

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 772 299**

51 Int. Cl.:

C08G 65/20 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 63/688 (2006.01)

C08G 65/30 (2006.01)

C09D 175/08 (2006.01)

D01F 6/70 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2015** **PCT/JP2015/082608**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2016** **WO16080501**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2015** **E 15861679 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020** **EP 3222648**

54 Título: **Politetrametileno éter glicol, método para su producción, elastómero de poliéster y poliuretano**

30 Prioridad:

20.11.2014 JP 2014235853

15.04.2015 JP 2015083504

28.04.2015 JP 2015092098

03.08.2015 JP 2015153410

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.07.2020

73 Titular/es:

MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (100.0%)
1-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8251, JP

72 Inventor/es:

TANIGUCHI, TAKANORI;
NAKAGAWA, YOKO;
YAMASHITA, RYO y
KOBAYASHI, NOBUYUKI

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 772 299 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

Politetrametileno éter glicol, método para su producción, elastómero de poliéster y poliuretano

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un politetrametileno éter glicol, a un método de producción de un politetrametileno éter glicol, un elastómero de poliéster y un poliuretano. Más específicamente, la presente invención se refiere a un politetrametileno éter glicol adecuado como materia prima de poliuretano que es excelente en flexibilidad y recuperación elástica y que proporciona una buena productividad, a un método para producir un politetrametileno éter glicol que tiene un peso molecular promedio en número más alto y una distribución del peso molecular más estrecha que los de la materia prima politetrametileno éter glicol, y un elastómero de poliéster y un poliuretano que son excelentes en flexibilidad y recuperación elástica y proporcionan una buena productividad.

15 **Técnica antecedente**

Un politetrametileno éter glicol se utiliza como materia prima de poliuretanos o elastómeros de poliéster en diversos campos.

20 Un poliéter poliál es un poliéter poliál lineal que tiene un grupo hidroxilo primario en ambos extremos, representado por la fórmula: $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n\text{O}-\text{H}$ (m representa un número entero de 2 o más y n representa un número entero de 1 o más) y se produce generalmente por polimerización de apertura de anillo de un éter cíclico. Entre otros, un politetrametileno éter glicol (al que se hace referencia en adelante simplemente como "PTMG") obtenido por reacción de polimerización de apertura de anillo de tetrahidrofurano (al que se hace referencia en adelante a veces como "THF") es un poliéter glicol lineal que tiene un grupo hidroxilo en ambos extremos y está representado por la fórmula: $\text{HO}-(\text{CH}_2)_4\text{O}-\text{H}$ (n representa un número entero de 2 o más). PTMG es muy útil como materia prima de resinas o fibras elásticas a base de uretano que requieren capacidad de estiramiento o elasticidad.

30 Recientemente, en los campos de las fibras elásticas, cuero sintético, cuero artificial, etc., en los que se utiliza poliuretano como materia prima, existe una creciente demanda de un material con una flexibilidad y recuperación elástica excelentes. En particular, el poliéter glicol contenido como segmento blando en el poliuretano es el responsable de contribuir a la flexibilidad o recuperación elástica del poliuretano. En consecuencia, es posible ajustar las diversas propiedades físicas del poliuretano producido controlando el tipo, el peso molecular y la distribución del peso molecular del poliéter poliál.

35 Para producir el poliéter glicol objetivo, se ha notificado un gran número de métodos para controlar el peso molecular o la distribución del peso molecular de un poliéter glicol utilizando diversas técnicas de refinado, tales como extracción o separación de membrana.

40 El documento de patente 1 afirma que cuando se deja en reposo una solución mixta compuesta de materia prima PTMG, metanol y agua y se separa así en dos capas entre una capa acuosa y una capa oleosa, se obtiene PTMG que tiene un alto peso molecular desde la capa objetivo.

45 Además, el documento de patente 1 afirma desde la página (3), columna superior izquierda, línea 18 hasta la columna superior derecha, línea 2 de la misma página, que "El método se realiza preferentemente a 30 °C o menos para separar una forma de bajo peso molecular con una buena selectividad. A aproximadamente 15 °C o menos, puede precipitar PTMG como un sólido, pero en caso de desear recuperar un lote de PTMG, es preferente una temperatura más baja".

50 El documento de patente 2 afirma que, cuando se deja en reposo una solución mixta compuesta de un alcohol, un compuesto hidrocarburo, materia prima PTMG y agua y se separa así en tres capas entre capa de hidrocarburo, capa de alcohol y capa acuosa, se obtiene PTMG que tiene un peso molecular más alto que el de la materia prima desde la capa de alcohol.

55 Se puede separar un oligómero cíclico que tiene lugar como subproducto en el curso de la producción de PTMG mediante el uso de hidrocarburo, pero existen problemas, tales como un aumento del coste debido al uso de un compuesto de hidrocarburo o un aumento del coste para eliminar el compuesto hidrocarburo desde el producto PTMG.

60 Cada uno de los documentos de patente 3 a 5 afirma que, cuando se deja en reposo una solución mixta que contiene materia prima PTMG, agua y diversos disolventes para causar separación de capas, se obtiene PTMG que tiene un alto peso molecular desde la capa objetivo.

65 Sin embargo, en los documentos de patente 1 a 5, únicamente se demuestra que se lleva a cabo la separación de capas utilizando materia prima PTMG que tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 2.000 y que tiene lugar el problema de que no se puede producir un poliéter glicol con un peso molecular promedio en número y

una distribución del peso molecular estrecha adecuado con alta productividad a partir de la materia prima poliéter glicol.

Por otra parte, el poliuretano se clasifica según el tipo de polioli materia prima que constituye la fracción de segmento blando en un tipo de poliéter tipificado por polipropilenglicol y politetrametileno éter glicol (PTMG), un tipo de poliéster glicol tipificado por poliéster a base de ácido dicarboxílico, un tipo de polilactona tipificado por policaprolactona y un tipo de policarbonato obtenido por reacción de una fuente de carbonato y un diol (documento no de patente 1).

Entre otros, un poliuretano en el que se utiliza PTMG como fracción de segmento blando es excelente en la resistencia a la abrasión, resistencia a la hidrólisis y recuperación elástica y se está utilizando en diversas aplicaciones, entre las que se incluyen fibra elástica y cuero sintético, cuero artificial (el cuero sintético cuero artificial, tal como se utiliza en la presente invención está en conformidad con las regulaciones de la ley de etiquetado de calidad de productos domésticos).

Las fibras elásticas de poliuretano en las que se utiliza poliuretano como materia prima está muy extendido por ejemplo en el campo de los deportes, como por ejemplo trajes de baño, mallas, etc.; en el campo de las prendas de vestir, como prendas de ropa interior, prendas de ropa exterior y calcetines; en el campo de productos de higiene, por ejemplo, pañales desechables y en el campo de materiales industriales.

Recientemente, cuando se utilizan fibras elásticas de poliuretano, como en dicho campo de las prendas de vestir, se requiere cada vez más para la ropa que sea "cómoda de usar" y que permita "libertad de movimiento".

Para evaluar la "comodidad de uso" y la "libertad de movimiento", generalmente se emplea una prueba de tracción o recuperación elástica utilizando una película o un hilo como muestra de ensayo.

En la prueba de tracción de la muestra de ensayo, se requiere que la muestra de ensayo presente un módulo inicial alto, una elongación a la rotura grande y una resistencia a la rotura por encima de cierto nivel. Las prendas que tienen dichas propiedades permiten ponerlas sin esfuerzo, se estiran mucho, son resistentes y por lo tanto se puede decir que son prendas "cómodas de usar".

En la prueba de recuperación elástica de la muestra de ensayo, se requiere que la pieza de ensayo presente una reducida diferencia de resistencia (baja pérdida por histéresis) al estirla y un reducido esfuerzo residual. Las prendas que tienen dichas propiedades se pueden calificar no solamente como prendas carentes de esfuerzo y fáciles de poner, ya que permiten ponérselas y quitárselas con facilidad, sino también "cómodas" al tiempo que presentan una alta adaptabilidad al movimiento. Normalmente, la ropa se utiliza de forma repetida y, por tanto, incluso aunque sea altamente estirable, si la resistencia es baja, la prenda se estira totalmente de forma desventajosa. Por consiguiente, la deformación residual en la prueba de recuperación elástica pasa a ser un importante indicador y se puede decir que cuando la deformación residual es menor, la prenda tiene una durabilidad más excelente.

Para potenciar la flexibilidad de poliuretano, se conoce un método en el que se emplea poliéter polioli que tiene un gran peso molecular y un método para aumentar la proporción de la fracción de segmento blando (fracción de poliéter polioli). Sin embargo, el aumento en proporción de la fracción de segmento blando está asociado generalmente con una reducción de las propiedades mecánicas o la temperatura de resistencia al calor del poliuretano. Por consiguiente, se están llevando a cabo estudios para producir un poliuretano que sea excelente en varias propiedades físicas amentando el peso molecular de un poliéter polioli.

Normalmente, se utiliza preferentemente para poliuretano un poliéter polioli que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 1.000 a 2.000, pero para potenciar varias de las propiedades físicas, se están estudiando poliuretanos en los que se utiliza como materia prima politetrametilenglicoles que tienen una gran variedad de pesos moleculares.

Por ejemplo, el documento de patente 6 divulga una composición de resina curable por radiación líquida que tiene un módulo de Young bajo y muy elástico, donde se polimeriza un oligómero de (met)acrilato de poliéter uretano utilizando un politetrametileno éter glicol que tiene un peso molecular promedio en número de 4.000,

El documento de patente 7 divulga una solución de resina de poliuretano que tiene una excelente estabilidad en solución y que proporciona una película con una elongación a la rotura y recuperación elástica excelentes, donde la solución de resina de poliuretano se produce utilizando como materia prima un politetrametileno éter glicol que tiene un peso molecular promedio en número de 2.300 o 3.100,

El documento de patente 8 divulga una resina de poliuretano para un agente de pulido que tiene una alta dureza y mejorado en la resistencia a la abrasión – resistencia alcalina, donde se produce un poliuretano utilizando como materia prima un politetrametileno éter glicol que tiene un peso molecular promedio en número de 3.500,

El documento de patente 9 divulga una composición de resina de poliuretano termoplástica utilizando como materia prima un politetrametileno éter glicol que tiene un peso molecular promedio en número de 3.000, con el fin de asegurar una baja dureza y flexibilidad y potenciar la capacidad de estiramiento.

- 5 Además, un elastómero de poliéster (un copolímero de poliéster-poliéster) que contiene un poliéster como segmento duro y un poliéter poliol como un segmento blando es excelente en propiedades tales como la resistencia térmica y la resistencia al aceite y se utiliza para elementos de automoción, carcasas de electrodomésticos y material de amortiguación, etc.
- 10 Particularmente, en el caso de utilizar el elastómero como material de amortiguación, se requiere un material que tenga una baja dureza y que sea excelente en flexibilidad y recuperación elástica. Para reducir la dureza y potenciar la flexibilidad de un elastómero termoplástico de poliéster producido mediante el uso de poliéter poliol como materia prima, se puede concebir un método en el que se utiliza un poliéter poliol que tiene un gran peso molecular o un
- 15 método en el que se aumenta la proporción de la fracción de segmento blando. Sin embargo, no se divulga un elastómero de poliéster termoplástico que tiene suficiente flexibilidad a pesar del uso de un poliéter poliol como materia prima que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 3.000. En el caso de pretender potenciar la flexibilidad aumentando la proporción de la fracción del segmento blando, existe también el problema de que se reduce el punto de fusión del elastómero de poliéster y se deteriora la resistencia térmica (documentos de patente 10 y 11).

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

- 25 Documento de patente 1: JP-A-60-108424 (el término "JP-A" tal como se utiliza en el presente documento significa una "solicitud de patente japonesa publicada sin examinar")
Documento de patente 2: JP-A-1-92221
Documento de patente 3: JP-A-62-220520
Documento de patente 4: JP-A-3-126722
- 30 Documento de patente 5: JP-A-2001-502011
Documento de patente 6: JP-A-2004-43626
Documento de patente 7: JP-A-2002-80553
Documento de patente 8: JP-A-6-220151
Documento de patente 9: JP-A-4-255712
- 35 Documento de patente 10: JP-A-2014-47222
Documento de patente 11: JP-A-2011-102365

Documento no de patente

- 40 Documento no de patente 1: Katsuji Matsunaga, "Fundamentals and Applications in Poliuretano", CMC Publishing Co., Ltd., Nov. 2006, pp. 96-106

Sumario de la invención

45 Problema que resuelve la invención

- Los estudios realizados por los autores de la presente invención han revelado que cuando trata de producir un poliéter poliol que tiene un peso molecular promedio en número superior en 300 o más con respecto al poliéster poliol materia prima en línea con la descripción del documento de patente 1 utilizando como materia prima un
- 50 poliéter glicol que tiene un peso molecular promedio en número de 2.500 o más, se deterioran las propiedades de separación, por ejemplo, como quedan suspendidas las correspondientes capas, es difícil distinguir la interfaz entre ellas.

- El deterioro de las propiedades de separación no solamente conlleva una disminución del rendimiento en el
- 55 momento de la producción de un poliéter poliol, sino también un aumento del periodo de tiempo requerido hasta que se completa la separación de capas de la solución mixta y por lo tanto se reduce significativamente la productividad del poliéter poliol.

- Otros estudios han revelado que cuando la construcción de capas durante la etapa de separación incluye tres o más
- 60 capas, la operación de extracción solamente de una capa que contiene el poliéter poliol objetivo resulta complicada. Por otra parte, debe utilizarse una pluralidad de disolventes orgánicos en combinación para configurar la construcción de capas durante la etapa de separación para incluir tres o más capas y esto supone una elevación del coste por utilización y el coste por tratamiento de disolventes orgánicos.

- 65 Asimismo, como resultado de los estudios de los autores de la presente invención, se ha aclarado que cuando se utiliza directamente un poliéter poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 3.500 o más producido

utilizando un éter cíclico como materia prima y ácido fluorosulfúrico como catalizador de polimerización de apertura de anillo, como materia prima de poliuretano, la flexibilidad y la recuperación elástica del poliuretano obtenido son insuficientes.

- 5 De manera similar al poliuretano, se supone que también en el caso de un elastómero de poliéster en el que se utiliza un poliéter poliol como fracción de segmento blando, la flexibilidad y la recuperación elástica del elastómero de poliéster obtenido son insuficientes.

- 10 Un primer objeto de la presente invención es proporcionar un politetrametileno éter glicol de alto peso molecular asegurando que cuando se utiliza como materia prima de poliuretano, se puede obtener un poliuretano que tiene una excelente flexibilidad y recuperación elástica.

- 15 Un segundo objeto de la presente invención es proporcionar un politetrametileno éter glicol de alto peso molecular asegurando que cuando se utiliza como materia prima de elastómero de poliéster, se puede obtener un elastómero de poliéster que tiene flexibilidad y recuperación elástica excelentes.

- 20 Un tercer objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir con una alta productividad, un politetrametileno éter glicol que tiene un peso molecular promedio en número más alto y una distribución del peso molecular más estrecha que los de la materia prima politetrametileno éter glicol.

- Un cuarto objeto de la presente invención es proporcionar un poliuretano con una flexibilidad y recuperación elástica excelentes, y un poliuretano y un elastómero de poliéster excelentes cada uno de ellos en flexibilidad y recuperación elástica y que tienen una productividad excelente.

25 **Medios para resolver el problema**

- Los autores de la presente invención han realizado exhaustivos estudios para alcanzar estos objetos, como resultado, han observado que cuando se utiliza un politetrametileno éter glicol que tiene un peso molecular promedio en número específico y una distribución del peso molecular específica como materia prima, se pueden resolver los
- 30 problemas que se han descrito.

- Además, los autores de la presente invención han realizado un exhaustivo estudio para alcanzar dichos objetos; como resultado han observado que una etapa de separación en la que se somete la solución mixta que contiene materia prima politetrametileno éter glicol, agua y un alcohol a separación de capas y después se obtiene un
- 35 politetrametileno éter glicol que tiene un peso molecular promedio en número superior en 300 o más que el de la materia prima politetrametileno éter glicol, permite obtener un politetrametileno éter glicol con el que se pueden resolver los problemas antes descritos.

- La presente invención es tal como se define en las reivindicaciones.

40 **Efectos de la invención**

- El politetrametileno éter glicol de la presente invención se utiliza para una materia prima de poliuretano, con lo cual se puede producir un poliuretano excelente en flexibilidad y recuperación elástica.

- 45 Las fibras elásticas producidas mediante el uso del poliuretano de la presente invención como materia prima se utilizan como materia prima para prendas de vestir, de modo que se puede producir prendas de vestir excelentes en cuanto a la "comodidad de uso" y la "libertad de movimiento".

- 50 De acuerdo con el método de producción de un politetrametileno éter glicol de la presente invención, se puede producir un politetrametileno éter glicol que tiene un peso molecular promedio en número más alto y una distribución del peso molecular más estrecha que los de la materia prima politetrametileno éter glicol con una mayor productividad. En particular, cuando se utiliza un politetrametileno éter glicol que tiene un alto peso molecular promedio en número y una amplia distribución del peso molecular como materia prima, se ejerce un notable efecto.

- 55 El politetrametileno éter glicol obtenido a través del método de producción de la presente invención tiene, a pesar del peso molecular promedio en número del mismo nivel, una distribución del peso molecular más estrecha que la del politetrametileno éter glicol producido directamente a través de una reacción de polimerización y, por tanto, es adecuado para materia prima de un poliuretano o un elastómero de poliéster.

- 60 Asimismo, de acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar un poliuretano y un elastómero de poliéster que son excelentes cada uno de ellos en flexibilidad y recuperación elástica, así como en la resistencia a la abrasión, resistencia a la hidrólisis, resistencia a la luz, resistencia a la oxidación, resistencia al aceite y procesabilidad y que tiene una buena productividad.

65

Modo de realización de la invención

Los modos de realización de la presente invención representativos se describen de forma específica a continuación, pero son un ejemplo (ejemplo representativo) de la realización de la presente invención y la presente invención no queda limitada con las siguientes realizaciones. En la descripción de la presente invención, "masa" tiene el mismo significado que "peso".

El politetrametileno éter glicol de la presente invención se caracteriza por tener un peso molecular promedio en número de 3.500 a 5.500 y una distribución del peso molecular de 1,7 a 2,2, o un peso molecular promedio en número de 3.500 a 5.500, una distribución del peso molecular de 1,7 a 3,0 y una viscosidad de 6.500 MPa·s o menos.

A continuación, se explica el poliéter poliol.

[1] Poliéter poliol

El poliéter poliol es un compuesto hidroxí que tiene al menos dos o más enlaces éter en la estructura principal de la molécula. La unidad de repetición en la estructura principal del poliéter poliol puede ser o bien un hidrocarburo saturado o bien un hidrocarburo insaturado e incluye, por ejemplo, unidad 1,4-butanodiol, unidad 2-metil-1,4-butanodiol, unidad 3-metil-1,4-butanodiol, unidad 1,3-propanodiol, unidad 1,2-propilenglicol, unidad 2-metil-1,3-propanodiol, unidad 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, unidad 3-metil-1,5-pentanodiol, unidad 1,2-etilenglicol, unidad 1,6-hexanodiol, unidad 1,7-heptanodiol, unidad 1,8-octanodiol, unidad 1,9-nonanodiol, unidad 1,10-decanodiol y unidad 1,4-ciclohexanodimetanol. Sobre todo, teniendo en cuenta las propiedades mecánicas del poliuretano obtenido utilizando el poliéter poliol como materia prima, es preferente que contenga una unidad 1,4-butanodiol en una cantidad de normalmente 90 % en moles o más, preferentemente 93 % en moles o más, más preferentemente 95 % en moles o más, aún más preferentemente 98 % en moles o más, todavía más preferentemente aún 99 % en moles o más, en relación con todas las unidades de repetición en la estructura principal del poliéter poliol. En este punto, en los ejemplos de la unidad de repetición en la estructura principal del poliéter poliol de la presente invención, se hace referencia a una "unidad 1,4-butanodiol" y esto significa que está contenida una estructura (C_4H_8O) que resulta de la eliminación de agua de 1,4-butanodiol como unidad de repetición en la estructura principal. Esto mismo se aplica a otras unidades de repetición citadas.

Se utiliza un politetrametileno éter glicol donde la unidad de repetición en la estructura principal está compuesta solamente de una unidad 1,4-butanodiol desde el punto de vista de potenciar las propiedades mecánicas del poliuretano. Entre otros para obtener un poliuretano excelente en flexibilidad y recuperación elástica, se utiliza politetrametileno éter glicol. Se pueden utilizar dichos poliéter polioles mezclándolos.

El peso molecular promedio en número del poliéter poliol de la presente invención es 3.500 o más, preferentemente 3.600 o más, más preferentemente 3.700 o más, aún más preferentemente 3.800 o más y por otro lado, el límite superior es 5.500 o menos, preferentemente 5.000 o menos, más preferentemente 4.600 o menos, aún más preferentemente 4.500 o menos, todavía más preferentemente aún 4.300 o menos. Cuando el peso molecular promedio en número del politetrametileno éter glicol está en el intervalo mencionado, puede producirse un poliuretano o elastómero de poliéster excelente en la flexibilidad y recuperación elástica utilizando politetrametileno éter glicol como materia prima.

El peso molecular promedio en número (M_n) y peso molecular medio ponderado (M_w) tal como se utiliza la presente invención significan los valores medidos en las siguientes condiciones.

Se prepara una solución de tetrahidrofurano del poliéter poliol y a continuación se mide utilizando un aparato de CPG [nombre de producto: "HLC-8220", fabricado por Tosoh Corp. (columna: TSKgelSuper HZM-N (cuatro columnas))]. Para la calibración de CPG, se utiliza un kit de calibración de POLITETRAHIDROFURANO de POLYMER LABORATORIES, RU.

La distribución del peso molecular (peso molecular medio ponderado (M_w)/peso molecular promedio en número (M_n)) del politetrametileno éter glicol de la presente invención es 2,2 o menos, particularmente preferentemente 2,15 o menos, más particularmente preferentemente 2,10 o menos y lo más preferentemente 2,05 o menos. Por otro lado, el límite inferior de la distribución del peso molecular del poliéter poliol es 1,7 o más, preferentemente 1,8 o más, más preferentemente 1,9 o más, aún más preferentemente 2,0 o más. O la distribución del peso molecular es entre 1,7 y 3,0 y la viscosidad 6.500 MPa·s o menos.

Si se produce un poliuretano utilizando como materia prima, un poliéter poliol que tiene una distribución del peso molecular que excede el valor del límite superior mencionado, el poliuretano obtenido no solamente tiene una flexibilidad y recuperación elástica insuficientes, sino que también tiene una alta viscosidad dando lugar a problemas de una escasa manejabilidad en el momento de la producción de polímero. Un poliéter poliol que tiene una distribución del peso molecular por debajo del valor del límite inferior es difícil de producir y, si se pretende su producción industrial, disminuye significativamente el rendimiento deteriorando la productividad.

El límite superior de la viscosidad del politetrametileno éter glicol de la presente invención tal como se mide a 40 °C por medio de un viscosímetro rotatorio de tipo E es 6.500 MPa·s o menos, preferentemente 6.000 MPa·s o menos, más preferentemente 5.500 MPa·s o menos. Por otro lado, el límite inferior de la viscosidad del poliéter poliol es normalmente 1.000 MPa·s o más, preferentemente 1.500 MPa·s o más, más preferentemente 2.000 MPa·s o más.

Cuando la viscosidad del politetrametileno éter glicol de la presente invención está en el intervalo mencionado, la manejabilidad en el momento de la producción es excelente, de modo que se puede producir politetrametileno éter glicol con una buena productividad. Además, es probable que un poliuretano utilizando como materia prima un politetrametileno éter glicol que tiene una viscosidad en el intervalo mencionado tenga una excelente flexibilidad y recuperación elástica. En el presente documento, viscosidad del politetrametileno éter glicol significa viscosidad del politetrametileno éter glicol en sí.

Se desconocen los detalles del mecanismo de que el poliuretano en el que se utiliza como materia prima el politetrametileno éter glicol de la presente invención que tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 3.500 a 5.500 y Pm/Mn de 1,7 a 2,2 presente unas excelentes propiedades físicas, si bien a continuación se establece una hipótesis.

Cuando el peso molecular promedio en número es el mismo, al tiempo que la distribución del peso molecular es más ancha, aumenta la abundancia de cada uno de los poliéter polioles que tienen un alto peso molecular y un bajo peso molecular. Además, dado que la viscosidad del politetrametileno éter glicol afecta en gran medida a la abundancia de politetrametileno éter glicol en la región de alto peso molecular, la viscosidad del politetrametileno éter glicol aumenta también.

Un poliéter poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 3.500 o más, producido utilizando un catalizador de reacción de polimerización de apertura de anillo como ácido fluorosulfúrico tiene una amplia distribución del peso molecular y la abundancia de cada uno de los poliéter polioles en las regiones de peso molecular alto y bajo es por lo tanto alto. Normalmente, cuando la abundancia de la forma de alto peso molecular en el poliéter poliol es más alta, las propiedades físicas del poliuretano se potencian, pero, por el contrario, cuando la abundancia de la forma de peso molecular bajo es más alta, se deterioran las propiedades físicas del poliuretano. Un poliéter poliol que tiene una amplia distribución del peso molecular y un peso molecular promedio en número de 3.500 o más producido utilizando una reacción de polimerización de apertura de anillo no puede permitir que se presenten las propiedades físicas deseadas y se considera que esto tiene lugar debido al hecho de que el efecto de una forma de bajo peso molecular de deteriorar las propiedades físicas del poliuretano es mayor que el efecto de la forma de alto peso molecular de potenciar las propiedades físicas del poliuretano.

Por otro lado, en el politetrametileno éter glicol de la presente invención que tiene una distribución del peso molecular reducida, la abundancia de forma de alto peso molecular es baja, en comparación con un poliéter poliol que tiene una amplia distribución del peso molecular y el efecto de potenciar las propiedades físicas del poliuretano disminuye en consecuencia, pero gracias a la baja abundancia de forma de bajo peso molecular, es menos probable que tenga lugar una reducción de las propiedades físicas del poliuretano debajo de la forma de bajo peso molecular. En un poliéter poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 3.500 o más, el efecto de potenciación de las propiedades físicas del poliuretano, asociado con una disminución de la abundancia de la forma de peso molecular bajo es grande en comparación con la reducción de las propiedades físicas del poliuretano debido a una disminución de la abundancia de la forma de alto peso molecular y, por lo tanto, se cree que cuando el peso molecular promedio en número es el mismo, al tiempo que el poliéter poliol tiene una viscosidad menor y una distribución del peso molecular más estrecha, las propiedades físicas del poliuretano obtenido se potencian más.

Los autores de la presente invención han realizado estudios sobre el supuesto de que dado que la tasa de mejora/deterioro de las propiedades físicas del poliuretano obtenido cambian según la relación de existencia entre la forma de alto peso molecular y la forma de bajo peso molecular del poliéter poliol, se debe optimizar la distribución del peso molecular o la viscosidad de acuerdo con el peso molecular promedio en número del poliéter poliol. Como resultado, se ha obtenido la configuración de la presente invención.

Además, se cree que un politetrametileno éter glicol (PTMG) que tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 2.000, que se utiliza generalmente como materia prima de poliuretano tiene una distribución del peso molecular relativamente estrecha en comparación con PTMG que tiene un peso molecular promedio en número de 3.500 o más y por lo tanto, la reducción de las propiedades físicas de poliuretano debido a una forma de bajo peso molecular no tiene lugar.

El politetrametileno éter glicol de la presente invención no está particularmente limitado en cuanto a su método de producción, pero se produce preferentemente a través del "Método de producción de poliéter poliol de la presente invención" que se describe a continuación.

[2] Método de producción de poliéter poliol

El método de producción de poliéter poliol de la presente invención se caracteriza por incluir una etapa de separación de en la que se somete la solución mixta que contiene materia prima politetrametileno éter glicol que tiene un peso molecular promedio en número de 2.500 o más, agua y un alcohol a separación de capas y se obtiene después un politetrametileno éter glicol que tiene un peso molecular promedio en número superior en 300 o más que el de la materia prima politetrametileno éter glicol.

<Materia prima poliéter poliol>

Como materia prima politetrametileno éter glicol para su uso en la etapa de separación, se utiliza un compuesto hidroxil que tiene un peso molecular promedio en número de 2.500 o más y que tiene al menos dos o más enlaces éter en la estructura principal de la molécula. La unidad de repetición en la estructura principal de la materia prima politetrametileno éter glicol es la misma que la del politetrametileno éter glicol mencionado.

El peso molecular promedio en número de la materia prima politetrametileno éter glicol para su uso en la presente invención es normalmente 2.500 o más, preferentemente 2.600 o más, más preferentemente 2.700 o más, aún más preferentemente 3.000 o más. El valor del límite superior del peso molecular promedio en número no está limitado particularmente pero es normalmente 4.000 o menos, preferentemente 3.800 o menos, más preferentemente 3.700 o menos, aún más preferentemente 3.600 o menos, todavía más preferentemente aún 3.500 o menos.

Cuando el peso molecular promedio en número de la materia prima politetrametileno éter glicol es no inferior al límite inferior mencionado, se puede obtener un politetrametileno éter glicol que tiene un alto peso molecular promedio en número y una estrecha distribución del peso molecular con un alto rendimiento. Cuando el peso molecular promedio en número de la materia prima politetrametileno éter glicol no es superior al límite superior mencionado, se disuelve suficientemente la materia prima politetrametileno éter glicol en un alcohol para potenciar la propiedad de separación en el momento de la separación de capas.

En este punto, las condiciones para medir el peso molecular promedio en número de la materia prima politetrametileno éter glicol son como las que se han descrito.

La distribución del peso molecular indicada por el peso molecular medio ponderado/peso molecular promedio en número de la materia prima politetrametileno éter glicol utilizada en la etapa de separación no está limitada particularmente pero es normalmente 2,0 o más, preferentemente 2,1 o más, más preferentemente 2,2 o más, aún más preferentemente 2,3 o más. Por otro lado, el límite superior de la distribución del peso molecular no está limitado particularmente pero es normalmente 5,0 o menos, preferentemente 4,5 o menos, más preferentemente 4,0 o menos, aún más preferentemente 3,0 o menos, todavía más preferentemente aún 2,8 o menos, incluso todavía más preferentemente aún 2,7 o menos y lo más preferentemente 2,6 o menos.

Si la distribución del peso molecular de la materia prima politetrametileno éter glicol excede el valor del límite superior mencionado, la viscosidad de la materia prima politetrametileno éter glicol se eleva y disminuye la solubilidad en alcohol deteriorando la separación de capas. Si la distribución del peso molecular de la materia prima politetrametileno éter glicol es menos del valor del límite inferior mencionado, es probable que disminuya el rendimiento del politetrametileno éter glicol significativamente y se deteriore la productividad.

<Alcohol>

El alcohol utilizado en la etapa de separación debe tener uno o más grupos hidroxil. Entre los compuestos específicos se incluyen por ejemplo un alcohol alifático, como metanol, etanol, propanol, isopropanol, hexanol, heptanol, octanol, nonanol, decanol, etil hexanol, propilenglicol y glicerina; y un alcohol aromático como alcohol salicílico y alcohol bencílico. Se puede utilizar uno de ellos en solitario o pueden utilizarse dos o más de ellos en combinación. Entre ellos, teniendo en cuenta la solubilidad de la materia prima poliéter poliol y agua, es preferente un alcohol que tenga un número de carbonos de 1 a 10, un alcohol alifático que tenga un número de carbonos de 1 a 10 es más preferente, metanol, etanol, propanol, isopropanol y butanol son aún más preferentes y, teniendo en cuenta la facilidad de manejo y la solubilidad para el poliéter poliol, sobre todo, se utilizan preferentemente metanol y etanol.

<Compuesto ácido soluble en agua>

En la presente invención, se puede añadir a la solución mixta al menos un compuesto (en adelante, se hace referencia a veces a él como compuesto ácido soluble en agua) seleccionado del grupo que consiste en un ácido carboxílico orgánico, un ácido sulfónico orgánico y un ácido inorgánico, antes de la etapa de separación. La adición del compuesto ácido soluble en agua a la solución mixta produce la tendencia no solamente de potenciarse el factor de distribución del politetrametileno éter glicol que tiene un peso molecular promedio en número bajo en la capa de agua aumentando la transparencia de cada una de las capas en el momento de la separación de capas sino que también aumenta el peso molecular promedio en número del politetrametileno éter glicol obtenido de la capa oleosa.

En la presente invención, en el momento de la separación de capas, se hace referencia a la capa en la que se utiliza

agua como componente principal y que contiene poliéter glicol con una alta hidrofilia (específicamente, un poliéter glicol con un bajo peso molecular) como capa acuosa y se hace referencia a la capa que contiene principalmente un alcohol y poliéter poliol con una baja hidrofilia (específicamente, un poliéter poliol con un alto peso molecular) como capa oleosa.

5 Es probable que, una vez incorporado en la capa oleosa, no se pueda eliminar el componente ácido en una etapa de eliminación del disolvente por calentamiento y que quede contenido en el poliéter poliol después de eliminar por destilación el alcohol. Por consiguiente, entre los compuestos ácidos solubles en agua que se han descrito, se utiliza preferentemente un ácido inorgánico que tenga una alta solubilidad en agua y que se distribuya fácilmente en la
10 capa acuosa en el momento de la etapa de separación.

Entre los ácidos carboxílicos orgánicos, se incluyen por ejemplo aquellos que tienen un grupo carboxilo, como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido etilenmetilacético y ácido trimetilacético y un ácido policarboxílico orgánico que tiene dos o más grupos carboxilo, como ácido oxálico,
15 ácido succínico, ácido malónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido cítrico, ácido itacónico, ácido glutárico, ácido dimetilmalónico, ácido citracónico, ácido tartárico, ácido málico, ácido adípico y ácido heptanoico. Los ácidos policarboxílicos alifáticos son preferentes por su alta solubilidad en una solución mixta de agua, alcohol y poliéter poliol y la buena estabilidad en disolución y, entre otros, es preferente un ácido policarboxílico alifático que tiene un número de carbonos de 2 a 10. Entre los ácidos policarboxílicos preferentes se incluyen ácido oxálico, ácido
20 malónico, ácido succínico, ácido tartárico, ácido glutárico, ácido málico, ácido adípico y ácido cítrico y, entre los ácidos policarboxílicos más preferentes se incluyen ácido malónico, ácido tartárico y ácido cítrico.

Los ácidos sulfónicos orgánicos incluyen un ácido sulfónico alifático como ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido n-propanosulfónico, ácido isopropanosulfónico y ácido n-butanosulfónico y un ácido sulfónico aromático como ácido fenilsulfónico. Entre ellos, teniendo en cuenta la solubilidad en agua, es preferente un ácido alquilsulfónico como ácido metanosulfónico y ácido etanosulfónico y es más preferente ácido metanosulfónico.
25

Entre los ácidos inorgánicos se incluyen ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido hidrohálico, ácido hidrofluorosilícico, etc. Entre ellos, para que en la etapa de separación, la solubilidad en una solución de agua, un alcohol y un poliéter poliol sea alta y la estabilidad en disolución sea buena, son preferentes ácido fosfórico y ácido sulfúrico.
30

Se desconocen los detalles del mecanismo de que, cuando se añade al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un ácido carboxílico orgánico, un ácido sulfónico orgánico y un ácido inorgánico a la solución mixta antes de la etapa de separación, aumente el peso molecular promedio en número del poliéter poliol obtenido tras la etapa de separación, pero a continuación se establece una hipótesis.
35

En general, un poliéter poliol que tiene un peso molecular más alto es más hidrófobo y es menos probable que se mezcle con agua, pero se disuelve en alcohol y el alcohol que lleva disuelto un poliéter poliol se distribuye en una capa oleosa o una capa acuosa de acuerdo con la temperatura en la separación de capas, el tipo de alcohol, la relación entre alcohol y agua y la solubilidad de poliéter poliol en agua/alcohol.
40

En la presente invención, se añade un compuesto ácido soluble en agua a la solución mixta que contiene la materia prima poliéter poliol, agua y un alcohol antes de la etapa de separación y se lleva a cabo la separación de capas en co-presencia de un componente ácido, con lo cual se obtiene un poliéter poliol que tiene un alto peso molecular, en comparación en que no se añade compuesto ácido soluble en agua.
45

Se considera que la razón para ello es que el compuesto ácido soluble en agua especificado en la presente invención tiene una alta solubilidad en agua y es probable que se distribuya en la capa acuosa en el momento de la etapa de separación y la distribución de muchos componentes ácidos en la capa acuosa potencia la eficiencia de extracción de un poliéter poliol de bajo peso molecular para la capa acuosa y permite que el poliéter poliol contenido en la capa oleosa tenga un alto peso molecular.
50

Puede pensarse que la esterificación de un poliéter poliol tiene lugar parcialmente debido a la presencia de un componente ácido, pero también puede pensarse que la compatibilidad con la capa oleosa y la capa acuosa cambia por la formación de una forma éster y un poliéter poliol de bajo peso molecular que se ha extraído para el lado de la capa oleosa cuando no está presente un componente ácido pasa a extraerse fácilmente para el lado de la capa acuosa.
55

La cantidad de adición del compuesto ácido soluble en agua no está limitado en particular, pero el valor límite inferior es normalmente 0,0001 % en peso o más, preferentemente 0,0002 % en peso o más, más preferentemente 0,0005 % en peso o más, aún más preferentemente 0,001 % en peso o más, todavía más preferentemente aún 0,002 % en peso o más, en relación con la materia prima poliéter poliol. El valor del límite superior es normalmente 1 % en peso o menos, preferentemente 0,5 % en peso o menos, más preferentemente 0,2 % en peso o menos, aún más preferentemente 0,1 % en peso o menos, en relación con la materia prima poliéter poliol. En el caso de utilizar una pluralidad de compuestos de ácido solubles en agua en combinación, la cantidad de adición del compuesto
60
65

ácido soluble en agua tal como se hace referencia en la presente invención significa la cantidad total.

Cuando la cantidad de adición del compuesto ácido soluble en agua no es más del valor del límite superior mencionado, el contenido del ácido que queda en el poliéter poliol tras la eliminación por destilación de la solución tiende a reducirse. Por otro lado, cuando la cantidad de adición del compuesto ácido soluble en agua no es menos del valor del límite inferior, es probable que se potencien las propiedades de separación y el peso molecular promedio en número del poliéter poliol obtenido a partir de la capa oleosa aumenta.

<Otros componentes>

Siempre y cuando no se perjudiquen los efectos de la presente invención, se pueden añadir otros componentes además de agua, un alcohol, la materia prima poliéter poliol y un compuesto ácido soluble en agua a la solución mixta. Otros componentes incluyen un compuesto de hidrocarburo.

<Compuesto de hidrocarburo>

El compuesto de hidrocarburo que se puede utilizar en la presente invención es preferentemente un compuesto que tiene un número de carbonos de 3 a 10, Entre los ejemplos del mismo se incluyen hidrocarburo insaturado, como isopreno; un hidrocarburo saturado como n-heptano y n-octano; y un hidrocarburo alicíclico, como ciclopropano, ciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, ciclooctano, toluol, etilbenzol y decalina. Teniendo en cuenta la solubilidad en poliéter poliol de un oligómero cíclico (dímero a pentámero de un compuesto de éter cíclico; peso molecular promedio en número: 450 o menos) en la materia prima poliéter poliol, preferentemente se utiliza un hidrocarburo alifático saturado que tiene un número de carbonos de 4 a 7. Se puede añadir uno de estos compuestos en solitario o se pueden utilizar en combinación dos o más de ellos.

En el caso de añadir un compuesto hidrocarburo en la etapa de separación de capas de la presente invención, la cantidad de adición del compuesto de hidrocarburo es normalmente 10 % en peso o más, preferentemente 15 % en peso o más, más preferentemente 20 % en peso o más, en relación con la materia prima poliéter poliol y por otro lado, el límite superior es normalmente 400 % en peso o menos, preferentemente 300 % en peso o menos, más preferentemente 200 % en peso o menos, aún más preferentemente 150 % en peso o menos.

Si la cantidad de compuesto hidrocarburo añadida a la solución mixta es demasiado grande, el coste del compuesto hidrocarburo o el coste de energía necesaria para eliminar el compuesto de hidrocarburo tienden a elevarse. Si la cantidad de adición del compuesto hidrocarburo es demasiado reducida, es posible que no se separe suficientemente el oligómero cíclico en la materia prima poliéter poliol.

En este punto, si el peso molecular promedio en número de la materia prima poliéter poliol es 2.600 o más, dado que el contenido en oligómero cíclico en la materia prima poliéter poliol es extremadamente reducida, tiende a no obtenerse el efecto de la adición del compuesto hidrocarburo. Por consiguiente, en el caso en el que el peso molecular promedio en número de la materia prima poliéter poliol sea 2.600 o más, la cantidad del compuesto hidrocarburo añadida a la solución mixta es preferentemente reducida y es más preferente no añadir compuesto hidrocarburo.

< Método de producción de materia prima poliéter poliol>

El método de producción de la materia prima poliéter poliol para su uso en la presente invención se describe a continuación, si bien la presente invención no queda limitada al método de producción que se describe a continuación.

En general, se produce un poliéter poliol llevando a cabo una reacción de polimerización de apertura de anillo de un éter cíclico como materia prima o un derivado del mismo en presencia de un catalizador de reacción de polimerización de apertura de anillo.

<Etapa de polimerización de apertura de anillo >

Como materia prima, se puede utilizar un éter cíclico como tetrahidrofurano (THF), óxido de etileno, óxido de propileno, oxetano, tetrahidropirano, oxepano y 1,4-dioxano, o un derivado de éter cíclico formado por sustitución de un grupo alquilo, un átomo de halógeno, etc., en parte del hidrocarburo del éter cíclico.

El catalizador de la reacción de polimerización de apertura de anillo en la producción del poliéter poliol no está particularmente limitado siempre y cuando sea un catalizador capaz de producir un poliéter poliol y se puede utilizar un catalizador homogéneo y/o un catalizador heterogéneo. Entre sus ejemplos se incluyen un catalizador homogéneo como ácido fluorosulfúrico, ácido sulfúrico ahumado, ácido hidrohálico, anhídrido acético y heteropoliácido; y como catalizador heterogéneo, se puede utilizar un catalizador heterogéneo como un óxido de metal compuesto, zeolita, metaloaluminosilicato, resina de ácido perfluorosulfónico y arcilla activada.

Entre otros, para que la proporción del componente de alto peso molecular en el poliéter poliol obtenido sea alta y el peso molecular pueda hacerse alto en el proceso posterior, se utilizan preferentemente ácido fluorosulfúrico, ácido sulfúrico ahumado y ácido hidrohálico, y más preferentemente se utiliza ácido fluorosulfúrico.

- 5 Además del catalizador de reacción de polimerización de apertura de anillo, se pueden utilizar como iniciador de reacción un poliéter poliol copolimerizado obtenido por copolimerización aleatoria de uno o más compuestos seleccionados entre alcanodiol que tiene un número de carbonos de 2 a 10, un óxido de alquilenos, oxetano, acetal cíclico, 3-metiltetrahidrofurano y 2-metiltetrahidrofurano con una materia prima éter cíclico.
- 10 La cantidad del catalizador de reacción de polimerización de apertura de anillo utilizada se selecciona de acuerdo con el tipo de catalizador o las condiciones de producción y no está limitado particularmente. Por ejemplo, en el caso de utilizar un catalizador homogéneo, como ácido fluorosulfúrico, la cantidad utilizada del mismo es normalmente entre 1 y 20 % en peso, preferentemente entre 2 y 15 % en peso, más preferentemente entre 3 y 10 % en peso, en relación con el total del éter cíclico y un derivado del mismo.
- 15 óxido de metal, la cantidad del mismo es normalmente entre 0,1 y 100 % en peso, preferentemente entre 0,1 y 10 % en peso, en relación con el total del éter cíclico y un derivado del mismo.

Al controlar la cantidad del catalizador de polimerización de apertura de anillo utilizado, se puede controlar igualmente el peso molecular promedio en número del poliéter poliol obtenido. En la presente invención, cuando la cantidad del catalizador de polimerización de apertura de anillo está en el intervalo mencionado, se puede obtener probablemente un poliéter poliol que tiene el peso molecular promedio en número objetivo.

La temperatura de la reacción de polimerización de apertura de anillo puede seleccionarse normalmente en el intervalo de 0 a 200 °C y es preferentemente de 10 a 80 °C, más preferentemente de 20 a 60 °C. La temperatura de reacción puede seleccionarse en el intervalo entre la presión normal y 10 MPa y es preferentemente entre la presión normal y 5 MPa. El tiempo de reacción no está limitado particularmente, pero es preferentemente entre 0,1 y 20 horas, más preferentemente entre 0,5 y 15 horas. En el caso de una reacción de flujo continuo, el tiempo de reacción mencionado significa el tiempo de residencia.

30 Cuando las condiciones de reacción están en el intervalo mencionado, se puede producir de forma estable el poliéter poliol que tiene el peso molecular objetivo.

<Etapa de reacción de hidrólisis>

35 Se puede desarrollar una forma diéster de poliéter poliol, en la que ambos extremos del poliéter poliol obtenido en la etapa de polimerización de apertura de anillo se convierten en un éster de ácido sulfúrico, un éster de ácido fluorosulfúrico, un éster de ácido acético, etc., para dar un poliéter poliol a través de una reacción de hidrólisis añadiendo agua a la solución de reacción de polimerización de apertura de anillo o a través de una reacción de transesterificación añadiendo un alcohol alifático que tiene un número de carbonos de 1 a 10 a la solución de reacción de polimerización de apertura de anillo.

La solución de reacción tras la reacción de polimerización de apertura de anillo contiene una materia prima sin reaccionar además de la forma diéster del poliéter poliol y por lo tanto, en el caso de llevar a cabo una etapa de hidrólisis, la reacción se lleva a cabo preferentemente a una temperatura más alta que la del punto de ebullición de la materia prima sin reaccionar para eliminar por destilación la materia prima sin reaccionar. La temperatura de la reacción de hidrólisis es normalmente 80 °C o más, preferentemente 90 °C o más, más preferentemente 94 °C o más y el límite superior es normalmente 120 °C o menos, preferentemente 110 °C o menos, más preferentemente 105 °C o menos.

50 Cuando la temperatura de reacción de hidrólisis está en el intervalo mencionado, es probable que se elimine por destilación suficientemente la materia prima sin reaccionar o agua contenida en la solución de reacción tras la reacción de polimerización de apertura de anillo. En particular, cuando el peso molecular promedio en número del poliéter poliol producido es alto, dado que la viscosidad del poliéter poliol es alta, es menos probable que se elimine por destilación la materia prima sin reaccionar o el agua. Por consiguiente, la reacción de hidrólisis se lleva a cabo preferentemente estableciendo la temperatura de hidrólisis a un nivel más alto.

Si la temperatura de la reacción de hidrólisis es demasiado baja, la tasa de eliminación por destilación de la materia prima sin reacción tiende a descender en la etapa de hidrólisis y las propiedades de separación en la posterior etapa de separación tienden a deteriorarse debido a la materia prima sin reaccionar que queda.

60 El tiempo de reacción de hidrólisis puede establecerse dentro de un intervalo conocido teniendo en cuenta la cantidad de materia prima sin reaccionar o agua en la solución de reacción, pero normalmente es 1 hora o más, preferentemente 1,5 horas o más y el límite superior es normalmente 24 horas o menos, preferentemente 6 horas o menos.

65 En el caso de realizar una reacción de transesterificación, se puede llevar a cabo la reacción en las mismas

condiciones que las descritas en los métodos conocidos. Por ejemplo, cuando se lleva a cabo la reacción de polimerización de apertura de anillo utilizando un catalizador heterogéneo y un anhídrido ácido en combinación, el producto intermedio de poliéter poliol en la solución de reacción obtenida a través de la reacción es una forma de éster ácido diacético de poliéter poliol y por lo tanto, se mezcla con un alcohol, se transesterifica a través de una reacción de alcoholisis en presencia de un catalizador de transesterificación y se convierte así en el producto final poliéter glicol. El alcohol utilizado en este punto es preferentemente un alcohol alifático que tiene un número de carbonos de 1 a 4, como pueda ser metanol, etanol, propanol, isopropanol y butanol, más preferentemente metanol, etanol o propanol. La cantidad de adición del alcohol en la reacción de transesterificación es normalmente de 50 a 500 % en peso, preferentemente de 100 a 300 % en peso, en relación con la forma diéster de poliéter poliol. Si la cantidad de alcohol es reducida en relación con la forma diéster del poliéter poliol, la reacción de transesterificación tiende a tener lugar de forma lenta, mientras que si la cantidad de alcohol es demasiado grande, es probable que se requiera un gran volumen de reactor o que la eliminación del exceso de alcohol sea costosa lo cual puede conducir a un deterioro de la productividad.

Como catalizador de transesterificación para su uso en la reacción de alcoholisis, se utiliza un alcóxido de un metal alcalino como litio, sodio, potasio, cesio y rubidio y entre ellos, son preferentes un alcóxido de sodio o potasio. Entre los ejemplos preferentes específicos se incluyen metóxido de sodio, etóxido de sodio, isopropóxido de sodio, metóxido de potasio, etóxido de potasio e isopropóxido de potasio. El alcóxido de metal se añade preferentemente en una cantidad de 50 a 2.000 ppm en peso, más preferentemente de 100 a 500 ppm en peso en relación con la forma diéster de poliéter poliol. La reacción de alcoholisis se lleva a cabo en condiciones conocidas y la presión de reacción es normalmente de 0,1 a 2,0 MPa, preferentemente de 1,0 a 1,5 MPa. La temperatura de reacción es preferentemente de 60 a 180 °C.

< Método de producción de poliéter poliol >

El método para producir un politetrametileno éter glicol de la presente invención incluye una etapa (etapa de separación) en la que se somete la solución mixta que contiene al menos una materia prima poliéter poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 2.500 o más (en adelante, se hace referencia a ella simplemente como "materia prima poliéter poliol"), un alcohol y agua a separación de capas.

El poliéter poliol producido tal como se ha mencionado a través de una reacción de polimerización de apertura de anillo contiene normalmente un componente que tiene un peso molecular alto (forma de peso molecular alto) o un componente que tiene un peso molecular bajo (forma de peso molecular bajo).

Debido a que contiene una forma de alto peso molecular, la viscosidad del poliéter poliol se eleva. Un poliéter poliol que tiene una alta viscosidad tiende no solamente a presentar una escasa manejabilidad en el momento de la producción de poliuretano, sino también a que se deteriore en cuanto a la compatibilidad con otras materias primas durante la producción de poliuretano, lo que afecta negativamente a la reactividad de polimerización. Además, debido a que contiene una forma de bajo peso molecular, cuando se utiliza como materia prima de poliuretano, es probable que se reduzcan las propiedades físicas del poliuretano obtenido.

Por consiguiente, como medio para producir el politetrametileno éter glicol de la presente invención, existe un método donde se utiliza un politetrametileno éter glicol que tiene un peso molecular promedio en número inferior al peso molecular objetivo, producido por reacción de polimerización de apertura de anillo de éter cíclico como la materia prima politetrametileno éter glicol cuando se lleva a cabo la separación de capas. Es probable que se pueda eliminar una forma de bajo peso molecular en la materia prima poliéter poliol llevando a cabo la separación de capas y que se pueda producir un politetrametileno éter glicol que tiene una forma de peso molecular alto y una forma de peso molecular bajo a bajas abundancias.

La etapa de separación incluye una tapa en la que se somete la solución mixta que contiene al menos un poliéter poliol, agua y un alcohol a separación de capas en al menos dos capas entre la capa superior y la capa inferior y se recupera la capa inferior que contiene poliéter poliol que tiene un alto peso molecular promedio en número.

La capa superior es una capa acuosa y es una capa que contiene un poliéter poliol que tiene una alta hidrofilia (específicamente, un poliéter poliol que tiene un bajo peso molecular), donde los componentes principales son agua y un catalizador de reacción de polimerización de apertura de anillo que se añaden en la etapa de hidrólisis y un producto de hidrólisis.

La capa inferior es una capa oleosa y es una capa que contiene principalmente un poliéter poliol que tiene una baja hidrofilia (específicamente, un poliéter poliol que tiene un alto peso molecular).

Una materia prima sin reaccionar durante la reacción de polimerización de apertura de anillo, varias impurezas producidas como subproductos en el proceso de producción, etc., están contenidas o bien en la capa superior o bien en la capa inferior de acuerdo con la composición líquida en el momento de la separación de capas.

<Re: Solución mixta>

Los intervalos adecuados del contenido de materia prima poliéter poliol, agua y alcohol contenidos en la solución mixta varían dependiendo del tipo o el peso molecular promedio en número de materia prima poliéter poliol o el tipo de alcohol, pero la cantidad del alcohol utilizada por cada 100 partes en peso de la materia prima poliéter poliol es normalmente 50 partes en peso o más, preferentemente 100 partes en peso o más, más preferentemente 130 partes en peso o más, aún más preferentemente 150 partes en peso o más. Por otro lado, el límite superior no está particularmente limitado, pero es normalmente 1.000 partes en peso o menos, preferentemente 800 partes en peso o menos, más preferentemente 600 partes en peso o menos, aún más preferentemente 500 partes en peso o menos, todavía más preferentemente aún 400 partes en peso o menos y lo más preferentemente 300 partes en peso o menos.

Cuando la cantidad de alcohol utilizada en relación con la materia prima poliéter poliol no es menos del valor del límite inferior mencionado, es probable que se pueda asegurar una cantidad de disolución suficiente del poliéter poliol en alcohol y que se pueda evitar que la solución mixta se ponga turbia como consecuencia del poliéter poliol sin disolver en el momento de la separación de capas. Por otro lado, cuando la cantidad de alcohol utilizada en relación con la materia prima poliéter poliol no es más del límite superior mencionado, la cantidad de calor necesaria para recuperar el poliéter poliol disuelto en alcohol por destilación tiende a disminuir.

La cantidad de agua utilizada por cada 100 partes en peso de la materia prima poliéter poliol es normalmente 10 partes en peso o más, preferentemente 20 partes en peso o más, más preferentemente 40 partes en peso o más, aún más preferentemente 50 partes en peso o más. Por otro lado, el límite superior es normalmente 1.000 partes en peso o menos, preferentemente 600 partes en peso o menos, más preferentemente 500 partes en peso o menos, aún más preferentemente 400 partes en peso o menos, todavía más preferentemente aún 300 partes en peso o menos y lo más preferentemente 200 partes en peso o menos.

Cuando la cantidad de agua utilizada en relación con la materia prima poliéter poliol es no menos del valor del límite inferior mencionado, tiende a evitarse el problema de que no tenga lugar la propia separación de capas. Cuando la cantidad de agua utilizada en relación con la materia prima poliéter poliol es no más del límite superior mencionado, tiende a potenciarse el rendimiento del poliéter poliol obtenido.

En este punto, como el número de carbonos del alcohol es más reducido, es probable que se reduzca la cantidad de adición de agua. Por ejemplo, en el caso de utilización de metanol como alcohol, la cantidad de adición de agua es preferentemente reducida en comparación con el caso en que se utiliza etanol. La razón de ello es porque un alcohol que tiene un reducido número de carbonos es hidrófilo y por tanto presenta una alta solubilidad en agua y una baja solubilidad en el poliéter poliol y, en consecuencia, la eficiencia de extracción de alcohol para el lado de la capa acuosa que tiene agua como componente principal es alta. La cantidad de adición de agua afecta a la cantidad del agua descargada y por lo tanto, al utilizar un alcohol que tiene un reducido número de carbonos, es probable que se reduzca el coste para el agua residual.

El método de mezclado de la materia prima poliéter poliol, agua y un alcohol no está particularmente limitado siempre y cuando sea un método conocido, pero existe por ejemplo un método en el que se utiliza un agitador con palas de agitación, un método en el que se utiliza una mezcladora ultrasónica y un método de mezclado de una solución al tiempo que se controlan las condiciones de carga de la materia prima. Es preferente un método en el que se utiliza un agitador con palas de agitación.

El orden del mezclado de la materia prima poliéter poliol, agua y un alcohol no está limitado particularmente, pero se puede añadir agua a una solución mixta de la materia prima poliéter poliol y un alcohol o se puede añadir la materia prima poliéter alcohol a una solución mixta de agua y un alcohol. La materia prima poliéter poliol para su uso en la presente invención se convierte enseguida en un sólido tras el contacto con agua o a una baja temperatura ya que el peso molecular promedio en número es alto y por tanto es preferente añadir agua a la solución mixta de un alcohol un poliéter poliol y agitar la solución.

Entre otros, es preferente un método en el que se añade la materia prima poliéter poliol a un alcohol calentado a entre 20 y 50 °C, se mezclan con agitación para preparar una solución uniforme y se añade además agua, seguido de agitación, de modo que se disuelve uniformemente la materia prima poliéter poliol.

La temperatura de la solución en el momento el mezclado no está limitada en particular, pero teniendo en cuenta la solubilidad de la materia prima poliéter poliol en un alcohol, la temperatura es normalmente 20 °C o más, preferentemente 25 °C o más, más preferentemente 28 °C o más, aún más preferentemente 30 °C o más, todavía más preferentemente aún 31 °C o más. Por otro lado, el límite superior es normalmente 80 °C o menos, preferentemente 70 °C o menos, más preferentemente 60 °C o menos, aún más preferentemente 55 °C o menos. Cuando la temperatura es no menos del valor del límite inferior mencionado, el poliéter poliol tiende a disolverse completamente en un alcohol y mezclarse uniformemente. Cuando la temperatura no es más del valor del límite superior mencionado, se puede conseguir suficientemente un aumento en el peso molecular del poliéter poliol y al mismo tiempo, se puede evitar la evaporación del alcohol desde la solución mixta.

El tiempo de mezclado cuando se produce la solución mixta no está limitado particularmente, pero es normalmente de 0,1 a 10 horas, preferentemente de 0,2 a 5 horas, más preferentemente de 0,3 a 3 horas. Si el tiempo de mezclado es demasiado corto, el poliéter poliol tiende a no disolverse suficientemente en agua y el alcohol, con el resultado del deterioro de las propiedades de separación en la etapa de separación de capas posterior. Por otro lado, si el tiempo de mezclado es demasiado largo, la productividad tiende a disminuir.

<Re: Etapa de separación>

La etapa de separación tal como se utiliza en la presente invención significa una etapa desde el momento en que se detiene el mezclado hasta el momento en el que se completa la retirada de la capa superior o inferior. El método de producir la separación de capas de la solución mixta no está particularmente limitado siempre y cuando sea un método conocido, pero normalmente, se utiliza un método en el que se detiene el mezclado y después se deja la solución en reposo.

La temperatura de la solución mixta en la etapa de separación de la presente invención es normalmente 20 °C o más, preferentemente 25 °C o más, más preferentemente 30 °C o más, aún más preferentemente 31 °C o más, todavía más preferentemente aún 33 °C o más y lo más preferentemente 35 °C o más y el límite superior es normalmente 80 °C o menos, preferentemente 70 °C o menos, más preferentemente 65 °C o menos, aún más preferentemente 60 °C o menos, todavía más preferentemente aún 58 °C o menos y lo más preferentemente menos de 55 °C. Si la temperatura en el momento de la separación de capas es demasiado baja, se suspenden las capas correspondientes, de modo que es difícil distinguir la interfaz entre ambas y se deterioran las propiedades de separación. Por otro lado, si la temperatura en el momento de la separación de capas es demasiado alta, es probable que, dado que no solamente cambia la relación de distribución entre el alcohol y la capa superior/capa inferior, sino que también aumenta la solubilidad del poliéter poliol en el alcohol, el poliéter poliol de bajo peso molecular también se distribuya fácilmente en la capa inferior que tiene una alta abundancia de alcohol. Por consiguiente, si la temperatura en el momento de la separación de capas es demasiado alta, es probable que surja un problema de que el peso molecular promedio en número del poliéter poliol contenido en la capa inferior no aumente suficientemente.

En la presente invención, el tiempo de reposo después de detener el mezclado hasta el inicio de la retira en la etapa de separación es normalmente 5 minutos o más, preferentemente 10 minutos o más, más preferentemente 20 minutos o más, aún más preferentemente 30 minutos o más y por otro lado, el límite superior es normalmente 10 horas o menos, preferentemente 5 horas o menos, más preferentemente 3 horas o menos, aún más preferentemente 2 horas o menos. Si el tiempo de reposo en la etapa de separación es demasiado corto, se asocia con una tendencia a que la distribución del poliéter poliol de bajo peso molecular para la capa superior/capa inferior no tenga lugar de forma adecuada y no se consiga suficientemente un aumento del peso molecular del poliéter poliol recuperado. Por otro lado, si el tiempo de reposo en la etapa de separación es demasiado largo, es probable que tenga lugar una transferencia de masa del poliéter poliol a la capa superior, con el resultado de un deterioro de la productividad.

En la presente invención, no están claros los detalles del mecanismo en el que se obtiene un poliéter poliol que tiene un alto peso molecular promedio en número realizando la etapa de separación mencionada, pero a continuación, se establece una hipótesis.

En la presente invención, se separa una solución mixta de la materia prima poliéter poliol, agua y un alcohol en capa superior/capa inferior y al distribuir el poliéter poliol de bajo peso molecular para el lado de la capa superior, se adquiere un poliéter poliol de alto peso molecular desde la capa inferior. En general, un poliéter poliol que tiene un peso molecular más alto es más hidrófobo y es menos probable que se mezcle con agua, pero se disuelve en el alcohol, y un alcohol que lleva disuelto un poliéter poliol se disuelve en agua a determinada concentración.

Por lo tanto, se cree que un poliéter poliol con un peso molecular promedio en número bajo disuelto en un alcohol se distribuye en la capa superior que tiene un alto porcentaje de contenido en agua y un poliéter poliol con un alto peso molecular promedio en número se distribuye en la capa inferior que tiene un alto porcentaje de contenido en alcohol.

Además, se considera que la temperatura en el momento de separación de capas afecta a la solubilidad del poliéter poliol en alcohol.

En lo que respecta a la materia prima poliéter poliol que tiene un peso molecular promedio en número de 2.500 o más para su uso en la presente invención, aparentemente, si la temperatura en el momento de la separación de capas es baja, la solubilidad del poliéter poliol en alcohol es inadecuada y dado que las correspondientes capas se ponen turbias como consecuencia, la interfaz apenas puede distinguirse.

Se cree que establecer la temperatura para la separación de capas especificada en la presente invención permite una mayor solubilidad del poliéter poliol en alcohol y, a su vez, una mejor transparencia de cada capa y, además, proporciona una distribución apropiada de la relación de alcohol para la capa superior/capa inferior que permite que se pueda obtener un poliéter poliol que tiene un alto peso molecular promedio en número desde la capa inferior.

<Otras etapas>

En la presente invención, tras la etapa de separación, se puede incluir por ejemplo, una etapa de destilación de solución de eliminación por destilación de agua y alcohol desde la capa objetivo y obtención de un poliéter poliol.

La etapa de destilación de solución no está limitada particularmente, siempre y cuando sea un método capaz de separar agua y alcohol, pero para reducir la cantidad de agua en el poliéter poliol, es preferente realizar un calentamiento y eliminar por destilación a presión reducida.

La etapa de destilación de solución se lleva a cabo a una temperatura normalmente de 0 a 200 °C, preferentemente de 20 a 180 °C, aún más preferentemente de 40 a 160 °C, todavía más preferentemente aún de 50 a 150 °C. Si la temperatura excede el límite superior mencionado, es probable que se produzca un deterioro como la coloración del poliéter poliol o la producción de un compuesto de protección terminal si la temperatura está por debajo del límite inferior mencionado, el agua y el alcohol tienden a permanecer en el poliéter poliol sin eliminarse suficientemente.

En la etapa de destilación de la solución, la eficacia de eliminación de alcohol o agua puede potenciarse soplando un gas inerte en la solución que contiene poliéter poliol. Como gas inerte, se utiliza convenientemente nitrógeno o argón y el nitrógeno es más preferente ya que es más económico. Asimismo, al hacer fluir un gas inerte, se puede esperar también un efecto de prevenir la coloración del poliéter poliol en el momento de la eliminación por destilación del disolvente.

El contenido de agua-compuesto de ácido soluble en el poliéter poliol tras la destilación de la solución es normalmente de 0,0001 a 0,1 % en peso, preferentemente de 0,0002 a 0,01 % en peso, más preferentemente de 0,0003 a 0,005 % en peso. Si el contenido de agua-compuesto ácido soluble en el poliéter poliol es demasiado grande, cuando se utiliza el poliéter poliol como materia prima de poliuretano, la velocidad de la reacción de polimerización puede cambiar y esto es una tendencia no deseable.

<Peso molecular promedio en número de poliéter poliol>

En lo que respecta al politetrametileno éter glicol obtenido a través del método de producción de la presente invención, se puede producir un politetrametileno éter glicol que tiene un peso molecular promedio en número más alto en 300 o más, preferentemente en 400 o más, más preferentemente en 500 o más, aún más preferentemente en 600 o más, que el de la materia prima poliéter poliol. En este punto, el peso molecular promedio en número y peso molecular medio ponderado tal como se utiliza en la presente invención son valores medidos a través del método que se ha descrito.

El peso molecular promedio en número del poliéter poliol obtenido a través del método de producción de la presente invención es 3.500 o más, preferentemente 3.600 o más, más preferentemente 3.700 o más, aún más preferentemente 3.800 o más. Por otro lado, el límite superior es normalmente 5.500 o menos, preferentemente 4.600 o menos, más preferentemente 4.500 o menos, aún más preferentemente 4.400 o menos, todavía más preferentemente aún 4.300 o menos. Cuando el peso molecular promedio en número del poliéter poliol está en el intervalo mencionado, el poliuretano o elastómero de poliéster formado con su utilización puede tener unas excelentes propiedades físicas.

<Distribución del peso molecular de poliéter poliol>

A través del método de producción de la presente invención, se puede producir fácilmente un politetrametileno éter glicol en el que la distribución del peso molecular (Pm/Mn) indicada por el peso molecular medio ponderado/peso molecular promedio en número es estrecha.

La distribución del peso molecular del politetrametileno éter glicol obtenido a través del método de producción de la presente invención es más bajo normalmente en 0,2 o más, preferentemente en 0,3 o más, que la distribución del peso molecular de la materia prima poliéter poliol.

La distribución del peso molecular del politetrametileno éter glicol obtenido a través del método de producción de la presente invención es 3,0 o menos, preferentemente 2,9 o menos, más preferentemente 2,8 o menos, aún más preferentemente, 2,7 o menos, todavía más preferentemente aún 2,6 o menos, particularmente preferentemente 2,2 o menos, más particularmente preferentemente 2,15 o menos, aún más particularmente preferentemente 2,10 o menos y lo más preferentemente 2,05 o menos. Por otro lado, el límite inferior de la distribución del peso molecular del politetrametileno éter glicol no está particularmente limitado, pero es normalmente 1,7 o más, preferentemente 1,8 o más, más preferentemente 1,9 o más, aún más preferentemente 2,0 o más. Si la distribución del peso molecular del poliéter poliol obtenido a través del método de producción de la presente invención excede el valor del límite superior mencionado, cuando se utiliza el poliéter poliol como materia prima de poliuretano, tienden a reducirse las propiedades físicas del poliuretano producido. Si la distribución del peso molecular del poliéter poliol es menos del valor del límite inferior mencionado, es probable que el rendimiento del poliéter poliol disminuya

significativamente y se deteriore la productividad.

<Viscosidad de poliéter poliol>

- 5 La presente invención se caracteriza también por poderse producir un poliéter poliol que tiene una baja viscosidad a pesar el alto peso molecular promedio en número. En el método de producción de la presente invención, se consigue un aumento del peso molecular al eliminar el poliéter poliol de bajo peso molecular de la materia prima poliéter poliol, proporcionando el rasgo característico de que la relación de abundancia de la forma de alto peso molecular es inferior que en el poliéter poliol que tiene un peso molecular promedio en número al mismo nivel
10 producido por una reacción de polimerización de apertura de anillo de éter cíclico y la viscosidad es baja.

Por ejemplo, cuando se produce PTMG que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 4.000 por polimerización de apertura de anillo de THF utilizando THF como éter cíclico y ácido fluorosulfúrico como catalizador de la polimerización, la viscosidad (40 °C) es aproximadamente 9.000 MPa·s. Por otro lado, cuando se produce PTMG que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 4.000 a través del método de producción de la presente invención utilizando como materia prima PTMG que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 3.000 producido por polimerización de apertura de anillo de manera similar a la mencionada, la viscosidad (40 °C) del PTMG obtenido es aproximadamente 4.500 MPa·s y la viscosidad es la mitad en comparación con la producido por polimerización de apertura de anillo. Cuando la viscosidad del poliéter poliol es
15 baja, se potencia la manejabilidad en el momento de uso como materia prima de poliuretano o elastómero de poliéster.

[3] Poliuretano

- 25 El politetrametileno éter glicol de la presente invención se hace reaccionar con un compuesto isocianato, un prolongador de cadena, etc., con lo cual se produce un poliuretano.

El poliuretano de la presente invención contiene como unidades constituyentes, un politetrametileno éter glicol que tiene un peso molecular promedio en número de 3.000 a 5.500 y una distribución del peso molecular de 1,7 a 2,2 y
30 un compuesto isocianato.

En la presente invención, a no ser que se indique lo contrario, el poliuretano abarca tanto un poliuretano como poliuretano urea, que tal como se sabe convencionalmente presentan propiedades físicas similares.

- 35 En este punto, la diferencia en las características estructurales entre el poliuretano y el poliuretano urea es que el poliuretano es un polímero en el que la estructura de cadena se forma principalmente a través de un enlace uretano y el poliuretano urea es un polímero en el que se forma la estructura de cadena principalmente mediante un enlace uretano y un enlace urea. La diferencia por lo que respecta a la materia prima es que el poliuretano se produce utilizando un poliol de cadena corta que tiene un número de carbonos de 10 o menos como prolongador de cadena y
40 el poliuretano urea se produce utilizando un compuesto de poliamina como prolongador de cadena.

<Compuesto de isocianato>

- El compuesto de isocianato que se puede utilizar como materia prima de poliuretano no está particularmente limitado pero incluye por ejemplo, un diisocianato aromático como diisocianato de 2,4- o 2,6-tolileno, diisocianato de xilileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), 2,4'-MDI, disocianato de parafenileno, diisocianato de 1,5-naftaleno y diisocianato de tolidina; un diisocianato alifático que tiene un anillo aromático, como diisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametilxilileno; un diisocianato alifático como diisocianato de metileno; diisocianato de propileno y diisocianato de lisina, diisocianato de 2,2,4- o 2,4,4-trimetilhexametileno y diisocianato de 1,6-hexametileno; y un diisocianato alicíclico como diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de metilciclohexano (TDI hidrogenado), 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano (IPDI), diisocianato de 4,4'-díciclohexilmetano e isopropilidendiciclohexil-4,4'-diisocianato. Se puede utilizar uno de ellos en solitario, o utilizar dos o más de ellos en combinación.

- El compuesto de isocianato adecuado difiere dependiendo de la aplicación del poliuretano producido y, por ejemplo, en la aplicación que requiere resistencia a la intemperie, como pueda ser una capa de cuero sintético/artificial o un material de revestimiento, se utilizan preferentemente un diisocianato alifático y/o un diisocianato alicíclico por el menor amarillamiento como consecuencia de la luz. Entre otros, teniendo en cuenta las buenas propiedades físicas y la fácil disponibilidad, se utilizan preferentemente diisocianato de 1,6-hexametileno, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano (IPDI) y diisocianato de 4,4'-díciclohexilmetano. Por otro lado, en las aplicaciones que requieren resistencia, como fibra elástica, es preferente el uso de un diisocianato aromático que tenga una alta fuerza de cohesión y entre otros, teniendo en cuenta las buenas propiedades físicas y la facilidad de disponibilidad, se utilizan preferentemente diisocianato de tolidina (TDI) y diisocianato de difenilmetano (MDI). Por otra parte, el compuesto puede ser un compuesto isocianato en el que se altera el grupo NCO en parte para uretano, urea, biuret, alofanato, carbodiimida, oxazolidona, amida, imida, etc. y puede ser un isómero del mismo.

- 65 En la producción de poliuretano, en el caso de utilizar un compuesto de isocianato, la cantidad del compuesto

utilizada es normalmente de 0,1 a 5 equivalentes, preferentemente de 0,8 a 2 equivalentes, más preferentemente de 0,9 a 1,5 equivalentes, aún más preferentemente de 0,95 a 1,2 equivalentes, todavía más preferentemente aún de 0,98 a 1,1 equivalentes, por equivalente de la cantidad total de un grupo hidroxilo del poliéter poliol y un grupo hidroxilo y/o un grupo amino del prolongador de cadena que se describe más adelante utilizado según se necesite y otros polioles descritos más adelante según se necesite.

Cuando la cantidad del compuesto isocianato utilizada está en el intervalo mencionado, se tiende a obtener fácilmente las propiedades físicas deseables, al mismo tiempo que se evita que un grupo isocianato sin reaccionar cause una reacción desfavorable como pueda ser una reacción de reticulación. Además, cuando la cantidad del compuesto isocianato utilizado está en el intervalo mencionado, el peso molecular del poliuretano y el poliuretano urea se pueden aumentar suficientemente y se tiende a presentar fácilmente el rendimiento deseable.

El compuesto isocianato desaparece en parte por reacción con el agua contenida en el poliéter poliol o materias primas de poliuretano distintas al compuesto isocianato, como pueda ser el prolongador de cadena que se describe más adelante utilizado según sea necesario y se puede utilizar una cantidad para compensar la desaparición a la cantidad deseable del compuesto de isocianato utilizada. Específicamente, se miden el poliéter poliol, un prolongador de cadena, etc., para la cantidad de agua antes de mezclarlos con el compuesto isocianato en el momento de la reacción y se añade una cantidad de un compuesto de isocianato que tiene grupos isocianato que corresponden a dos veces más el número molar del agua para la cantidad de uso predeterminada.

El mecanismo en el que reacciona el grupo isocianato con agua y desaparece es que un grupo isocianato reacciona con una molécula de agua para proporcionar un compuesto amina y el compuesto amina reacciona posteriormente con un grupo isocianato para formar un enlace urea que da como resultado la desaparición de dos grupos isocianato por cada molécula de agua.

Esta pérdida puede causar una escasez del compuesto isocianato requerido, haciendo imposible obtener las propiedades físicas deseables y por tanto es eficaz añadir un compuesto isocianato para compensar la cantidad que corresponde a la cantidad de agua según el método que se ha descrito.

<Prolongador de cadena>

En el momento de producir un poliuretano utilizando el poliéter poliol de la presente invención como materia prima, se puede utilizar un prolongador de cadena junto con el poliéter poliol y el compuesto isocianato que se ha descrito.

El prolongador de cadena se clasifica principalmente en un compuesto que tiene un peso molecular de 500 o menos y que contiene dos o más grupos hidroxilo, un compuesto que contiene dos o más grupos amino y agua. Entre ellos son preferentes para la producción de poliuretano un poliol de cadena corta que tiene un número de carbonos de 10 o menos, específicamente, un compuesto que tiene dos o más grupos hidroxilo y es preferente para la producción de poliuretano urea un compuesto de poliamina, específicamente, un compuesto que tiene dos o más grupos amino.

En el momento de la producción de poliuretano utilizando el poliéter poliol de la presente invención como materia prima, es preferente utilizar teniendo en cuenta las propiedades físicas un compuesto que tiene un peso molecular (peso molecular promedio en número) de 500 o menos en combinación, como prolongador de cadena, ya que se potencia la elasticidad de goma de un elastómero de poliuretano. Por lo tanto, se puede utilizar uno entre estos prolongadores de cadena, en solitario, o se pueden utilizar dos o más de ellos en combinación.

El compuesto que tiene dos o más grupos hidroxilo incluye, por ejemplo, un glicol alifático, como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2-metil-2-propil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-hexil-1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, neopentil glicol, 1,6-hexanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 2-metil-1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol y 1,10-decanodiol; glicol alicíclico como bishidroximetilciclohexano; y un glicol que contiene anillo aromático como xililenglicol y bishidroxietoxibenceno. Entre ellos, son preferentes etilenglicol, dietilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, neopentil glicol y 2-metil-1,3-propanodiol y teniendo en cuenta el excelente equilibrio entre las propiedades físicas del poliuretano obtenido, es preferente 1,4-butanodiol.

El compuesto que tiene dos o más grupos amino incluye por ejemplo una diamina aromática, como 2,4- o 2,6-tolilenediamina, xililenediamina y 4,4'-difenilmetanodiamina; una diamina alifática como etilenediamina, 1,2-propilendiamina, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,3-pentanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 2-butil-2-etil-1,5-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 2,2,4- o 2,4,4-trimetilhexanodiamina, 1,8-octanodiamina, 1,9-nonanodiamina y 1,10-decanodiamina; y una diamina alicíclica como 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (IPDA), 4,4'-díciclohexilmetanodiamina (MDA hidrogenada), isopropilideneciclohexil-4,4'-diamina, 1,4-diaminociclohexano y 1,3-bisaminometilciclohexano. Entre ellas son preferentes, etilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,3-pentanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (IPDA) y 4,4'-díciclohexilmetanodiamina (MDA hidrogenada).

En lo que respecta a estos prolongadores de cadena, el prolongador de cadena derivado de una fuente de biomasa, también puede utilizarse.

Asumiendo que el equivalente obtenido al sustraer equivalente hidroxilo del poliéter poliol del equivalente del compuesto isocianato sea 1, la cantidad del prolongador de cadena utiliza es normalmente 0,1 equivalentes o más, preferentemente 0,5 equivalentes o más, más preferentemente 0,8 equivalentes o más, aún más preferentemente 0,9 equivalentes o más y por otro lado, el límite superior es 5,0 equivalentes o menos, preferentemente 2,0 equivalentes o menos, más preferentemente 1,5 equivalentes o menos.

Ajustar la cantidad de uso del prolongador de cadena para que no sea más del límite superior mencionado está asociado con una tendencia a evitar que el poliuretano obtenido quede demasiado duro, lo cual permite que tenga unas propiedades deseables y que se disuelva fácilmente en un disolvente para facilitar el procesamiento y es menos probable que el prolongador de cadena sin reaccionar permanezca, con el resultado de una estabilización de las propiedades físicas del poliuretano obtenido. Además ajustar la cantidad de uso para que no sea menos del límite inferior mencionado está asociado con una tendencia a que el poliuretano obtenido no sea demasiado blando y que pueda tener una resistencia suficiente y un rendimiento de recuperación de la elasticidad o un rendimiento de retención de la elasticidad y obtienen buenas propiedades a alta temperatura

<Otros aditivos, etc.>

En la presente invención, en el momento de la producción de poliuretano, además del poliéter poliol y el compuesto isocianato, se puede utilizar un terminador de cadena, etc., que tenga un grupo hidrógeno activo, si se desea, para controlar el peso molecular del poliuretano.

Entre los ejemplos de terminador de cadena se incluye un monoalifático que tiene un grupo hidroxilo, como etanol, propanol, butanol y hexanol y una monoamina alifática que tiene un grupo amino, como dietilamina, dibutilamina, n-butilamina, morfolina, monoetanolamina y dietanolamina. Se puede utilizar uno de ellos en solitario o utilizar dos o más de ellos en combinación.

Además, en el momento de la producción del poliuretano, se puede utilizar un agente de reticulación, si se desea, con el fin de potenciar la resistencia al calor o la fuerza del poliuretano obtenido.

El peso molecular promedio en número del politetrametileno éter glicol utilizado para la producción del poliuretano de la presente invención es de 3.000 a 5.500. El límite superior es preferentemente 5.000 o menos, más preferentemente 4.800 o menos, aún más preferentemente 4.600 o menos y lo más preferentemente 4.500 o menos y por otro lado, el límite inferior es preferentemente 3.200 o más, más preferentemente 3.400 o más, aún más preferentemente 3.600 o más y lo más preferentemente 3.800 o más.

Si el peso molecular promedio en número del politetrametileno éter glicol es demasiado alto, no solamente la viscosidad del politetrametileno éter glicol resulta demasiado alta, lo cual hace que sea difícil de manejar, sino que también, dado que disminuye la movilidad molecular como consecuencia de una mayor abundancia de la forma de alto peso molecular, se reduce la reactividad con un compuesto de isocianato para deteriorar la productividad. Cuando el peso molecular del politetrametileno éter glicol se encuentra en el intervalo especificado, se puede obtener un poliuretano que tiene una excelente flexibilidad o recuperación elástica.

El límite inferior de la distribución del peso molecular del politetrametileno éter glicol utilizado para la producción del poliuretano de la presente invención es 1,7 o más, preferentemente 1,8 o más, más preferentemente 1,9 o más, aún más preferentemente 2,0 o más y el límite superior de la distribución del peso molecular es 3,0 o menos, preferentemente 2,9 o menos, más preferentemente 2,8 o menos, aún más preferentemente 2,7 o menos, todavía más preferentemente aún 2,6 o menos. En el caso de la producción de un politetrametileno éter glicol que tiene una distribución del peso molecular no superior al límite inferior mencionado, el ajuste de las condiciones de producción o las condiciones de refinado resulta difícil y por tanto se hace que empeoren la productividad o los costes de producción.

Si la distribución del peso molecular excede el límite superior mencionado, no solo desciende la movilidad molecular debido a una mayor abundancia de la forma de alto peso molecular en el politetrametileno éter glicol para reducir la reactividad con el compuesto isocianato y deteriorar a su vez la productividad, sino que además no se puede producir un poliuretano que tenga una excelente flexibilidad o recuperación elástica, que es el objeto de la presente invención.

Cuando la distribución del peso molecular está en el intervalo mencionado, disminuye la abundancia de una forma de alto peso molecular en el politetrametileno éter glicol para mantener la viscosidad por debajo de un valor determinado, lo cual facilita el manejo en el momento de la carga, etc., y se mantiene la movilidad molecular por encima de cierto nivel para mejorar la reactividad con un compuesto isocianato, de modo que se puede producir un poliuretano que tiene una excelente flexibilidad o recuperación elástica con una alta productividad.

El politetrametileno éter glicol que tiene el peso molecular promedio en número y la distribución del peso molecular en los intervalos especificados, que se utiliza para la producción del poliuretano de la presente invención, puede producirse a través de un método conocido convencional o la técnica que se ha descrito.

En la producción del poliuretano de la presente invención, no está clara la razón por la cual se puede producir un poliuretano que tiene una excelente flexibilidad o recuperación elástica con una alta productividad utilizando como materia prima de poliuretano un politetrametilenglicol que tiene el peso molecular promedio en número y la distribución del peso molecular en los intervalos especificados, pero se puede suponer lo siguiente.

En general, un poliuretano o un poliuretano urea es un copolímero de bloque compuesto de un segmento duro y un segmento blando y, para mejorar la recuperación elástica, se crea preferentemente una separación de fases diferenciadas entre estos segmentos.

Para potenciar la separación de fases entre un segmento duro y un segmento blando, es ventajoso que el politetrametileno éter glicol que constituye el segmento blando tenga un peso molecular más alto. Por consiguiente, cuando se utiliza un politetrametileno éter glicol que tiene un peso molecular promedio en número por encima de cierto nivel, como materia prima de poliuretano, se mejoran las propiedades físicas del poliuretano. Por otro lado, cuando se aumenta el peso molecular del politetrametileno éter glicol, el propio politetrametileno éter glicol tiende a cristalizar. Cuando cristaliza el politetrametileno éter glicol como segmento blando, incluso aunque se mejore la separación de fase, se puede deteriorar la recuperación elástica. Además, se eleva la viscosidad debido a una mayor abundancia de la forma de alto peso molecular, incrementándose el problema de que se reduce la manejabilidad haciendo que empeore la productividad.

Como resultado de muchos estudios, se ha observado que incluso aunque el peso molecular del politetrametileno éter glicol sea alto, cuando la distribución del peso molecular se mantiene por debajo de cierto valor, es posible mejorar la flexibilidad y la recuperación elástica al mismo tiempo que se mantiene la productividad suprimiendo un aumento de la viscosidad. Más específicamente, se considera que es posible reducir una abundancia excesiva de la forma de alto peso molecular manteniendo la distribución del peso molecular por debajo de cierto nivel y dado que se elimina el aumento de la viscosidad del politetrametileno éter glicol o la cristalización del segmento blando, que afecta negativamente a la productividad o las propiedades físicas del poliuretano, se pueden mantener propiedades físicas como la flexibilidad o la recuperación elástica, que se presentan en el caso de utilizar un politetrametileno éter glicol que tiene un alto peso molecular.

La viscosidad del politetrametileno éter glicol utilizado para la producción del poliuretano de la presente invención, tal como se mide a 40 °C con un viscosímetro rotatorio de tipo E es normalmente 15.000 MPa·s o menos, preferentemente 13.000 MPa·s o menos, más preferentemente 11.000 MPa·s o menos. Cuando la viscosidad no es más del límite superior mencionado, se tiende a facilitarse el manejo en el momento de la carga, etc., lo cual conduce a una mejor productividad.

<Método de producción de poliuretano>

Al producir un poliuretano mediante el uso del poliéter polioliol de la presente invención como materia prima, se puede llevar a cabo la producción en ausencia de un disolvente o en coexistencia con un disolvente utilizando un poliéter polioliol y un compuesto de isocianato como materias primas principales para la producción, cada uno de ellos en la cantidad de uso que se ha descrito, a través de todos los métodos de producción empleados experimentalmente l/industrialmente en general. En el momento de la producción de poliuretano, una realización preferente es producir un poliuretano utilizando un poliéter polioliol, un compuesto isocianato y un prolongador de cadena como materias primas.

El método de producción incluye por ejemplo un método donde se hacen reaccionar el poliéter polioliol, el compuesto isocianato y el prolongador de cadena al mismo tiempo (en adelante, se hace referencia a él como "método de una etapa"), un método donde se hacen reaccionar el poliéter polioliol y el compuesto isocianato para preparar un pre-polímero que tiene un grupo isocianato en ambos extremos y se hace reaccionar el pre-polímero con el prolongador de cadena (en adelante se hace referencia a él como "método de dos etapas terminado con isocianato") y un método donde se hacen reaccionar el poliéter polioliol y el compuesto isocianato para preparar un pre-polímero que tiene un grupo hidroxilo en ambos extremos y se hace reaccionar los pre-polímeros con un compuesto isocianato (en adelante se hace referencia a él como "método en dos etapas terminado con grupo hidroxilo").

Entre ellos, el método en dos etapas terminado con isocianato es un método que pasa a través de una etapa en la que se hace reaccionar previamente un poliéter polioliol con 1 equivalente o más de un compuesto de isocianato para preparar un producto intermediario producido en ambos extremos con un isocianato que corresponde al segmento blando de poliuretano. El método en dos etapas es ventajoso ya que una vez preparado el pre-polímero y que se hace reaccionar con el prolongador de cadena, se ajusta fácilmente el peso molecular de la fracción de segmento blando.

Sobre todo, en el caso donde el prolongador de cadena es una diamina, la velocidad de reacción con un grupo isocianato difiere en gran medida del grupo hidroxilo del poliéster polioliol y un grupo amino de la diamina y el poliuretano urea se produce preferentemente por tanto a través de un método en dos etapas.

5 [Propiedades físicas del poliuretano]

El poliuretano de la presente invención puede presentarse o bien en estado de solución o en estado sólido y la existencia del mismo no está limitada.

10 El peso molecular medio ponderado (Pm) del poliuretano de la presente invención, tal como se mide por cromatografía de permeación de gel (CPG) varía dependiendo del uso, pero normalmente es preferentemente de 10.000 a 1.000.000, más preferentemente de 50.000 a 500.000, aún más preferentemente de 100.000 a 400.000, todavía más preferentemente aún de 130.000 a 300.000, por lo que respecta al patrón de poliestireno.

15 La cantidad de segmento duro en el poliuretano de la presente invención no está particularmente limitado, pero es normalmente de 1 a 80 % en peso, preferentemente de 2 a 60 % en peso, más preferentemente de 2 a 40 % en peso, aún más preferentemente de 3 a 20 % en peso. Cuando la cantidad del segmento duro está en el intervalo mencionado, es probable que el poliuretano presente fácilmente suficiente flexibilidad o recuperación elástica y en el caso de utilizar un disolvente, se disuelva fácilmente para facilitar el procesamiento. Asimismo, se tiende a evitar que el poliuretano se ablande demasiado, sea fácil de procesar y tenga suficiente fuerza o rendimiento elástico.

La cantidad de segmento duro, tal como se utiliza en la presente invención, es un valor determinado calculando la masa de la parte de unión entre el isocianato y el prolongador de cadena en relación con la masa total, de acuerdo con la siguiente fórmula basada en P. J. Flory, Journal de American Chemical Society, 58, 1877-1885 (1936).

25

$$\text{Cantidad de segmento duro (\%)} = \frac{[(R-1)(Mdi+Mdc)]}{\{Mp+Rxdi+(R-1) \times Mdc\}} \times 100$$

donde

30

R = número molar de compuesto isocianato/número molar del grupo hidroxilo de polioliol como politetrametileno éter glicol,
Mdi = peso molecular promedio en número de compuesto isocianato,
Mdc = peso molecular promedio en número de prolongador de cadena y
35 Mp = peso molecular promedio en número de polioliol, como politetrametileno éter glicol.

[Molde de poliuretano]

40 El poliuretano en un estado sólido o un estado líquido puede moldearse a través de un método conocido para proporcionar un molde de poliuretano.

En este caso, el método de moldeo y la forma del mismo no están limitados particularmente tampoco, pero el poliuretano se puede moldear en distinta formas tales como hoja, película y fibra a través de un método de moldeo como moldeo por extrusión y moldeo por inyección.

45

Se puede hacer que el poliuretano de la presente invención y una solución de polímero de poliuretano presenten diversas propiedades. Por ejemplo, se utilizan como fibra, una película, un material de revestimiento, un adhesivo, una parte funcional, etc., en una amplia gama de campos tales como prendas de vestir, productos sanitarios, envases, ingeniería civil, construcción, tratamientos médicos, vehículos de motor, electrodomésticos y otras partes industriales, en forma, p.ej., de un material resinoso, de caucho o elastómero termoplástico o en estado, p.ej., sólido o moldeado como espuma en varias formas o un líquido.

50

En particular, desde el punto de vista de aprovechar la flexibilidad o la recuperación elástica, el poliuretano de la presente invención se utiliza preferentemente como una fibra o una película. Entre las aplicaciones específicas del mismo se incluyen una fibra elástica para prendas de vestir, un tratamiento médico, un producto sanitario, un cuero artificial, un cuero sintético, etc.

55

<Película de poliuretano>

60 El espesor de una película en la que se utiliza el poliuretano de la invención varía dependiendo del uso y no está particularmente limitado, pero normalmente es de 1 a 1.000 µm, preferentemente de 10 a 500 µm, más preferentemente de 10 a 100 µm. Cuando el espesor de la película se ajusta para que sea 1.000 µm o menos, se tiende a obtener estabilidad de moldeo. Además, cuando se ajusta el espesor para que sea 1 µm o más, es apenas probable que se forme una burbuja ocluida y la película es resistente al bloqueo y fácil de manejar.

65

Se puede utilizar una película en la que se utiliza el poliuretano de la presente invención preferentemente como

película médica auto-adhesiva, material sanitario, material de envasado, una película decorativa, otros materiales permeables a la humedad, etc. En este punto, la película puede ser una película formada por aplicación del poliuretano sobre un soporte, como pueda ser una tela o una tela no tejida y, en este caso, el espesor puede ser aún menor de 1 µm.

5 El método de producción de una película en la que se usa el poliuretano de la presente invención no está particularmente limitado y se puede utilizar un método conocido convencionalmente. Entre los métodos se incluyen por ejemplo un método de formación de película en húmedo en el que se aplica o se vierte una solución de poliuretano sobre un soporte o material de liberación y se extrae el disolvente u otra sustancia soluble en un baño de coagulación, y un método de formación de película en seco en el que se aplica o se vierte una solución de poliuretano sobre un soporte o un material de liberación y se elimina el disolvente por calentamiento, reducción por presión, etc.

15 Aunque el soporte utilizado en el momento de la formación de película no está limitado particularmente, se utilizan una película de polietileno, una película de polipropileno, vidrio, un metal, un papel o tela revestido con agente deliberación, etc. El método de revestimiento no está limitado particularmente y se puede utilizar cualquier método conocido como revestimiento con cuchilla, revestimiento con rodillos, revestimiento por centrifugado o revestimiento por fotograbado.

20 La temperatura de secado puede establecerse arbitrariamente de acuerdo con el tipo de disolvente, la capacidad de la secadora, etc., y no está limitada particularmente siempre y cuando sea un intervalo de temperatura en el que no se produzca un secado insuficiente o una eliminación abrupta del disolvente, pero la temperatura está comprendida normalmente entre la temperatura ambiente y 300 °C, preferentemente entre 60 y 200 °C.

25 <Fibra de poliuretano >

Las propiedades físicas de una película de poliuretano tienen una muy buena correlación con las de una fibra de poliuretano y las propiedades físicas obtenidas con la prueba de película, etc., suelen presentar la misma tendencia también en la fibra. Una fibra en la que se utiliza el poliuretano de la presente invención es excelente en cuanto a la recuperación de estiramiento, la elasticidad, la resistencia a la hidrólisis, la resistencia a la luz, la resistencia a la oxidación, la resistencia al aceite, la procesabilidad, etc.

Una fibra en la que se utiliza el poliuretano de la presente invención se utiliza preferentemente en aplicaciones como por ejemplo, calcetería, como por ejemplo calcetines y polainas, medias, cubiertas para pañales, pañales desechables, prendas deportivas, ropa interior, géneros de punto, prendas elásticas a la moda, bañadores y leotardos.

40 La excelente permeabilidad a la humedad de la fibra en la que se utiliza el poliuretano de la presente invención se caracteriza por que, cuando se utiliza la fibra para una prenda, dicha prenda es menos sofocante y resulta cómoda de vestir. Además, la característica de tener un coeficiente de fluctuación del esfuerzo o un módulo bajo hace que se caracterice por que al ponerse sobre el cuerpo la prenda, es posible que pase a través de las mangas sin esfuerzo y para los niños o las personas de edad resulta enormemente fácil de poner y quitar.

45 Asimismo, la fibra presenta un buen tacto de ajuste y capacidad de adaptación al movimiento y por lo tanto, se puede utilizar como prenda deportiva y aplicaciones de ropa más a la moda. Por otra parte, gracias a la alta tasa de retención de la elasticidad en una prueba de extensión repetida, la fibra se caracteriza también por la menor probabilidad de que se dañe el rendimiento elástico cuando se utiliza de forma repetida.

50 <Cuero artificial/cuero sintético>

A continuación, se describe con detalle un cuero artificial o sintético, como ejemplo de una de las aplicaciones representativas del poliuretano de la presente invención.

55 Un cuero artificial o sintético tiene, como elementos constituyentes principales, una tela base, una capa adhesiva y una capa de piel. La capa de piel está compuesta de una solución de mezcla de capa de piel obtenida a través del mezclado del poliuretano de la presente invención con otras resinas, un antioxidante, un absorbente ultravioleta, etc., para preparar una solución de poliuretano y el mezclado de la solución con un colorante, un disolvente orgánico, etc. Se puede añadir un inhibidor de hidrólisis, un pigmento, un colorante, un retardante de llama, una carga, un agente de reticulación, etc., si se desea, a la solución de poliuretano.

60 Otras resinas incluyen por ejemplo un poliuretano que no sea el poliuretano de la presente invención, una resina poli(met)acrílica, un copolímero a base de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, un copolímero a base de cloruro de vinilo-propionato de vinilo, una resina a base de polivinil butiral, una resina a base de celulosa, una resina de poliéster, una resina epoxi, una resina fenoxi y una resina poliamida.

65 El agente de reticulación incluye por ejemplo un compuesto de poliisocianato como poliisocianato orgánico, MDI en

bruto, aducto TDI de trimetilol propano e isocianato de trifenilmetano.

La tela base incluye por ejemplo rayón, tela de algodón de pelo largo, tela de punto y una tela de punto de nilón. El adhesivo incluye por ejemplo un poliuretano de dos componentes compuesto de un poliuretano, un compuesto de poliisocianato y un catalizador.

El compuesto de poliisocianato incluye por ejemplo un aducto de TDI de trimetilolpropano. El catalizador incluye por ejemplo un catalizador a base de amina o a base de estaño.

Para producir un cuero sintético utilizando el poliuretano de la presente invención, por ejemplo, primero se mezcla el poliuretano de la presente invención con otras resinas, etc., para preparar una solución de poliuretano y se mezcla después la solución con un colorante, etc., para preparar una solución de mezcla de la capa de piel. A continuación, se aplica esta solución de mezcla sobre el papel de liberación y se seca, se aplica además un adhesivo encima para formar una capa adhesiva, se estratifica una tela de pelo largo, etc., y se seca y después de envejecer a temperatura ambiente durante unos días, se separa el papel de liberación, obteniéndose así un cuero artificial/cuero sintético.

El cuero artificial/cuero sintético producido puede utilizarse como material de interior de automóvil, muebles, prendas de vestir, calzado, bolos, etc.

[4] Elastómero de poliéster

En la presente invención, el elastómero de poliéster consiste en el poliéter poliol como segmento blando y un segmento duro distinto a él. El segmento duro incluye por ejemplo una estructura de poliéster que tiene una unidad de ácido dicarboxílico y una unidad diol como unidades de repetición principales.

En este punto, el poliéter poliol de la presente invención no queda abarcado en una unidad diol.

<Ácido dicarboxílico>

El componente ácido dicarboxílico incluye un ácido dicarboxílico alifático saturado como por ejemplo ácido tereftálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebásico, ácido decnodicarboxílico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido 1,3-diclobutanodicarboxílico, ácido 1,4-diciclohexanodicarboxílico y ácido de dímero o un derivado que forma éster del mismo; entre los ejemplos de ácidos dicarboxílicos alifáticos insaturados se incluyen ácido fumárico, ácido maleico y ácido itacónico, o un derivado que forma éster de los mismos; y entre los ejemplos de ácido dicarboxílico aromático se incluyen ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido 5-(metal alcalino) sulfoisoftálico, ácido 2-6-naftalendicarboxílico y ácido 4,4'-bifenildicarboxílico o un derivado que forma ácido de los mismos. Normalmente, se utiliza un compuesto que tiene un peso molecular de 400 o menos como componente de ácido dicarboxílico y preferentemente se utiliza ácido tereftálico teniendo en cuenta las propiedades físicas y la resistencia al calor del poliéster elastómero obtenido.

<Diol>

El componente diol incluye un glicol alifático, entre cuyos ejemplos se incluyen etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,4-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, polietilenglicol, politrimetilenglicol y politetrametilenglicol, hidroquinona, 4,4'-dihidroxibisfenol, 1,4-bis(β-hidroxietoxi)benceno, bisfenol A, 2,5-naftalenediol y un glicol formado por adición de óxido de etileno al glicol mencionado. Teniendo en cuenta las propiedades físicas del elastómero de poliéster obtenido, se utiliza preferentemente 1,4-butanodiol.

Al utilizar el politetrametileno éter glicol de la presente invención como materia prima, se puede obtener un elastómero de poliéster que tiene alta flexibilidad y baja dureza.

La proporción del poliéter poliol en el elastómero de poliéster es normalmente de 5 a 50 % en masa, preferentemente de 10 a 40 % en masa, más preferentemente de 15 a 35 % en masa. Cuando la cantidad del segmento blando está en el intervalo mencionado, tiende a obtenerse un elastómero de poliéster que tiene una alta flexibilidad, baja dureza y un alto punto de fusión.

<Método de producción de poliéster poliol>

Se describe el método de producción de un elastómero de poliéster a través de un ejemplo. En cuanto a la composición de resina de elastómero de poliéster en la presente invención, se someten un componente ácido dicarboxílico y un componente diol a una reacción de esterificación o una reacción de transesterificación con un polialquilenglicol y después se realiza una reacción de policondensación, con lo cual se puede producir el elastómero de poliéster de la presente invención.

Específicamente, la reacción de policondensación se lleva a cabo normalmente a presión reducida desde

aproximadamente 0,01 a 10 hPa a una temperatura de 220 a 280 °C hasta obtener un poliéster que tiene una viscosidad de limitación predeterminada. Además, la reacción de policondensación se lleva a cabo en presencia de un catalizador y como catalizador, se puede utilizar un compuesto de metal distinto al utilizado convencionalmente en general, como antimonio, germanio, estaño, titanio, zinc, aluminio, magnesio, potasio, calcio, sodio, manganeso y cobalto, un compuesto de ácido sulfónico orgánico como ácido sulfosalicílico y anhídrido o-sulfobenzoico.

Después de alcanzar una viscosidad de límite predeterminado en la reacción de policondensación, se extrae el poliéster en forma en reposo, se enfría y se corta en forma de microplacas.

10 Ejemplos

La presente invención se describe más específicamente a continuación haciendo referencia a Ejemplos, si bien la presente invención no queda limitada con dichos Ejemplos.

15 «Ejemplo de ensayo 1»

Los análisis y las medidas del Ejemplo de ensayo 1 se realizan a través de los siguientes métodos.

<Peso molecular promedio en número y distribución del peso molecular de Poliéter poliol (CPG)>

Se preparó una solución de tetrahidrofurano de politetrametileno éter glicol y a continuación, se midieron los pesos moleculares utilizando un aparato de CPG [nombre de producto: "HLC-8220", fabricado por Tosoh Corp., columna: TskgelSuper HZM-N (cuatro columnas)] y se definió el valor (Pm/Mn) obtenido dividiendo el peso molecular medio ponderado (Pm) por el peso molecular promedio en número (Mn) como a la distribución del peso molecular de politetrametileno éter glicol. Para la calibración de GPC, se utilizó un kit de calibración POLITETRAHIDROFURANO de POLYMER LABORATORIES, RU.

<Viscosidad de poliéter poliol>

Se definió el valor obtenido midiendo 0,4 ml de politetrametileno éter glicol por medio de un viscosímetro rotatorio de tipo E (VISCOMETER TV-22L, fabricado por Toki Sangyo Co., Ltd., rotor: 3° R14) ajustado a 40 °C como la viscosidad de politetrametileno éter glicol.

<Cantidad de segmento duro de Poliuretano>

La cantidad del segmento duro del poliuretano obtenido se determinó calculando la masa de la parte de unión entre el isocianato y el prolongador de cadena, en relación con la masa total, de acuerdo con la siguiente fórmula basada en P. J. Flory, Journal of American Chemical Society, 58, 1877-1885 (1936).

$$\text{Cantidad de segmento duro (\%)} = \frac{[(R-1)(Mdi+Mdc)]}{[Mp+RxMdi+(R-1)Mdc]} \times 100$$

donde

R = Número molar de compuestos de isocianato/número molar de grupo hidroxilo, como por ejemplo politetrametileno éter glicol,
Mdi = peso molecular promedio en número de compuesto isocianato,
Mdc = peso molecular promedio en número de prolongador de cadena, y
Mp = peso molecular promedio en número de poliol como por ejemplo politetrametileno éter glicol.

<Peso molecular de poliuretano>

En cuanto al peso molecular del poliuretano, se preparó una solución de N,N-dimetilacetamida para dar una concentración de poliuretano de 0,14 % en masa y se midió el peso molecular medio ponderado (Pm) y la distribución del peso molecular (Pm/Mn), por lo que respecta al patrón poliestireno, utilizando un aparato de CPG [fabricado por Tosoh Corporation, nombre de producto: "HLC-8220" (columna: TskgelGMH-XL, dos columnas), se utilizó como eluyente una solución preparada disolviendo 2,6 g de bromuro de litio en 1 l de dimetilacetamida.

<Propiedades de tracción>

Se aplicó la solución de poliuretano producida sobre una placa de vidrio por medio de un aplicador de 500-µm y se secó a 60 °C durante 15 horas. Se cortó la película de poliuretano obtenida en una tira que tenía un ancho de 10 mm, una longitud de 100 m y un espesor de 50 a 100 µm y se midió en cuanto a la resistencia a la rotura por tracción, la elongación a la rotura por tracción y módulo en elongación de 100 % y 300 % utilizando un aparato de pruebas de tracción (Tensilon UTM-III-100, fabricado por Orientec, Co. Ltd.) en condiciones de una distancia entre mandriles de 50 mm, una velocidad de tracción de 500 mm/min y una temperatura de 23 °C (humedad relativa;

55 %). Se realizó cada una de las mediciones en 5 a 10 puntos por cada muestra y se empleó el valor promedio de ellas. El módulo en 100 % y 300 % inferior indica una mayor flexibilidad y una mayor resistencia a la rotura o elongación a la rotura indica una mayor durabilidad para el estiramiento.

5 <Tasa de retención de elasticidad y esfuerzo residual>

10 Se aplicó la solución de poliuretano producida sobre una placa de vidrio por medio de un aplicador de 500- μ m y se secó a 60 °C durante 15 horas y se cortó la película de poliuretano obtenida en una tira que tenía un ancho de 10 mm, una longitud de 100 mm y un espesor de 50 a 100 μ m. Se estiró la tira a 300 % en condiciones de una temperatura de 23 °C (humedad relativa: 55 %), una distancia entre mandriles de 50 mm y una velocidad de tracción de 500 mm/min y se contrajo posteriormente a la longitud original a una velocidad de 500 mm/min y se repitió esta operación dos veces.

15 Asumiendo que la tensión hasta la elongación de 150 % en el primer estiramiento es H1 y que la tensión hasta una elongación de 150 % en el segundo estiramiento es H2, se determinó H2/H1. A medida que el valor numérico de H2/H1 está más próximo a 1, más excelente es la tasa de retención de elasticidad.

20 Asimismo, el grado de elongación en un punto donde la tensión en el segundo estiramiento se eleva se define como el esfuerzo residual. A medida que el esfuerzo residual está más próximo a 0, más excelente es la recuperación elástica.

<Producción de politetrametileno éter glicol 1 (PTMG-1)>

25 Se preparó una solución de metanol de PTMG añadiendo 500 g de metanol a 250 g de "PTMG#3000", nombre comercial, producido por Mitsubishi Chemical Corporation (peso molecular promedio en número: 2,683, Pm/Mn: 2,60, viscosidad: 3,380 MPa·s). Se añadió la solución de metanol de PTMG a un vaso (un matraz separable de 1.000 ml con camisa) y después de añadir agua desalada (250 g) se mezcló la solución por agitación a una temperatura de la camisa de 50 °C durante 1 hora.

30 Se dejó en reposo la solución durante 1 hora al mismo tiempo que se mantenía la temperatura de la camisa a 50 °C. Después de dejar en reposo la solución se separó en dos capas entre la capa superior y la capa inferior y se retiró la capa inferior ligeramente turbia en un vaso de vidrio de 500 ml. Se dispuso el vaso en un baño de aceite y se sometió a burbujeo con gas nitrógeno para eliminar el metanol y agua por destilación durante 1 hora en condiciones de presión normal y una temperatura del baño de 100 °C.

35 A continuación, se eliminó por destilación el disolvente restante reduciendo la presión a 10 mmHg al mismo tiempo que se mantenía la temperatura del baño a 100 °C y se obtuvieron así 208 g (rendimiento: 83.2%) de politetrametileno éter glicol 1. Se sometió el PTMG a análisis de CPG y se calcularon el peso molecular promedio en número y la distribución del peso molecular como resultado de lo cual el peso molecular promedio en número y Pm/Mn fueron 3,697 y 2,00, respectivamente. La viscosidad según se midió con un viscosímetro rotatorio de tipo E ajustado a 40 °C fue 3,870 MPa·s.

<Producción de politetrametileno éter glicol 2 (PTMG-2)>

45 Se preparó una solución en metanol de PTMG añadiendo 625 g de metanol a 250 g de "PTMG#3000", marca comercial, producido por Mitsubishi Chemical Corporation (peso molecular promedio en número: 2,683, Pm/Mn: 2,60, viscosidad: 3,380 MPa·s). Se añadió la solución en metanol de PTMG a un vaso (un matraz separable de 1.000 ml con camisa) y después de añadir agua desalada (250 g) se mezcló la solución por agitación a una temperatura de la camisa de 50 °C durante una hora.

50 A continuación, se dejó en reposo la solución durante una hora al mismo tiempo que se mantenía la temperatura de la camisa a 50 °C. Después de dejar reposar la solución mixta, se separó en dos capas entre la capa superior y la capa inferior y se retiró la capa inferior ligeramente turbia a un vaso de vidrio de 500 ml. Se dispuso el vaso en un baño de aceite y se sometió a burbujeo con nitrógeno para eliminar el metanol y agua por destilación durante una hora en condiciones de presión normal y una temperatura del baño de 100 °C.

60 A continuación, se eliminó por destilación el disolvente restante reduciendo la presión a 10 mmHg al mismo tiempo que se mantenía la temperatura a 100 °C y se obtuvo así politetrametileno éter glicol 2. Se sometió el PTMG obtenido a análisis CPG y se calcularon el peso molecular promedio en número y la distribución del peso molecular como resultado, el peso molecular promedio en número y Pm/Mn fueron 4,051 y 1,90, respectivamente.

<Producción de politetrametileno éter glicol 3 (PTMG-3)>

65 Se añadió a un reactor de polimerización (un matraz separable de 500 ml con una camisa) 600 g de THF, se añadieron además 14,4 g de ácido fluorosulfúrico a un catalizador de reacción de polimerización de apertura de anillo y se calentó a 45 °C durante 5 horas para llevar a cabo la reacción de polimerización de apertura de anillo.

Una vez completada la reacción de polimerización de apertura de anillo, se dispuso la solución de reacción de polimerización en un tanque de hidrólisis hecho de Hastelloy en el que se habían cargado 630 g de agua desalada y se permitió que prosiguiera la hidrólisis a 90 °C durante 2 horas. Se neutralizó la fase oleosa que quedaba añadiendo 6 g de cal hidratada y 18 g de agua desalada.

Para separar el THF sin reaccionar de la solución de reacción, se realizó una destilación simple durante 20 minutos en condiciones de presión normal y una temperatura de 140 °C. A continuación, se añadieron 480 g de tolueno a la solución de reacción que quedaba y se realizó la destilación simple durante 20 minutos en condiciones de presión normal y una temperatura de 150 °C para llevar a efecto la deshidratación.

A continuación, se añadieron 5,6 g de tierra de diatomeas (nombre de producto: Radiolite, producido por Showa Chemical Industry Co., Ltd.) como ayuda de filtro a la solución de reacción anterior y se llevó a cabo filtración a presión a una presión de filtración de 0,2 MPa mediante un dispositivo de filtración de presión hecho de SUS (utilizando un filtro de membrana hecha de PTFE que tenía un tamaño de apertura de 0,5 µm).

Se llevó a cabo la destilación simple del filtrado transparente obtenido finalmente durante una hora en condiciones de una presión de 3 mmHg y una temperatura de 140 °C para eliminar el tolueno y obtener 312,5 g (rendimiento: 52,1%) de politetrametileno éter glicol 3. Se sometió el PTMG obtenido a análisis CPG y se calcularon el peso molecular promedio en número y la distribución del peso molecular como resultado, el peso molecular promedio en número y Pm/Mn fueron 3,777 y 2,58, respectivamente. La viscosidad tal como se midió con un viscosímetro rotatorio de tipo E ajustado a 40 °C fue 9,100 MPa·s.

<Producción de politetrametileno éter glicol 4 (PTMG4)>

Se preparó una solución de PTMG en metanol añadiendo 500 g de metanol a 250 g de "PTMG#2000", nombre comercial, producido por Mitsubishi Chemical Corporation (peso molecular promedio en número: 1,958, Pm/Mn: 2,20, viscosidad: 1,430 MPa·s). Se añadió la solución de PTMG en metanol a un vaso (matraz separable de 1.000 ml con una camisa) y después de añadir agua desalada (250 g), se mezcló la solución por agitación a una temperatura de la camisa de 50 °C durante una hora.

A continuación, se dejó en reposo la solución durante una hora al mismo tiempo que se mantenía la temperatura de la camisa a 50 °C. Después de dejar reposar la solución mixta, se separó en dos capas entre la capa superior y la capa inferior y se retiró la capa inferior ligeramente turbia a un vaso de vidrio de 500 ml. Se dispuso el vaso en un baño de aceite y se sometió a burbujeo con nitrógeno para eliminar el metanol y agua por destilación durante una hora en condiciones de presión normal y una temperatura del baño de 100 °C.

A continuación, se eliminó por destilación el disolvente restante reduciendo la presión a 10 mmHg al mismo tiempo que se mantenía la temperatura a 100 °C y se obtuvo de este modo politetrametileno éter glicol 4. Se sometió el PTMG obtenido a análisis CPG y se calcularon el peso molecular promedio en número y la distribución del peso molecular y como resultado, el peso molecular promedio en número y Pm/Mn fueron 2,833 y 1,90, respectivamente.

<Producción de politetrametileno éter glicol 5 (PTMG5)>

Se utilizó "PTMG#3000", nombre comercial, producido por Mitsubishi Chemical Corporation (peso molecular promedio en número: 2,683, Pm/Mn: 2,60, viscosidad: 3.380 MPa·s) como politetrametileno éter glicol 5.

[Tabla 1]

Tabla1

Artículo de análisis	PTMG-1	PTMG-2	PTMG-3	PTMG-4	PTMG-5
Mn (CPG)	3697	4051	3777	2833	2683
Pm/Mn	2,00	1,90	2,58	1,90	2,60
Viscosidad (mPa·s/40 °C)	3870	-	9100	-	3380

[Ejemplo 1-1]

<Polimerización de poliuretano Urea>

Se añadieron a un matraz separable (volumen: 1 l) 100,2 g de politetrametileno éter glicol 1 antes producido y previamente calentado a 45 °C y 12,42 g de 4,4'-difenilmetano diisocianato (en adelante, se hace referencia simplemente como "MDI") previamente calentado a 45 °C de modo que la relación equivalente de reacción del grupo isocianato /grupo hidroxilo (en adelante se hace referencia simplemente como la "relación NCO/OH") resulta 1,80.

El matraz se dispuso en un baño de aceite a 45 °C y este momento se toma como el punto de partida de la reacción (tiempo de reacción. 0 h). Con agitación con una pala de agitación de tipo ancla en una atmósfera de nitrógeno, se

elevó la temperatura del baño de aceite a 75 °C a lo largo de 1 hora y se llevó a cabo la reacción a 75 °C al mismo tiempo que se confirmaba el progreso de la reacción de uretanación.

Se confirmó la tasa de reacción de NCO haciendo reaccionar el grupo NCO restante con una cantidad en exceso de dibutilamina y se retro-tituló la dibutilamina restante con ácido clorhídrico y se confirmó que la tasa de reacción al cabo de 6,5 horas era 95,0 %. A continuación, se separó el baño de aceite y se añadieron 142,56 g de N,N-dimetilacetamida (en adelante se hace referencia simplemente como "DMAc", producido por Kanto Chemical Co., Inc.) al matraz para dar una concentración de polímero de 40 % en masa y se disolvió por agitación a temperatura ambiente para preparar una solución de polímero de poliuretano.

A continuación, se enfriaron 223,1 g de la solución del prepolímero de poliuretano anterior y se mantuvieron a 10 °C y por otro lado, como prolongador de cadena, se disolvieron 0,86 g de etilendiamina (en adelante, se hace referencia simplemente como "EDA") y 0,31 g de dietilamina (en adelante, se hace referencia simplemente como "DEA") en 111,7 g de DMAc. Se añadió a esta solución de DMAc la solución de pre-polímero de poliuretano y se mantuvo a 10 °C con agitación a una alta velocidad. Tras la adición, al mismo tiempo que se mantenía la agitación, se añadió además una solución mixta de 0,11 g de DEA y 116,64 g de DMAc para realizar una reacción de protección terminal y obtener así una solución de poliuretano urea/DMAc que tenía una concentración de polímero de 20 % en masa.

En el poliuretano obtenido, el peso molecular medio ponderado fue 187.000, la distribución del peso molecular fue 2,42 y la cantidad del segmento duro fue 5,6 % en peso.

[Ejemplo 1-2]

Se obtuvo una solución en DMAc de poliuretano urea que tenía una concentración de 20 % en masa realizando la misma operación que en el Ejemplo 1-1 a excepción de que se utilizó el politetrametileno éter glicol 2 antes producido y cambiando la cantidad de carga tal como se muestra en la Tabla 2 y se llevó a cabo la polimerización de prepolímero para obtener un poliuretano.

En el poliuretano obtenido el peso molecular medio ponderado fue 198.000, la distribución del peso molecular fue 2,47 y la cantidad de segmento duro fue 5,5 % en peso.

[Ejemplo comparativo 1-1]

Se obtuvo una solución en DMAc de poliuretano urea que tenía una concentración de polímero de 20 % en masa realizando la misma operación que en el Ejemplo 1-1 a excepción de que se utilizó Politetrametileno éter glicol 3 antes producido y cambiando la cantidad de carga tal como se muestra en la Tabla 2. El tiempo para completar la reacción de la polimerización del prepolímero fue 5,5 horas y la tasa de reacción de NCO fue 96,5%.

En el poliuretano obtenido, el peso molecular medio ponderado fue 168.000, la distribución del peso molecular fue 2,26 y la cantidad de segmento duro fue 5,3 % en peso.

[Ejemplo comparativo 1-2]

Se obtuvo una solución en DMAc de poliuretano urea que tenía una concentración de polímero de 20 % en masa realizando la misma operación que en el Ejemplo 1-1 a excepción de que se utilizó politetrametileno éter glicol 4 antes producido y cambiando la cantidad de carga tal como se muestra en la Tabla 2 y se llevó a cabo la polimerización de prepolímero para obtener un poliuretano.

En el poliuretano obtenido, el peso molecular medio ponderado fue 192.000, la distribución del peso molecular fue 2,50 y la cantidad de segmento duro fue 7,5 % en peso.

[Ejemplo de referencia 1-1]

Se obtuvo una solución en DMAc de poliuretano urea que tenía una concentración de polímero de 20 % en masa realizando la misma operación que en el Ejemplo 1-1 a excepción de que se utilizó politetrametileno éter glicol 5 y cambiando la cantidad de carga tal como se muestra en la Tabla 2. El tiempo para completar la reacción de la polimerización del prepolímero fue 5,0 horas y la tasa de reacción de NCO fue 96,8%.

En el poliuretano obtenido, el peso molecular medio ponderado fue 155.000, la distribución del peso molecular fue 2,24 y la cantidad de segmento duro fue 7,0 % en peso.

Las condiciones de carga de la materia prima en el momento de la producción del poliuretano se muestran en la Tabla 2 a continuación y el peso molecular promedio en número, distribución del peso molecular y la cantidad de segmento duro en el poliuretano obtenido se muestran en la Tabla 3.

[Tabla 2]

Tabla 2

(unidad: g)						
Etapa	Materia prima	Ejemplo 1-1	Ejemplo 1-2	Ejemplo Comparativo 1-1	Ejemplo Comparativo 1-2	Ejemplo de Referencia 1-1
Reacción de formación de prepolímero	PTMG-1	100,2	-	-	-	-
	PTMG-2	-	100,1	-	-	-
	PTMG-3	-	-	100,1	-	-
	PTMG-4	-	-	-	100	-
	PTMG-5	-	-	-	-	100,5
	MDI	12,4	11,4	11,9	16,0	16,0
Preparación de solución de prepolímero de poliuretano	prepolímero de poliuretano	95,3	97,8	88,9	104,5	107,2
	DMAc	142,6	146,7	133,6	156,8	159,6
Reacción de extensión de cadena	solución de prepolímero	223,1	241,0	214,2	254,7	251,1
	EDA	0,86	0,86	0,85	1,23	1,03
	DEA	0,31	0,36	0,26	0,44	0,39
	DMAc	111,7	111,9	104,6	162,7	137,0
Reacción de protección terminal	DEA	0,11	0,18	0,13	0,16	0,14
	DMAc	116,6	135,3	114,0	99,9	122,3

[Tabla 3]

5

Tabla 3

	Ejemplo 1-1	Ejemplo 1-2	Ejemplo Comparativo 1-1	Ejemplo Comparativo 1-2	Ejemplo de referencia 1-1
Cantidad de segmento duro (%) en peso	5,6	5,5	5,3	7,5	7,0
Pm (GPC)	187000	198000	168000	192000	155000
Pm/Mn	2,42	2,47	2,26	2,5	2,24

[Evaluación de los resultados de las propiedades físicas de la película de poliuretano urea]

10 Se conformó una solución en DMCA del poliuretano urea obtenida en una película y se midió en cuenta a las propiedades físicas. En la Tabla 4 se muestran los resultados

[Tabla 4]

Tabla 4

		Ejemplo 1-1	Ejemplo 1-2	Ejemplo Comparativo 1-1	Ejemplo Comparativo 1-2	Ejemplo de referencia 1-1
Prueba de tracción	Módulo a la elongación de 100% (MPa)	2,0	1,9	2,5	2,7	2,8
	Módulo a la elongación de 300% (MPa)	5,4	4,7	5,8	6,7	7,8
	Resistencia a la rotura (MPa)	60	53	60	50	73
	Elongación a la rotura (%)	853	840	860	807	757
Prueba de recuperación elástica	H2/H1	0,73	0,77	0,73	0,63	0,66
	Esfuerzo residual (%)	5	7	9	11	11

15

Tal como se puede deducir de la 4, en los poliuretanos de Ejemplos 1-1 y 1-2, la resistencia a la rotura y la elongación a la rotura son suficientemente altos en comparación con los Ejemplos comparativos 1-1 y 1-2 y el

Ejemplo de referencia 1-1, el módulo hasta 100 % de elongación es bajo, lo cual revela una alta flexibilidad. También se puede observar que en el poliuretano del Ejemplo 1-1 el valor de H2/H1 es próximo a 1, lo cual revela una alta tasa de retención de la elasticidad y dado que el valor del esfuerzo residual es bajo, la recuperación elástica es excelente en particular.

5 «Ejemplo de ensayo 2»

Las mediciones y las evaluaciones del Ejemplo de ensayo 2 se llevan a cabo con los siguientes métodos.

10 <Método para medir el peso molecular promedio en número y el peso molecular medio ponderado>

Se midió el peso molecular según el mismo método que el Ejemplo de ensayo 1.

15 <Propiedades de separación>

Las propiedades de separación en la etapa de separación fueron confirmadas observando la interfaz entre la capa superior y la capa inferior. Se juzgó que la propiedad de separación era buena o no de acuerdo con los siguientes criterios:

20 A: La interfaz entre la capa superior y la inferior se confirma de forma diferenciada.
C: Toda la solución mixta es turbia y la interfaz entre la capa superior y la capa inferior no se puede distinguir.

<Rendimiento>

25 Se calculó el rendimiento de acuerdo con la siguiente fórmula:

Rendimiento (%) = (peso del poliéter polioliol obtenido por eliminación por destilación del disolvente desde la capa inferior/peso de la materia prima poliéter polioliol) x 100

30 <Ejemplo 2-1>

Se preparó una solución en metanol de PTMG añadiendo 500 g de metanol a 250 g de PTMG (nombre comercial: "PTMG#3000", producido por Mitsubishi Chemical Corporation, peso molecular promedio en número: 2,750, Pm/Mn: 2,44). Se añadió la solución de PTMG en metanol a un vaso (un matraz separable de 1.000 ml con una camisa) y después de añadir agua desalada (250 g), se mezcló la solución por agitación a una temperatura de la camisa de 40 °C durante una hora.

40 A continuación, se dejó en reposo la solución durante una hora al mismo tiempo que se mantenía la temperatura de la camisa a 40 °C. Después de dejar reposar la solución mixta, se separó en dos capas entre la capa superior y la capa inferior y se retiró la capa inferior ligeramente turbia a un vaso de vidrio de 500 ml. Se dispuso el vaso en un baño de aceite y se sometió a burbujeo con nitrógeno para eliminar el metanol y agua por destilación durante 1 hora en condiciones de presión normal y una temperatura del baño de 100 °C.

45 A continuación, se eliminó por destilación el disolvente restante reduciendo la presión a 10 mmHg al mismo tiempo que se mantenía la temperatura a 100 °C y se obtuvieron así 194,8 g (rendimiento: 77,9%) de PTMG. Se sometió el PTMG obtenido a análisis CPG y se calcularon el peso molecular promedio en número y la distribución del peso molecular como resultado, el peso molecular promedio en número y Pm/Mn fueron 3.640 (aumento en 890 en relación con la materia prima poliéter polioliol) y 2,04 (disminución en 0,40 en relación con la materia prima poliéter polioliol), respectivamente.

50 <Ejemplo 2-2>

Se produjo un poliéter polioliol según el mismo método que en Ejemplo 2-1 excepto que se cambió la temperatura de la camisa durante la agitación así como en el momento de la separación de capas a 50 °C. Después de dejar reposar la solución mixta, se separó en dos capas entre la capa superior y la capa inferior y la capa inferior fue ligeramente turbia. El rendimiento fue 83,2% y en el PTMG obtenido, el peso molecular promedio en número y Pm/Mn fueron 3.700 (aumento en 950 en relación con la materia prima poliéter polioliol) y 2,00 (disminución en 0,44 en relación con la materia prima poliéter polioliol), respectivamente.

60 <Ejemplo 2-3>

Se produjo un poliéter polioliol según el mismo método que en el Ejemplo 2-1 excepto que se cambió la temperatura de la camisa durante la agitación así como en el momento de la separación de capas a 60 °C. Después de dejar reposar la solución mixta, se separó en dos capas entre la capa superior y la capa inferior y la capa inferior fue ligeramente turbia. El rendimiento fue 80,4% y en el PTMG obtenido, el peso molecular promedio en número y Pm/Mn fueron 3.440 (aumento en 690 en relación con la materia prima poliéter polioliol) y 2,11 (disminución en 0,33 en

relación con la materia prima poliéter poliol), respectivamente.

<Ejemplo 2-4>

- 5 Se produjo un poliéter poliol según el mismo método que en el Ejemplo 2-2 a excepción de que se añadió 0,0309 g de una solución acuosa al 85 % de ácido fosfórico. En comparación con los Ejemplos 2-1 a 2-3 en los que no se añadió ácido inorgánico, se mejoró la transparencia de cada capa y la interfaz entre la capa superior y la capa inferior fue fácilmente reconocible. El rendimiento fue 82,0% y en el PTMG obtenido, el peso molecular promedio en número y Pm/Mn fueron 3.930 (aumento en 1.180 en relación con la materia prima poliéter poliol) y 1,90
10 (disminución en 0,54 en relación con la materia prima poliéter poliol), respectivamente.

<Ejemplo 2-5>

- 15 Se produjo un poliéter poliol según el mismo método que en el Ejemplo 2-2 a excepción de que se añadió 0,0365 g de ácido sulfúrico concentrado. En comparación con los Ejemplos 2-1 a 2-3 en los que no se añadió un ácido inorgánico, se mejoró la transparencia de cada capa y se pudo reconocer fácilmente la interfaz entre la capa superior y la capa inferior. El rendimiento fue 82,0% y en el PTMG obtenido, el peso molecular promedio en número y Pm/Mn fueron 4.050 (aumento en 1.300 en relación con la materia prima poliéter poliol) y 1,89 (disminución en 0,55 en relación con la materia prima poliéter poliol), respectivamente.
20

<Ejemplo comparativo 2-1>

- 25 Se produjo un poliéter poliol según el mismo método que en el Ejemplo 2-1 excepto que se cambió la temperatura de la camisa durante la agitación así como en el momento de la separación de capas a 20 °C. Toda la solución de evaluación fue turbia y no se pudo distinguir la interfaz entre la capa superior y la capa inferior. El rendimiento fue 68,4% y en el PTMG obtenido, el peso molecular promedio en número y Pm/Mn fueron 4.090 (aumento en 1.340 en relación con la materia prima poliéter poliol) y 1,87 (disminución en 0,57 en relación con la materia prima poliéter poliol), respectivamente.

- 30 [Tabla 5]

Tabla 5

	Composición de la solución de reacción (partes en peso)				Temperatura de la solución en separación aceite-agua (°C)	Resultados de evaluación			Peso molecular promedio en número	Distribución del peso molecular
	PTMG	Metanol	Agua	Otros componentes Tipo		Propiedad de separación	Transparencia de la capa inferior	Rendimiento (%)		
Ejemplo Comparativo 2-1	100	200	100	-	-	C	turbio	68	4090	1,9
Ejemplo 2-1	100	200	100	-	-	A	ligeramente turbio	78	3640	2,0
Ejemplo 2-2	100	200	100	-	-	A	ligeramente turbio	83	3700	2,0
Ejemplo 2-3	100	200	100	-	-	A	ligeramente turbio	80	3440	2,1
Ejemplo 2-4	100	200	100	85 % en peso ácido fosfónico	0,0124	A	transparente	82	3930	1,9
Ejemplo 2-5	100	200	100	ácido sulfúrico concentrado	0,0146	A	transparente	82	4050	1,9

Se puede deducir de los resultados de los Ejemplos 2-1 a 2-3 en la Tabla 5 que cuando la temperatura de la solución mixta en el momento de la separación de capas está en el intervalo especificado según la presente invención, se mejora la propiedad de separación y el rendimiento del PTMG obtenido es muy alto. Además, los resultados demostraron el efecto de que cuando se añade además un ácido inorgánico como ácido fosfórico o ácido fosfórico concentrado en la etapa de mezclado, se mejora la transparencia de cada una de las capas en el momento de la separación de capas y se aumenta el peso molecular promedio en número del PTMG obtenido.

Por tanto, se reveló que según el método de producción de la presente invención, se puede producir un poliéter poliol que tiene un peso molecular más alto con una alta productividad, en comparación con los métodos conocidos convencionalmente.

«Ejemplo de ensayo 3»

Las mediciones y la evaluación en el ejemplo de ensayo 3 son las mismas que las del Ejemplo de ensayo 2.

<Ejemplo 3-1>

Se preparó una solución de PTMG en metanol añadiendo 500 g de metanol a 250 g de PTMG (nombre comercial: "PTMG#3000", producido por Mitsubishi Chemical Corporation, peso molecular promedio en número: 2.750, Pm/Mn: 2,44). Se añadió la solución de PTMG en metanol a un vaso (un matraz separable de 1.000 ml con una camisa). A continuación, se añadieron 250 g de agua desalada a la que se habían añadido 0,0309 g de una solución acuosa al 85 % en peso de ácido fosfórico al vaso y se mezcló la solución por agitación a una temperatura de la camisa de 50 °C durante una hora.

A continuación, se dejó en reposo la solución durante 1 hora al mismo tiempo que se mantenía la temperatura de la camisa a 50 °C. Después de dejar reposar la solución mixta, se separó en dos capas entre la capa superior y la capa inferior y tanto la capa superior como la capa inferior fueron altamente transparentes, lo cual facilitó reconocer la interfaz.

Se retiró la capa inferior (capa oleosa) en un vaso de vidrio de 500 ml desde la solución tras la separación de capas. Se dispuso el vaso en un baño de aceite y se sometió a burbujeo con nitrógeno para eliminar el metanol y agua por destilación durante 1 hora en condiciones de presión normal y una temperatura del baño de 100 °C.

A continuación, se eliminó por destilación el disolvente restante reduciendo la presión a 10 mmHg al mismo tiempo que se mantenía la temperatura a 100 °C y obteniéndose así PTMG en un rendimiento de 82,0%. Se sometió el PTMG obtenido a análisis CPG y se calcularon el peso molecular promedio en número y la distribución del peso molecular como resultado, el peso molecular promedio en número y Pm/Mn fueron 3,930 (aumento en 1,180 en relación con la materia prima poliéter poliol) y 1,90 (disminución en 0,54 en relación con la materia prima poliéter poliol), respectivamente.

<Ejemplo 3-2>

Se produjo un poliéter poliol según el mismo método que en el Ejemplo 3-1 a excepción de que se añadió 0,0031 g de una solución acuosa al 85 % en peso de ácido fosfórico. Después de dejar reposar la solución mixta, se separó en dos capas entre la capa superior y la capa inferior y tanto la capa superior como la capa inferior fueron transparentes. El rendimiento fue 81,0 % y en el PTMG obtenido, el peso molecular promedio en número y Pm/Mn fueron 4.010 (aumento en 1,260 en relación con la materia prima poliéter poliol) y 1,89 (disminución en 0,55 en relación con la materia prima poliéter poliol), respectivamente.

<Ejemplo 3-3>

Se produjo un poliéter poliol según el mismo método que en el Ejemplo 3-1 a excepción de que se añadió 0,0365 g de ácido sulfúrico concentrado en lugar de una solución acuosa al 85 % en peso de ácido fosfórico. Después de dejar reposar la solución mixta, se separó en dos capas entre la capa superior y la capa inferior y tanto la capa superior como la capa inferior fueron transparentes. El rendimiento fue 82,0% y en el PTMG obtenido, el peso molecular promedio en número y Pm/Mn fueron 4,050 (aumento en 1.300 en relación con la materia prima poliéter poliol) y 1,89 (disminución en 0,55 en relación con la materia prima poliéter poliol), respectivamente.

<Ejemplo comparativo 3-1>

Se produjo un poliéter poliol según el mismo método que en el Ejemplo 3-1 excepto que no se añadió una solución acuosa al 85 % en peso de ácido fosfórico. Después de dejar reposar la solución mixta, se separó en dos capas entre la capa superior y la capa inferior y la capa inferior fue ligeramente turbia. El rendimiento fue 83,2% y en el PTMG obtenido, el peso molecular promedio en número y Pm/Mn fueron 3.700 (aumento en 950 en relación con la materia prima poliéter poliol) y 2,00 (disminución en 0,44 en relación con la materia prima poliéter poliol), respectivamente.

[Tabla 6]

Tabla 6

	Composición de la solución de reacción (partes en peso)				Resultados de evaluación				
	PTMG	Metanol	Agua	Otros componentes	Propiedad de separación	Transparencia de la capa inferior	Rendimiento (%)	Peso molecular promedio en número	Distribución del peso molecular
				Tipo					
Ejemplo 3-1	100	200	100	ácido fosfórico	A	transparente	82	3930	1,89
Ejemplo 3-2	100	200	100	85 % en peso					
Ejemplo 3-3	100	200	100	ácido sulfúrico concentrado	A	transparente	82	4050	1,89
Ejemplo Comparativo 3-1	100	200	100	-	A	turbio	83	3700	2,00

Se pudo deducir de los resultados de los Ejemplos 3-1 a 3-3 de la Tabla 6 que cuando se utiliza una solución mixta a la que se ha añadido ácido fosfórico o ácido sulfúrico concentrado, se puede producir PTMG que tiene un alto peso molecular promedio en número y una estrecha distribución del peso molecular.

- 5 Además, se reveló que al utilizar una solución mixta a la que se ha añadido ácido fosfórico o ácido sulfúrico concentrado, se mejora la transferencia de cada una de las capas y se reconoce más fácilmente la interfaz.

10 Por lo tanto, se verificó que según el método de producción de la presente invención, se puede producir un poliéter poliol que tiene un peso molecular más alto con una alta productividad, en comparación con los métodos conocidos convencionalmente.

«Ejemplo de ensayo 4»

15 Las mediciones y las evaluaciones del Ejemplo de ensayo 4 son las mismas que las del Ejemplo de ensayo 1.

[Ejemplo 4-1]

<Producción de politetrametileno éter glicol 6>

- 20 Se añadieron a un reactor de polimerización (un matraz separable de 500 ml con una camisa) 600 g de THF, se añadieron además 14,4 g de ácido flurosulfúrico como catalizador de reacción de polimerización de apertura de anillo y se calentó a 45 °C durante 5 horas para llevar a cabo una reacción de polimerización de apertura de anillo.

25 Una vez completada la reacción de polimerización de apertura de anillo, se colocó la solución de reacción de polimerización en un tanque de hidrólisis hecho de Hastelloy cargado con 630 g de agua desalada y se dejó que prosiguiera la hidrólisis a 90 °C durante 2 horas y se neutralizó la fase oleosa que quedaba añadiendo 6 g de cal hidratada y 18 g de agua desalada.

30 Para separar el THF sin reaccionar de la solución de reacción, se llevó a cabo la destilación simple durante 20 minutos en condiciones de presión normal y una temperatura de 140 °C. A continuación, se añadieron 480 g de tolueno a la solución de reacción que quedaba y se llevó a cabo la destilación simple durante 20 minutos en condiciones de presión normal y una temperatura de 150 °C para llevar a efecto la deshidratación.

35 A continuación, se añadieron 5,6 g de tierra de diatomeas (nombre del producto: Radiolite, producido por Showa Chemical Industry Co., Ltd.) a la solución de reacción anterior y se llevó a cabo la filtración a presión a una presión de filtración de 0,2 MPa por medio de un dispositivo de filtración de presión hecho de SUS (utilizando un filtro de membrana hecho de PTFE que tenía un tamaño de apertura de 0,5 µm).

40 Se llevó a cabo la destilación simple del filtrado transparente obtenido finalmente durante 1 hora en condiciones de una presión de 3 mmHg y una temperatura de 140 °C para eliminar el tolueno y obtener 312,5 g (rendimiento: 52,1%) de politetrametileno éter glicol 6. Se calculó el peso molecular a partir del valor hidroxilo del politetrametileno éter glicol 6 obtenido, como resultado, el peso molecular promedio en número y la distribución del peso molecular fueron 3,951 y 2,58, respectivamente.

45 <Polimerización de Poliuretano>

Se añadieron a un matraz de 1 l de volumen, 100,1 g de politetrametilenglicol 6 (peso molecular promedio en número: 3.951, distribución del peso molecular: 2,58) previamente calentado a 40 °C y 11,85 g de diisocianato de 4,4'-difenilmetano (a continuación se hace referencia simplemente como "MDI") calentado previamente a 40 °C de modo que la relación equivalente de reacción de grupo isocianato/grupo hidroxilo (en adelante se hace referencia simplemente como "relación NCO/OH ") resulta 1,80.

50 Se dispuso el matraz en un baño de aceite a 45 °C y con agitación con una pala de agitación de tipo ancla en una atmósfera de nitrógeno, se elevó la temperatura del baño de aceite a 70 °C durante 1 hora y a continuación se mantuvo a 70 °C durante 3 horas.

Se confirmó la tasa de reacción de NCO por reacción con el grupo NCO restante con una cantidad en exceso de dibutilamina y retro-titulación de la dibutilamina que quedaba con ácido clorhídrico y se confirmó que la tasa de reacción al cabo de 5,5 horas era 96,5%. A continuación, se separó el baño de aceite y se añadieron 167,85 g de N,N-dimetilacetamida (en adelante se hace referencia simplemente como "DMAc", producido por Kanto Chemical Co., Inc.) al matraz para dar una concentración de polímero de 40 % en masa y se disolvió por agitación a temperatura ambiente para preparar una solución de prepolímero de poliuretano.

65 A continuación, se enfriaron 214,2 g de la solución de prepolímero de poliuretano anterior y se mantuvo a 10 °C y por otro lado, y como prolongador de cadena, se disolvieron 0,85 g de etilendiamina (en adelante se hace referencia simplemente como "EDA") y 0,26 g de dietilamina (en adelante se hace referencia simplemente como "DEA") en

104,6 g de DMAc. Se añadió a esta solución de DMAc la solución de prepolímero de poliuretano enfriada y se mantuvo a 10 °C con agitación a alta velocidad. Tras la adición, al mismo tiempo que se mantenía la agitación, se añadió además una solución mixta de 0,13 g de DEA y 114,04 g de DMAc para llevar a cabo la reacción de protección terminal y obtener así una solución en DMAc de poliuretano urea que tenía una concentración de

5 polímero de 20 % en masa.

En el poliuretano obtenido, el peso molecular medio ponderado fue 167.000 y la cantidad de segmento duro fue 5,3 % en masa.

10 [Ejemplo comparativo 4-1]

Se obtuvo una solución en DMAc de poliuretano urea que tenía una concentración de polímero de 20 % en masa realizando la misma operación que en el Ejemplo 4-1 a excepción de que se utilizó politetrametileno éter glicol 7 (politetrametileno éter glicol 1800, producido por Mitsubishi Chemical Corporation, peso molecular promedio en

15 número: 1.807, distribución del peso molecular: 2,28) y cambiando la cantidad de carga tal como se muestra en la Tabla 7. El tiempo para completar la reacción de la polimerización del prepolímero fue 3,0 horas y la tasa de reacción de NCO fue 99,7%.

En el poliuretano obtenido, el peso molecular medio ponderado fue 132.000 y la cantidad de segmento duro fue

20 10,4 % en masa.

[Ejemplo comparativo 4-2]

Se obtuvo una solución en DMAc de poliuretano urea que tenía una concentración de polímero de 20 % en masa realizando la misma operación que en el Ejemplo 4-1 a excepción de que se utilizó politetrametileno éter glicol 8 (politetrametileno éter glicol 3000, producido por Mitsubishi Chemical Corporation, peso molecular promedio en

25 número: 2.885, distribución del peso molecular: 2,60) y cambiando la cantidad de carga tal como se muestra en la Tabla 7. El tiempo para completar la reacción de polimerización de prepolímero fue 5,0 horas y la tasa de reacción de NCO fue 96,8%.

En el poliuretano obtenido, el peso molecular medio ponderado fue 158.000 y la cantidad de segmento duro fue

30 7,1 % en masa.

[Ejemplo comparativo 4-3]

<Producción de politetrametileno éter glicol 9>

Se añadió a un reactor de polimerización (matraz separable de 500 ml con una camisa) 600 g de THF, se añadieron además 16,2 g de ácido fluorsulfúrico como catalizador de reacción de polimerización de apertura de anillo y se

40 calentó a 35 °C durante 5 horas para llevar a cabo una reacción de polimerización de apertura de anillo.

Una vez completada la reacción de polimerización de apertura de anillo, se colocó la solución de reacción de polimerización en un tanque de hidrólisis hecho de Hastelloy n el que se habían cargado 650 g de agua desalada y se dejó que prosiguiera la hidrólisis a 95 °C durante 2 horas. Se neutralizó la fase oleosa restante añadiendo 6 g de

45 cal hidratada y 18 g de agua desalada.

Para separar el THF sin reaccionar de la solución de reacción, se llevó a cabo destilación simple durante 20 minutos en condiciones de presión normal y una temperatura de 140 °C. A continuación, se añadieron 480 g de tolueno a la solución de reacción que quedaba y se llevó a cabo destilación simple durante 20 minutos en condiciones de presión

50 normal y una temperatura de 150 °C para llevar a efecto la deshidratación.

A continuación, se añadieron 5,6 g de tierra de diatomeas (nombre de producto: Radiolite, producido por Showa Chemical Industry Co., Ltd.) como ayuda de filtro a la solución de reacción anterior y se llevó a cabo la filtración a presión a una presión de filtración de 0,2 MPa por medio de un dispositivo de filtración de presión hecho de SUS (utilizando un filtro de membrana hecho de PTFE que tenía un tamaño de apertura de 0,5 µm).

55

Se llevó a cabo la destilación simple del filtrado transparente obtenido finalmente durante una hora en condiciones de una presión de 3 mmHg y una temperatura de 140 °C para eliminar el tolueno y obtener 345,9 g (rendimiento: 57,7%) de politetrametileno éter glicol. Se calculó el peso molecular del politetrametileno éter glicol obtenido fue a partir del valor hidroxilo, como resultado, el peso molecular promedio en número y la distribución del peso molecular fueron 4.913 y 2,70, respectivamente.

60

Se mezclaron el politetrametileno éter glicol antes obtenido (peso molecular promedio en número: 4.913, distribución del peso molecular: 2,70) y un politetrametileno éter glicol que tenía un peso molecular de 1.000 (politetrametileno éter glicol 1000, producido por Mitsubishi Chemical Corporation) en una relación en peso de 94,2:5,8 para producir politetrametileno éter glicol 9 (peso molecular promedio en número: 4,267, distribución del peso molecular: 3,06).

65

<Polimerización de poliuretano Urea>

- 5 Se llevó a cabo la misma operación que en el Ejemplo 4-1 a excepción de que se utilizó politetrametileno éter glicol 9 (peso molecular promedio en número: 4.267, distribución del peso molecular: 3,06) y cambiando la cantidad de carga tal como se muestra en la Tabla 7. En la polimerización de prepolímero, incluso después de un tiempo de reacción de 6,0 horas, la tasa de reacción de NCO permaneció en 90,1% y no satisfizo el objetivo de 95,0% o más y por tanto se detuvo la polimerización.
- 10 En la Tabla 7 a continuación se muestran las condiciones de carga de materia prima en el momento de la producción de poliuretano y las propiedades físicas del poliuretano obtenido en el Ejemplo 4-1 y los Ejemplos comparativos 4-1 a 4-3 y en la tabla 8 a continuación se muestra la tasa de reacción de grupo isocianato/grupo hidroxilo y el tiempo de reacción.
- 15 [Tabla 7]

Tabla 7

		Ejemplo	Ejemplo comparativo		
		4-1	4-1	4-2	4-3
Etapa de producción de prepolímero de poliuretano	Politetrametilenglicol, peso molecular promedio en número	3951	1807	2885	4267
	Politetrametilenglicol, distribución del peso molecular	3	2	3	3
	Politetrametilenglicol 6 (g)	100,1	-	-	-
	Politetrametilenglicol 7 (g)	-	100,6	-	-
	Politetrametilenglicol 8 (g)	-	-	100,5	-
	Politetrametilenglicol 9 (g)	-	-	-	101,6
	MDI (g)	11,9	25,1	16,0	12
Etapa de producción de solución de prepolímero de poliuretano	DMAc (g)	167,9	188,6	174,7	-
Etapa de extensión de cadena	Solución de prepolímero (g)	214,2	262,2	251,1	-
	EDA (g)	0,85	1,96	1,03	-
	EDA (g)	0,26	0,55	0,39	-
	DMAc (g)	104,6	240,5	137,0	-
Etapa de protección terminal	DEA(g)	0,13	0,25	0,14	-
	DMAc (g)	114,0	35,2	122,3	-

[Tabla 8]

20

Tabla 8

		Ejemplo 4-1	Ejemplo comparativo 4-1	Ejemplo comparativo 4-2	Ejemplo comparativo 4-3
Tasa de reacción de NCO (%)	2,5 H	80,0	100,6	-	68,6
	3,0 H	-	99,7	93,6	-
	3,5 H	89,3	-	-	81,6
	4,0 H	-	-	95,7	-
	4,5 H	94,0	-	-	-
	5,0 H	-	-	96,8	85,2
	5,5 H	96,5	-	-	-
	6,0 H	-	-	-	90,1
Tiempo para completar la reacción	H	5,5	3,0	5,0	interrupción de la reacción

Se puede deducir de los resultados del Ejemplo 4-1 y el Ejemplo comparativo 4-3 de la Tabla 8 que a pesar del

mismo peso molecular de politetrametileno éter glicol, si la distribución del peso molecular es más de 3,0, la tasa de reacción es 90,1% incluso después de llevar a cabo la reacción del prepolímero durante 6 horas o más y no se satisface el objetivo de 95,0 % y por tanto la productividad es muy pobre.

5 [Resultados de la evaluación de las propiedades físicas de la película de Poliuretano Urea]

Se formó una película con la solución de poliuretano urea en DMAc obtenida en cada uno de los Ejemplos 4-1 y Ejemplos comparativos 4-1 y 4-2 y se midieron las propiedades físicas y en la Tabla 9 se muestran los resultados.

10 [Tabla 9]

Tabla 9

		Ejemplo 4-1	Ejemplo comparativo 4-1	Ejemplo comparativo 4-2
Propiedades de tracción	Módulo de elongación al 100% (MPa)	2,5	5,5	2.6
	Módulo de elongación al 300% (MPa)	5,8	10,8	6.7
	Resistencia a la rotura (MPa)	60	53	45
	Elongación a la rotura (%)	860	805	743
H2/H1		0,74	0,45	0,65
Esfuerzo residual (%)		9,3	22	13

15 Tal como se puede deducir de la Tabla 9, en el poliuretano del Ejemplo 4-1, no solamente el módulo de elongación a 100 % y 300 % es bajo en comparación con los Ejemplos comparativos 4-1 y 4-2 y la flexibilidad es alta, sino que también la resistencia a la rotura y la elongación a la rotura son grandes y la durabilidad para el estiramiento es alta. Asimismo, se puede observar que el valor H2/H1 es próximo a 1, lo cual revela una tasa de retención de la elasticidad alta y dado que el valor de esfuerzo residual es bajo, la recuperación elástica es excelente.

20 Si bien se ha descrito la invención en detalle haciendo referencia a realizaciones específicas de la misma, para las personas expertas en la materia serán evidentes varios cambios y modificaciones que se pueden realizar sin alejarse del alcance de la invención, tal como se define en las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un poliéter poliol que es un politetrametileno éter glicol, donde la unidad de repetición en la estructura principal está compuesta solamente de una unidad 1,4-butanodiol, y que tiene un peso molecular promedio en número de 3.500 a 5.500 y una distribución del peso molecular de 1,7 a 2,2, donde el peso molecular promedio en número y el peso molecular medio ponderado significa los valores tal como se miden en la descripción.
2. Un elastómero de poliéster, que comprende como unidades constituyentes:
 - el poliéter poliol de acuerdo con la reivindicación 1; un diol (excluyendo el poliéter poliol); y ácido dicarboxílico.
3. Un método para producir un poliéter poliol que es un politetrametileno éter glicol donde la unidad de repetición en la estructura principal está compuesta solamente de una unidad 1,4-butanodiol, comprendiendo el método: una etapa de separación de someter una solución mixta que contiene una materia prima politetrametileno éter glicol que tiene un peso molecular promedio en número de 2.500 o más, agua y un alcohol a separación de capas; y obtener después un politetrametileno éter glicol que tiene un peso molecular promedio en número de 3.500 a 5.500 y superior en 300 o más con respecto al de la materia prima poliéter poliol y una distribución del peso molecular de 1,7 a 2,2.
4. El método para producir un poliéter poliol de acuerdo con la reivindicación 3, donde la distribución del peso molecular de la materia prima politetrametileno éter glicol es 2,0 o más y la distribución del peso molecular del politetrametileno éter glicol obtenido es inferior en 0,2 o más que la distribución del peso molecular de la materia prima politetrametileno éter glicol.
5. El método para producir un poliéter poliol de acuerdo con la reivindicación 3 o 4, donde la temperatura de la solución mixta durante la etapa de separación es 31 °C o más.
6. El método para producir un poliéter poliol de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, donde se añade al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un ácido carboxílico orgánico, un ácido sulfónico orgánico y un ácido inorgánico a la solución mixta antes de la etapa de separación.
7. El método para producir un poliéter poliol de acuerdo con la reivindicación 6, donde se añade ácido fosfórico o ácido sulfúrico como ácido inorgánico a la solución mixta antes de la etapa de separación.
8. El método para producir un poliéter poliol de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, donde el alcohol es un alcohol alifático que tiene un número de carbonos de 1 a 10.
9. Un poliuretano, que comprende como unidades constituyentes:
 - un politetrametileno éter glicol que tiene un peso molecular promedio en número de 3.000 a 5.500 y una distribución del peso molecular de 1,7 a 2,2, donde la unidad de repetición en la estructura principal está compuesta solamente de una unidad 1,4- butanodiol; y un compuesto isocianato.
10. El poliuretano de acuerdo con la reivindicación 9, que comprende además: un prolongador de cadena (excluyendo el compuesto isocianato).
11. Una fibra que utiliza el poliuretano de acuerdo con la reivindicación 9 o 10.
12. Un cuero artificial o sintético que utiliza el poliuretano de acuerdo con la reivindicación 9 o 10.
13. Un agente de revestimiento que utiliza el poliuretano de acuerdo con la reivindicación 9 o 10.
14. Un poliéter poliol que es un politetrametileno éter glicol, donde la unidad de repetición en la estructura principal está compuesta solamente de una unidad 1,4-butanodiol y que tiene un peso molecular promedio en número de 3.500 a 5.500, una distribución del peso molecular de 1,7 a 3,0 y una viscosidad de 6.500 MPa·s o menos, donde el peso molecular promedio en número y el peso molecular medio ponderado significa los valores tal como se miden en la descripción.
15. Un método para producir un poliéter poliol que es un politetrametileno éter glicol donde la unidad de repetición en la estructura principal está compuesta solamente de una unidad 1,4-butanodiol, comprendiendo el método: una etapa de separación de someter una solución mixta que contiene una materia prima politetrametileno éter glicol que tiene un peso molecular promedio en número de 2.500 o más, agua y un alcohol a separación de capas; y

obtener después un politetrametileno éter glicol que tiene un peso molecular promedio en número de 3.500 a 5.500 y superior en 300 o más con respecto al de la materia prima poliéter poliol, una distribución del peso molecular de 1,7 a 3,0 y una viscosidad de 6.500 MPa·s o menos, donde la viscosidad se mide a 40 °C tal como se describe en la descripción.

5

16. Un poliuretano, que comprende como unidades constituyentes:

10

un politetrametileno éter glicol que tiene un peso molecular promedio en número de 3.000 a 5.500, una distribución del peso molecular de 1,7 a 3,0 y una viscosidad de 6.500 MPa·s o menos, donde la unidad de repetición en la estructura principal está compuesta solamente de una unidad 1,4-butanodiol y la viscosidad se mide a 40 °C tal como se describe en la descripción; y un compuesto isocianato.