocianatos comprende:

(B)(1) del 30 al 79 % en peso de al menos una diamina aromática que contiene dos grupos amina primaria unidos a grupos aromáticos y que tiene un peso molecular de 100 a 1.000;

(B)(2) del 1 al 20 % en peso de al menos un componente reactivo con isocianatos que contiene 2 grupos amina secundaria que están unidos a grupos (ciclo)alifáticos y/o aromáticos y que tiene un peso molecular de 100 a 750;

10 y

(B)(3) del 20 al 50 % en peso de uno o más compuestos con funcionalidad hidroxilo que tienen una funcionalidad OH de 2 a 3 y un peso molecular de 100 a 4.000;

en el que la suma de los % en peso de (B)(1), (B)(2) y (B)(3) asciende al 100 % en peso de (B).

15 40. El procedimiento de la reivindicación 39, en el que (B)(1) comprende 3,5-dietil-2,4-toluenodiamina, 3,5-dietil-2,6-toluenodiamina o una mezcla de las mismas; (B)(2) comprende un éster poliaspártico; y (B)(3) comprende un poliéter-poliol, un poliéster-poliol o un poliéterglicol.

41. Un procedimiento de producción de poliuretano-ureas, que comprende

(1) hacer reaccionar:

20 (A) al menos un prepolímero de poliisocianato (ciclo)alifático que tiene un contenido de grupos NCO del 4 al 50 % y una funcionalidad promedio de 2 a 3, y que comprende el producto de reacción de:

(1) al menos un poliisocianato (ciclo)alifático, con

(2) al menos un compuesto orgánico que contiene al menos dos grupos hidroxilo y tiene un peso molecular de 100 a 4.000;

con

25 (B) un componente reactivo con isocianatos que comprende:

(1) uno o más compuestos de diaminas aromáticas que contienen dos grupos amina aromática primaria y que tienen un peso molecular de 100 a 1.000,

30 (2) uno o más compuestos reactivos con isocianatos que contienen dos grupos amina secundaria y que tienen un peso molecular de 100 a 750, en los que los grupos amina secundaria están unidos a grupos (ciclo)alifáticos y/o aromáticos;

y,

(3) uno o más compuestos con funcionalidad hidroxilo que tienen una funcionalidad de 2,0 a 3,0 y un peso molecular de 100 a 4.000;

opcionalmente, en presencia de

35 (C) uno o más catalizadores,

en el que las cantidades relativas de (A) y (B) son tales que el índice de isocianato es de 95 a 110, la relación de equivalentes de NCO con respecto a OH en el prepolímero es de 2,25:1,0 a 20,0:1,0 y la relación de equivalentes de NH₂:NCO es de 0,6:1,0 a 0,95:1,0.

40 42. El procedimiento de la reivindicación 41, en el que (A)(1) comprende 4,4'-díciclohexilmetanodisocianato, (B)(1) comprende 3,5-dietil-2,4-toluenodiamina, 3,5-dietil-2,6-toluenodiamina o una mezcla de las mismas; y (B)(2) comprende un éster poliaspártico.