



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 265 849**

(51) Int. Cl.:

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/75 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **00120221 .7**

(86) Fecha de presentación : **26.09.2000**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1090940**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **11.04.2001**

(54) Título: **Poliuretano termoplástico blando, transparente y procesable.**

(30) Prioridad: **08.10.1999 US 415341**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2007

(73) Titular/es: **BAYER CORPORATION**
100 Bayer Road
Pittsburgh, Pennsylvania 15205, US

(72) Inventor/es: **Manning, Steven C.;**
Gracik, Charles S.;
Mason, Arthur W. y
Chan, Jack C.

(74) Agente: **Carpintero López, Francisco**

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

Poliuretano termoplástico blando, transparente y procesable.

- 5 La presente invención está dirigida a una resina de poliuretano termoplástico y, más particularmente, a una composición de moldeo que contiene esta resina adecuada en aplicaciones ópticas.

Resumen de la invención

- 10 Se describe un PUT blando, transparente y procesable preparado haciendo reaccionar (i) un diisocianato, (ii) un alargador, de cadena y (iii) una mezcla de poliéter polioles. La mezcla de poliéter polioles incluye (A) un poliéter C₄ poliol y (B) un poliéter C₂-C₃ poliol, en la que la relación en peso de A/B es de aproximadamente 85/15 a 15/85. El poliuretano termoplástico de la invención se caracteriza por su transparencia, capacidad de procesamiento y blandura, y es especialmente adecuado en aplicación óptica.

- 15 Se tiene conocimiento de elastómeros y termoplásticos de poliuretano transparentes, y su preparación y propiedades se han documentado perfectamente, véase por ejemplo Oertel, G, 1994 Polyurethane Handbook, 2nd edition, New York, NY, Hanser Publishers. La dependencia de las propiedades del material con la estructura de sistemas relevantes se ha discutido en un artículo titulado "Structure-Property Relationship of Transparent Polyurethane Elastomers from the Geometric Isomers of Methylenediphenylisocyanate", por Shio-Wen Wong *et al.* CIG de Kyoto, 1985; Actas de Conferencia Internacional sobre la Goma, Editores: Sociedad Japonesa de la Industria de la Goma, Kyoto, Japón, 15-18 de octubre, 1985, artículo 16D07, p 347-58.

- 20 Los expertos en la técnica han reconocido que aunque transparente, la utilidad de las resinas pertinentes se ve limitada por un difícil procesamiento y defectos en algunas propiedades mecánicas importantes. Se ha establecido una necesidad de resina procesable que cumpliría también con los requerimientos de transparencia óptica y propiedades mecánicas.

Descripción detallada de la invención

- 30 La resina de poliuretano termoplástico blando, transparente y procesable de la presente invención es un producto de una reacción de

- (i) un diisocianato
35 (ii) un alargador de cadena, y
(iii) una mezcla de poliéter polioles.

- 40 El diisocianato (i) se usa en una cantidad de aproximadamente un 15 a un 45%, preferiblemente un 25 a un 35%, el alargador de cadena (ii) se usa en una cantidad de aproximadamente un 3 a un 15%, preferiblemente un 5 a un 12% y la mezcla de poliéter polioles, reactivo (iii) se usa en una cantidad de aproximadamente un 40 a un 80%, preferiblemente un 55 a un 65%; todos los porcentajes son relativos al peso total de los reactivos (i), (ii) y (iii). Una característica clave de la resina de la invención es el carácter composicional de la mezcla de poliéter polioles, reactivo (iii) anterior. Según esto, los componentes de la mezcla incluyen como componente (A) un poliéter C₄ poliol que tiene un peso molecular numérico medio de aproximadamente 500 a 2500, y como componente (B) un poliéter C₂-C₃ poliol que tiene un peso molecular numérico medio de aproximadamente 1800 g/mol a 6000. La relación de pesos de A/B se encuentra de forma crítica en el intervalo de aproximadamente 85/15 a 15/85.

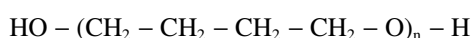
- 50 Los diisocianatos orgánicos adecuados como reactivo (i) en el presente contexto se conocen en la técnica y se encuentran fácilmente disponibles en el mercado. Los diisocianatos adecuados para usar en el contexto de la presente invención incluyen diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y heterocíclicos, la totalidad de los cuales se conoce en la técnica, tal y como se describen en las memorias Offenlegungsschriften alemanas 2.302.564; 2.423.764; 2.549.372; 2.402.840 y 2.457.387, incorporadas por referencia en la presente memoria descriptiva. Tales diisocianatos pueden ser sustituidos y no sustituidos e incluyen diisocianato de hexametileno, isoforondiisocianato, los diferentes diisocianatos de tolueno, difenilmetano y xilen y sus productos de hidrogenación. Se prefieren los diisocianatos alifáticos. Entre los diisocianatos alifáticos, se puede hacer mención de 4,4'-diisocianatodecilohexil metano, 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI, hexamethylene diisocyanate) y diisocianato hidrogenado de 4,4'-bifenilo, isoforondiisocianato y diisocianato de ciclohexano. Pueden usarse uno o más diisocianatos alifáticos en la práctica de la invención. El más preferido de los reactivos diisocianato es 4,4'-diisocianatodecilohexil metano.

- 65 Es permisible la inclusión de pequeñas cantidades de uno o más isocianatos que tengan más de dos grupos isocianato en la molécula siempre y cuando la resina resultante mantenga su termoplaticidad. Generalmente, la inclusión de tales isocianatos no debería exceder un 10% relativo al peso de los diisocianatos. Ejemplos de tales isocianatos que tienen una funcionalidad superior incluyen diisocianato de tolueno trimerizado (Desmodur IL), biuret de diisocianato de hexametileno (Desmodur N100) e isocianurato de diisocianato de hexametileno (Desmodur N3300).

ES 2 265 849 T3

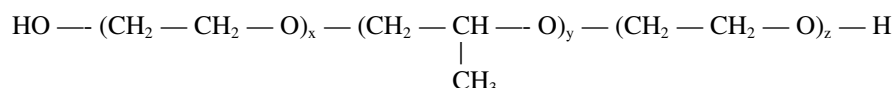
El alargador de cadena adecuado como reactivo (ii) en la presente invención se conoce en la técnica. Se han descrito alargadores adecuados en las Offenlegungsschriften alemanas 2.302.564; 2.423.764; 2.549.372; 2.402.840; 2.402.799 y 2.457.387, incorporadas por referencia en la presente memoria descriptiva. Estas incluyen alcoholes polihídricos de bajo peso molecular, preferiblemente glicoles, poliaminas, hidrazinas e hidrazidas. Se pueden usar también aminoalcoholes como por ejemplo etanolamina, dietanolamina, *N*-metildietanolamina, trietanolamina, y 3-aminopropanol. Alargadores de cadena preferidos incluyen etilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propanodiol, tripropilenglicol, glicol neopentílico, propilenglicol, 1,4-butanodiol, dicitclohexilmetanodiamina, etilendiamina, propilendiamina, isofofondiamina, así como mezclas y derivados de los mismos. Los alargadores de cadena preferidos son etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol. Pueden usarse también alargadores de cadena con funcionalidades superiores a siempre y cuando la resina resultante mantenga su termoplaticidad. Ejemplos de tales alargadores que tienen funcionalidades superiores incluyen trimetilolpropano, glicerina y dietilentriamina. Generalmente, la adición de tales alargadores de cadena que tienen funcionalidades superiores no debería exceder un 10% relativo al peso de los alargadores de cadena difuncionales.

La mezcla de poliéter polioles (reactivo (iii)) incluye, como componente (A), un poliéter C₄ poliol que tiene un peso molecular numérico medio de aproximadamente 500 a 2500, preferiblemente 800 a 1200 g/mol, conformándose estructuralmente a



y,

como componente (B) un poliéter C₂-C₃ poliol que tiene un peso molecular numérico medio de aproximadamente 1800 g/mol a 6000, preferiblemente 3500 a 4500 g/mol, conformándose estructuralmente a



en el que x y z indican independientemente números enteros de 1 a 10, preferiblemente 7 a 9, y en el que y indica 35 a 80, preferiblemente 50 a 60 y en el que la relación de pesos de A/B está en el intervalo de aproximadamente 85/15 a 15/85, preferiblemente 70/30 a 30/70.

La preparación del PUT de la invención es convencional. En la bibliografía se han recogido procedimientos para preparar PUT (véanse, por ejemplo, Saunders and Frisch, High Polymers Series, Vol 1 & 2, 1964; Hsieh, K., Liao, D., Chern, Y; Thermoplastic Polyurethanes, 41, 381-395, 1997). El procedimiento para la preparación del PUT de la invención es preferiblemente catalizado. Se conocen catalizadores convencionales para la preparación de PUT. Entre los catalizadores adecuados, puede hacerse mención de trietilamina, *N,N'*-dimetilpiperazina, *N*-metilmorfolina, ésteres titánicos, diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño, dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, titanato de tetrabutilo y octoato estano.

Pueden incluirse aditivos convencionales en la composición de moldeo de la invención, incluyendo estos lubricantes (ceras de amida, ácidos grasos, ésteres de ácido graso, alcoholes grasos, ceras de hidrocarburos), estabilizadores UV, estabilizadores de grupo amina impedido y estabilizadores de calor de tipo hidroxifenil benzotriazol-antioxidante. En realizaciones en las que resultan deseables propiedades de liberación acompañadas de ausencia de opacidad, se encontró que la inclusión de cera de amida es particularmente útil. La inclusión de tal cera de amida en cantidades de hasta aproximadamente un 0,3%, preferiblemente aproximadamente un 0,02 a un 15% relativo al peso del PUT, es particularmente útil.

El término característico "blando" usado en la presente memoria descriptiva en referencia al PUT de la invención, se refiere a un valor de dureza Shore A de aproximadamente 60 a 80, preferiblemente 70 a 78.

El término "transparente", en el contexto de esta invención, se refiere a una propiedad de transmisión de la luz, determinada como Transmisión Total de Luz (TTL) de no menos de un 85%, preferiblemente no menos de un 90% según la norma ASTM 1003 medida usando un espectrofotómetro Datacolor SF600 Plus-CT y teniendo un valor de opacidad de no más de un 5%, preferiblemente no más de un 3% determinado según la norma ASTM 1003 medida usando un espectrofotómetro Datacolor SF600 Plus-CT. Las medidas se hacen en placas de 3125 μm.

El término "procesable", tal y como se usa en el presente contexto, se refiere a la ausencia sustancial de unión y mínima aglomeración de las preformas preparadas a partir del PUT de la invención. La blandura y unión relativas resultan de vital importancia a la hora de determinar la idoneidad de las composiciones de PUT para su procesamiento a escala comercial. En particular, la aglomeración de las hebras extrusionadas, o las preformas, proporcionan PUT

ES 2 265 849 T3

para formación continua de preformas. Tal y como se usa en el contexto de la presente descripción, la ausencia sustancial de unión se refiere a una característica de ausencia de unión a temperaturas de hasta aproximadamente 80°C.

- 5 Los siguientes ejemplos en los que todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se especifique de otra forma, ilustran adicionalmente pero no tratan de limitar la invención.

Parte experimental

- 10 Se prepararon composiciones de PUT demostrativas de la invención y sus propiedades se determinaron tal y como se resume a continuación:

Preparación de muestras

- 15 Los componentes de la reacción se formularon en base a 100 partes en peso (pep) de la cantidad total de polioles (A + B) usados en la reacción. Se hizo reaccionar la mezcla de polioles, o poliol A o poliol B (tal y como se indica posteriormente) con 4,4'-diisocianatod ciclohexil metano y el alargador de cadena 1,4-butanodiol en las cantidades indicadas en la tabla. En todos los casos, las cantidades relativas de diisocianato y alargador de cadena se ajustaron para proporcionar resinas de PUT que tuvieran valores de dureza comparables. El valor de dureza Shore A de las resinas de los ejemplos se mantuvo constante en aproximadamente 75-78.

- 20 Todas las formulaciones de los ejemplos contenían además aproximadamente 0,5 partes en peso de cada uno de un estabilizador UV y absorbedor UV, y 0,4 pep de un antioxidante. Estos aditivos, incluidos para su uso reconocido en la técnica, no resultan críticos para la invención.

- 25 Se usaron un procedimiento de reacción discontinuo y un procedimiento reactivo de extrusión continuo a la hora de preparar las composiciones según la invención. No se detectó ninguna diferencia entre las propiedades de las resinas resultantes. En el procedimiento de reacción discontinuo, se pesó la totalidad de las materias primas (reactivos (i), (ii) y (iii)) y todos los aditivos se pesaron y se añadieron al reactivo (iii) junto con 500 ppm de dilaurato de dibutilaño como catalizador. Los componentes y reactivos se mezclaron vigorosamente y se vertieron en una bandeja de secado. Las muestras se dejaron secar y enfriar hasta temperatura ambiente y después se y extrusionaron en forma de *pellet*.

- 30 En el procedimiento reactivo de extrusión continuo, los reactivos (i), (ii) y (iii) se en la primera zona del extrusor. Las hebras extrusionadas existentes se enfriaron y se transformaron en preformas.

Resultados

- 40 En base a los experimentos, se encontró que la relación de pesos A/B determina la capacidad de procesamiento del PUT de la invención. Según esto, las resinas que contienen solamente poliol B (A/B = 0/100) así como el PUT en el que las relaciones son 17/83, 33/67, 50/50 y 67/33 fueron consideradas procesables. Se encontró que las correspondientes resinas de PUT en las que la relación era 83/17 resultaban procesables de forma marginal, y aquellas a base solamente de poliol A, eso es sin poliol B, no resultaron procesables en absoluto. Todas las resinas de PUT usadas en los experimentos contenían aproximadamente un 0,1% en peso de cera de amida.
- 45 Los PUT que contenían al menos aproximadamente un 17% de poliol B respecto al poliol total (A + B) mostraron menos aglomeración a lo largo del procedimiento y resultaron al menos procesables de forma marginal. Sin embargo, el correspondiente PUT a base de menos de un 15% de poliol B resultó extremadamente difícil de procesar. Los problemas típicos que se encontraron a la hora de llevar a cabo el procesamiento de tal PUT incluyen: 1) hebras que se enredaban en las cuchillas de la máquina preformadora y 2) aglomeración extrema de las preformas.

- 50 La transparencia óptica de las resinas de PUT de la invención se ha determinado midiendo la claridad óptica y la transmitancia total de luz (TTL) de placas moldeadas por inyección. Estos valores se midieron según la norma ASTM 1003 usando un espectrofotómetro Datacolor SF600 Plus-CT; las medidas se realizaron en placas que tenían un espesor de 3125 μm .

- 55 Se encontró que las propiedades ópticas de las resinas de PUT dependían de las cantidades relativas de polioles A y B. Los materiales de PUT que eran a base de elevados contenidos de poliol B se aproximaron a un 100% de opacidad con relativamente baja TTL. Sin embargo, a medida que el contenido relativo de poliol B disminuía hasta menos de un 75% del contenido total en polioles, el % de claridad óptica caía drásticamente y se aproximaba a un 0%.

ES 2 265 849 T3

TABLA

Cantidades relativas de reactivos A y B (A/B)	Diisocianato (pep)	1,4-butanodiol (pep)	claridad óptica (%)	TTL (%)
100/0	67,24	14	1,8	90,7
83/17	62,22	13,4	2,0	91,1
67/33	57,08	12,75	2,0	91,1
50/50	52,48	12,3	2,1	91,1
33/67	47,92	11,85	1,7	91,0
17/83	43,63	11,5	95,4	37,9
0/100	38,88	11	99,9	34,0

*pep = partes en peso

Ejemplos comparativos

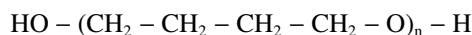
1. Se preparó resina de poliuretano termoplástico a base totalmente de poliéter C₂-C₃ polioliol y se evaluó. En este ejemplo, se hicieron reaccionar 100 partes en peso (pep) del polioliol con 12,68 pep del alargador de cadena 1,4-butanodiol y con 43,78 pep de 4,4'-diisocianatod ciclohexil metano. La resina de PUT resultante tenía un valor de dureza (Shore A) de aproximadamente 75-78. Aunque la resina procesaba correctamente, sus hebras eran traslúcidas.
2. Una resina de poliuretano termoplástico preparada a partir de los pertinentes reactivos, excepto en que se realizó la relación actualmente requerida de A/B y se evaluaron sus propiedades. Según esto, se hicieron reaccionar 90 pep de poliéter C₂-C₃ polioliol, 10 pep de poliéter C₄ polioliol, 11,45 pep de alargador de cadena 1,4-butanodiol y 42,2 pep de 4,4'-diisocianatod ciclohexil metano para producir una resina. Se observó que el material (dureza Shore A de 75-78) era procesable, sin embargo sus hebras extrusionadas eran traslúcidas.

Aunque la invención se ha descrito en detalle anteriormente con el propósito de ilustración, se debe entender que tal detalle es solamente con ese fin y que los expertos en la técnica pueden realizar variaciones en la misma sin apartarse del alcance de la invención excepto en lo que las reivindicaciones puedan limitar.

REIVINDICACIONES

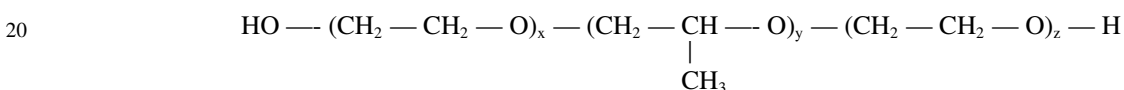
1. Una resina de poliuretano termoplástico blando, transparente y procesable que tiene una dureza Shore A de 60 a 80, preparada haciendo reaccionar (i) un 15 a un 45% de al menos un diisocianato, y (ii) un 3 a un 15% de al menos un alargador de cadena, y (iii) un 40 a un 80% de una mezcla de poliéter polioles, siendo dichos porcentajes en relación al total de (i), (ii) y (iii), comprendiendo dicha mezcla de poliéter polioles

(A) un poliéter C₄ poliol que tiene un peso molecular numérico medio de 500 a 2500 g/mol, conformándose estructuralmente a



y,

(B) un poliéter C₂-C₃ poliol que tiene un peso molecular numérico medio de 1800 g/mol a 6000 g/mol, ajustándose estructuralmente a



en el que x y z indican independientemente números enteros de 1 a 10, y en el que y indica un número entero de 35 a 80, y en el que la relación de pesos de A/B está en el intervalo de 85/15 a 15/85.

2. El poliuretano termoplástico de la Reivindicación 1, en el que dicha resina se prepara haciendo reaccionar (i) un 25 a un 35% de al menos un diisocianato, y (ii) un 5 a un 12% de al menos un alargador de cadena, y (iii) un 55 a un 65% de una mezcla de poliéter polioles, siendo dichos porcentajes en relación al total de (i), (ii) y (iii).

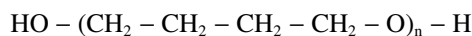
3. El poliuretano termoplástico de la Reivindicación 1, en el que dicho poliéter C₄ poliol tiene un peso molecular numérico medio de 800 a 1200 g/mol.

4. El poliuretano termoplástico de la Reivindicación 1, en el que dicho poliéter C₂-C₃ poliol tiene un peso molecular numérico medio de 3500 a 4500 g/mol.

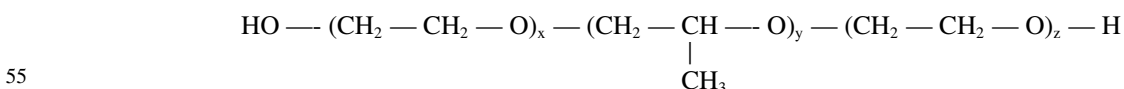
5. El poliuretano termoplástico de la Reivindicación 1, en el que dicha relación de A/B es 70/30 a 30/70.

6. El poliuretano termoplástico de la Reivindicación 1, en el que la dureza Shore A es 70 a 78.

7. Una resina de poliuretano termoplástico blando, transparente y procesable que tiene una dureza Shore A de 70 a 78, preparada haciendo reaccionar (i) un 25 a un 35% de al menos un diisocianato, y (ii) un 5 a un 12% de al menos un alargador de cadena, y (iii) un 55 a un 65% de una mezcla de poliéter polioles, siendo dichos porcentajes en relación al total de (i), (ii) y (iii), comprendiendo dicha mezcla como reactivo (A) un poliéter C₄ poliol que tiene un peso molecular numérico medio de 800 a 1200 g/mol, conformándose estructuralmente a



y (B) un poliéter C₂-C₃ poliol que tiene un peso molecular numérico medio de 3500 g/mol a 4500 g/mol, conformándose estructuralmente a



en el que x y z indican independientemente números enteros de 7 a 9, y en el que y indica 50 a 60, y en el que la relación de pesos de A/B está en el intervalo de 70/30 a 30/70.

8. El poliuretano termoplástico de la Reivindicación 1, en el que el diisocianato es alifático.

9. La resina de poliuretano termoplástico de la Reivindicación 8, en la que el diisocianato alifático es al menos un miembro seleccionado del grupo compuesto por 4,4'-diisocianatodecilohexil metano, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato hidrogenado de 4,4'-bifenil, isoforondisocianato y hidrogenado de ciclohexano.

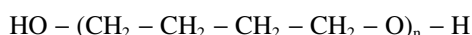
10. La resina de poliuretano termoplástico de la Reivindicación 8, en la que el diisocianato alifático es 4,4'-diisocianatodecilohexil metano.

ES 2 265 849 T3

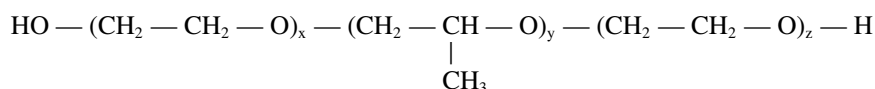
11. La resina de poliuretano termoplástico de la Reivindicación 8, en la que el alargador de cadena es al menos un miembro seleccionado del grupo compuesto por etilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propanodiol, tripropilenglicol, glicol neopentílico, propilenglicol, 1,4-butanodiol, dicitclohexilmetanodiamina, etilendiamina, propilendiamina, isoforondiamina.

12. La resina de poliuretano termoplástico de la Reivindicación 11, en la que el alargador de cadena es al menos un miembro seleccionado del grupo compuesto por etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol.

13. Una resina de poliuretano termoplástico blando, transparente y procesable que tiene una dureza Shore A de 70 a 78, preparada haciendo reaccionar (i) un 25 a un 35% de al menos un diisocianato alifático, y (ii) un 5 a un 12% de al menos un alargador de cadena seleccionado del grupo compuesto por etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol, y (iii) un 55 a un 65% de una mezcla de poliéter polioles, siendo dichos porcentajes en relación al total de (i), (ii) y (iii), comprendiendo dicha mezcla de poliéter polioles como reactivo (A) un poliéter C₄ poliol que tiene un peso molecular numérico medio de 800 a 1200 g/mol, conformándose estructuralmente a



y (B) un poliéter C₂-C₃ poliol que tiene un peso molecular numérico medio de 3500 g/mol a 4500 g/mol, conformándose estructuralmente a



en el que x y z indican independientemente números enteros de 7 a 9, y en el que y indica 50 a 60, y en el que la relación de pesos de A/B está en el intervalo de 70/30 a 30/70.