



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 349 665**

51 Int. Cl.:
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08755826 .8**
96 Fecha de presentación : **19.05.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2150567**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.02.2010**

54 Título: **Poliuretanos termoplásticos rígidos y alifáticos.**

30 Prioridad: **21.05.2007 US 931057 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.01.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.01.2011

73 Titular/es: **LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, Inc.**
9911 Brecksville Road
Cleveland, Ohio 44141-3247, US

72 Inventor/es: **Warakomski, John, M.;**
Robinson, Daphne, N.;
Argyropoulos, John, N. y
Weckle, Cheryl, L.

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 349 665 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

Poliuretanos termoplásticos rígidos y alifáticos.

5 La presente invención está en el campo de los polímeros de poliuretano termoplástico rígido de ingeniería.

Se conocen bien los polímeros de poliuretano. Los polímeros de poliuretano son fabricados haciendo reaccionar un poliisocianato con un poliol. Si la funcionalidad del poliisocianato o poliol es mayor de dos por monómero, entonces el polímero resultante tenderá a reticular. Para obtener polímeros de poliuretano termoplástico no reticulados, la funcionalidad de cada monómero debería ser sustancialmente dos.

Un problema con los polímeros de poliuretano termoplástico rígido de ingeniería existentes es su mala resistencia a la intemperie. Los polímeros de poliuretano termoplástico muy rígido de ingeniería se fabrican con un diisocianato aromático tal como metileno-bis(fenil isocianato) (MDI), el cual absorbe la luz del sol en la región ultravioleta del espectro, y por lo tanto se degrada. La evidencia de esta fotodegradación se ve por la decoloración y resquebrajamiento. Así, existe la necesidad de unas características mejoradas de resistencia a la intemperie en polímeros de poliuretano termoplástico rígido de ingeniería, y especialmente para un polímero de poliuretano termoplástico rígido de ingeniería que fuese transparente, resistente a la intemperie y duro.

Los poliuretanos termoplásticos rígidos de ingeniería están definidos en US 6.156.417 por Edwards y col. Estos polímeros tienen una temperatura de transición vítrea de al menos 50°C, y contienen unidades formadas a partir de la reacción de un poliisocianato, un extensor de cadena difuncional y, opcionalmente, un diol de alto peso molecular. Los segmentos duros se forman mediante la reacción entre el poliisocianato y el extensor de cadena difuncional, y los segmentos blandos se forman mediante la reacción entre el poliisocianato y el diol de alto peso molecular. Preferentemente, los segmentos duros constituyen no menos de aproximadamente el 75%, y más preferentemente no menos de aproximadamente el 90% en peso del poliuretano termoplástico rígido. Los poliuretanos conteniendo cantidades superiores de segmento blando son considerados poliuretanos termoplásticos elastómeros, y no se consideran apropiados habitualmente para aplicaciones de plásticos de ingeniería. Son los poliuretanos termoplásticos rígidos de ingeniería los que son el asunto de esta invención.

La presente invención proporciona una solución a los problemas mencionados anteriormente. La presente invención es un poliuretano termoplástico rígido fabricado haciendo reaccionar un diisocianato con un diol, en donde el diisocianato consta de una mezcla de isómeros posicionales y geométricos de bis(isocianatometil)ciclohexano. En el caso preferido, el diol comprende un diol seleccionado del grupo que se compone de uno o más isómeros posicionales y geométricos de ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol y mezclas de los mismos. Otros dioles preferidos son el 1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol (Número de Registro del Chemical Abstracts 652-7-5, mencionado comúnmente como isosorbida) y el 1,4:3,6-dianhidro-2,5-bis-O-(2-hidroxietil)-D-glucitol (Número de Registro del Chemical Abstracts 581094-81-7, también mencionado como isosorbida etoxilada). Estos dioles se obtienen a partir del azúcar natural. Otro diol preferido es el 4,4'-(1-metiletilideno)bisciclohexanol (Número de Registro del Chemical Abstracts 80-04-6, mencionado comúnmente como bisfenol A hidrogenado). En otra forma de realización, la presente invención es un artículo fabricado a partir de tal poliuretano termoplástico rígido.

La presente invención es un poliuretano fabricado haciendo reaccionar un diisocianato con un diol, en donde el diisocianato consta o se compone esencialmente de una mezcla de isómeros posicionales y geométricos de bis(isocianatometil)ciclohexano, y en donde el diol comprende o consta esencialmente de un diol seleccionado del grupo que se compone de uno o más isómeros posicionales y geométricos de ciclohexanodimetanol y 1,6-hexanodiol. El significado aquí de los términos isómeros "posicionales" y "geométricos" están definidos en Solomons, "Organic Chemistry". John Wiley & Sons, 1976, páginas 231-232.

Cuando el diisocianato consta esencialmente de una mezcla de 1,3-cis, 1,3-trans, 1,4-cis, y 1,4-trans bis(isocianatometil)ciclohexano, y en donde el diol consta esencialmente de una mezcla de 1,3-cis, 1,3-trans, 1,4-cis y 1,4-trans ciclohexanodimetanol, preferiblemente entonces el contenido 1,3-cis del diisocianato y el diol está en el intervalo del 20 al 50 por ciento en peso, el contenido 1,3-trans del diisocianato y el diol está en el intervalo del 5 al 35 por ciento en peso, el contenido 1,4-cis del diisocianato y el diol está en el intervalo del 5 al 30 por ciento en peso, y el contenido 1,4-trans del diisocianato y el diol está en el intervalo del 15 al 50 por ciento en peso. Muy preferiblemente, el contenido 1,3-cis del diisocianato y el diol es aproximadamente el 36 por ciento en peso, el contenido 1,3-trans del diisocianato y el diol es aproximadamente el 18 por ciento en peso, el contenido 1,4-cis del diisocianato y el diol es aproximadamente el 13 por ciento en peso, y el contenido 1,4-trans del diisocianato y el diol es aproximadamente el 33 por ciento en peso. Varios isómeros posicionales y geométricos de ciclohexanodimetanol y bis(isocianatometil)ciclohexano están disponibles comercialmente por The Dow Chemical Company (Midland, MI), y pueden ser fabricados según las enseñanzas de la Patente US 6.252.121 y Solicitud de Patente US N° de Publicación 2004/0087754, incorporada completamente aquí como referencia. El diol puede constar opcionalmente de poli(tetrametilen éter)glicol u otros dioles polímeros de peso molecular justamente bajo, con tal que el poliuretano resultante sea un poliuretano termoplástico rígido. Típicamente, los dioles polímeros se utilizan en cantidades menores del 20 por ciento en peso. Más preferiblemente, menos del 15 por ciento en peso; y muy preferiblemente, menos del 10 por ciento en peso en la mezcla de polimerización. El peso molecular preferido del diol polímero es menor de 2.000 daltons, el peso molecular más preferido es menor de 1.000 daltons, y el peso molecular muy preferido es menor de 650 daltons. El 1,6-hexanodiol y el poli(tetrametilen éter)glicol están disponibles comercialmente por, por ejemplo, Spectrum Chemicals &

ES 2 349 665 T3

Laboratory Products, Gardena CA, e Invista, Wichita KS, respectivamente. US 2004/0887754A enseña poliuretanos a partir de la mezcla isómera de bis(isocianatometil)ciclohexano, pero los poliuretanos son elastómeros, no poliuretanos termoplásticos rígidos de ingeniería. Cuando los poliuretanos termoplásticos rígidos de ingeniería son fabricados a partir de la mezcla isómera de bis(isocianatometil)ciclohexano conforme a la presente invención, sorprendentemente se obtienen una resistencia a la flexión, un módulo elástico de flexión y una resistencia a la tracción altos, junto con buenas características de resistencia a la intemperie.

En otra forma de realización, la presente invención es un artículo fabricado de poliuretano termoplástico rígido de la presente invención. Tal artículo puede ser formado, sin limitación a ello, mediante técnicas tales como moldeo por inyección, moldeo por soplado, piezomoldeado, termoformado, extrusión o coextrusión de lámina, extrusión o coextrusión de película, revestimiento por extrusión, y extrusión de perfiles. Tal artículo puede ser seleccionado, sin limitación a eso, del grupo que se compone de acristalamiento arquitectónico, acristalamiento de seguridad/balístico, acristalamiento para el transporte (autobuses, trenes, automoción, aeronáutico, militar), acristalamiento de señales y pantallas, acristalamiento para invernaderos (y de solárium y claraboyas), células solares para calentar agua, acristalamiento de células fotovoltaicas, techos solares de automoción, alumbrado de automoción (faros, reflectores, carcasas, y/o montajes), componentes para el panel de instrumentos interior y elegantes de automoción, una lente óptica, monturas y cristales para gafas, una esfera o cúpula para iluminación (especialmente en entornos al aire libre e industriales severos donde se necesite durabilidad y resistencia a la intemperie), iluminación de utilidad (por ejemplo, luces para quirófanos, reflectores, faros), un vial para recolección de sangre, componentes para diálisis, otros dispositivos médicos, equipación deportiva (por ejemplo, como parte de los esquís para la nieve o acuáticos, raquetas, destrezas acuáticas), equipo de protección personal para recreo e industria (por ejemplo, cascos, pantallas protectoras, espinilleras), una película, una lámina, un tubo extruido con forma o hueco, y un artículo moldeado.

Ejemplo 1

Se sintetiza un poliuretano termoplástico rígido de la presente invención, mediante lo que se conoce en la técnica como el proceso de extrusión reactiva de una "sola etapa". El extensor de cadena y el isocianato son medidos con contador por el orificio de alimentación de un extrusor de doble tornillo sin fin Werner & Pfleiderer ZSK. Las velocidades de alimentación de extensor(es) de cadena, catalizador, e isocianato son controladas de manera que la proporción molar de grupos reactivos diisocianato a grupos reactivos hidroxilo (NCO/OH) sea 1'005/1'000. La velocidad rotacional del extrusor se mantiene constante. Los aditivos son inyectados en el orificio de alimentación lateral del extrusor. Los puntos de referencia de temperatura del extrusor oscilan desde 90°C hasta 230°C. El polímero resultante que sale de la matriz del extrusor es enfriado y cortado después en gránulos cilíndricos. Los gránulos resultantes son colocados en la tolva de un desecador desecante deshumidificador durante 16 horas. Los gránulos secados son envasados en bolsas revestidas de aluminio de barrera a la humedad. Se preparan aproximadamente 9 kg de materiales.

El diisocianato comprende esencialmente una mezcla del 36% de 1,3-cis bis(isocianatometil)ciclohexano, 18% de 1,3-trans bis(isocianatometil)ciclohexano, 13% de 1,4-cis bis(isocianatometil)ciclohexano, y 33% de 1,4-trans bis(isocianatometil)ciclohexano, añadida en un 61'56% en peso. Esta composición es abreviada como ADI (mezcla de diisocianatos alifáticos). El diol extensor de cadena es 1,6-hexanodiol, añadido en un 37'27% en peso. La proporción de grupos reactivos diisocianato a grupos reactivos hidroxilo (NCO/OH) es 1'005/1'000. El catalizador es el catalizador de organoestaño bis(dodeciltio)dimetilestannano, Fomrez UL-22, añadido en un 0'06% en peso. El lubricante es ADVAWAX 280 (N,N'-etilen bis-estearamida) de AKROCHEM, añadido en un 0'5% en peso. Los estabilizantes son Irganox 1010 (éster de neopentanotetraol del ácido 3,5-diterc-butil-4-hidroxihidrocínámico), añadido en un 0'25% en peso, y tris(nonilfenil)fosfito (TNPP) añadido en un 0'3% en peso.

El poliuretano termoplástico rígido de este ejemplo tiene mayores resistencia y módulo que el correspondiente poliuretano termoplástico rígido aromático de control fabricado con metileno bis(fenil isocianato), junto con una mejorada resistencia a la intemperie debido a su estructura alifática. Los artículos moldeados son transparentes e incoloros, con excelentes propiedades ópticas.

Ejemplo 2

Se sintetiza un poliuretano termoplástico rígido de la presente invención, utilizando el proceso de extrusión reactiva de una "sola etapa" del Ejemplo 1. El diisocianato comprende esencialmente una mezcla del 36% de 1,3-cis bis(isocianatometil)ciclohexano, 18% de 1,3-trans bis(isocianatometil)ciclohexano, 13% de 1,4-cis bis(isocianatometil)ciclohexano y 33% de 1,4-trans bis(isocianatometil)ciclohexano, añadida en un 55'58% en peso. Esta composición es abreviada como ADI (mezcla de diisocianatos alifáticos). Se utilizan dos dioles extensores de cadena. El primero es CHDM-D en un 23'75% en peso. Este producto es 1,4-ciclohexanodimetanol de Eastman. El segundo es 1,6-hexanodiol añadido en un 12'98% en peso. Además, se añade un polioli de alto peso molecular para comunicar algo de flexibilidad, sin embargo, la cantidad es menor de la necesaria para formar un poliuretano elastómero. El polioli es PTMEG 650 [poli(tetrametilen éter)glicol de peso molecular 650], añadido en un 5'71% en peso. La proporción de grupos reactivos diisocianato a grupos reactivos hidroxilo (NCO/OH) es 1'005/1'000. El catalizador es el catalizador de organoestaño bis(dodeciltio)dimetilestannano, Fomrez UL-22, añadido en un 0'06% en peso. Los lubricantes son ADVAWAX 280 (N,N'-etilen bis-estearamida) de AKROCHEM, añadido en un 0'5% en peso, y alcohol estearílico añadido en un 0'82%. Los estabilizantes son Irganox 1010 (éster de neopentanotetraol del ácido 3,5-diterc-butil-4-hidroxihidrocínámico), añadido en un 0'25% en peso, y tris(nonilfenil)fosfito (TNPP) añadido en un 0'3% en peso.

ES 2 349 665 T3

El poliuretano termoplástico rígido de este ejemplo tiene mayores resistencia y módulo que el correspondiente poliuretano termoplástico rígido aromático de control fabricado con metilendis(isocianato), junto con una mejorada resistencia a la intemperie debido a su estructura alifática. Los artículos moldeados son transparentes e incoloros, con excelentes propiedades ópticas.

5 Ejemplo 3

Se sintetiza un poliuretano termoplástico rígido de la presente invención, utilizando el proceso de extrusión reactiva de una "sola etapa" del Ejemplo 1. El diisocianato comprende esencialmente una mezcla del 36% de 1,3-cis bis(isocianatometil)ciclohexano, 18% de 1,3-trans bis(isocianatometil)ciclohexano, 13% de 1,4-cis bis(isocianatometil)ciclohexano y 33% de 1,4-trans bis(isocianatometil)ciclohexano, añadida en un 56'84% en peso. Esta composición es abreviada como ADI (mezcla de diisocianatos alifáticos). El diol extensor de cadena es CHDM-D, en un 41'99% en peso. Este producto es 1,4-ciclohexanodimetanol de Eastman. La proporción de grupos reactivos diisocianato a grupos reactivos hidroxilo (NCO/OH) es 1'005/1'000. El catalizador es el catalizador de organoestaño bis(dodeciltio) dimetilestannano, Fomrez UL-22, añadido en un 0'12% en peso. El lubricante es ADVAWAX 280 (N,N'-etilen bisestearamida) de AKROCHEM, añadido en un 0'5% en peso. Los estabilizantes son Irganox 1010 (éster de neopentantetraol del ácido 3,5-diterc-butyl-4-hidroxi-hidrocinámico), añadido en un 0'25% en peso, y tris(nonilfenil)fosfito (TNPP) añadido en un 0'3% en peso.

El poliuretano termoplástico rígido de este ejemplo tiene únicamente una resistencia ligeramente menor pero un módulo mayor que el correspondiente poliuretano termoplástico rígido aromático de control fabricado con metilendis(isocianato), junto con una mejorada resistencia a la intemperie debido a su estructura alifática. Los artículos moldeados son transparentes e incoloros, con excelentes propiedades ópticas.

25 Ejemplo 4

Se sintetiza un poliuretano termoplástico rígido de la presente invención como sigue. El diisocianato comprende esencialmente una mezcla del 36% de 1,3-cis bis(isocianatometil)ciclohexano, 18% de 1,3-trans bis(isocianatometil)ciclohexano, 13% de 1,4-cis bis(isocianatometil)ciclohexano y 33% de 1,4-trans bis(isocianatometil)ciclohexano, añadida en un 56'84% en peso. Esta composición es abreviada como ADI (mezcla de diisocianatos alifáticos). El diol extensor de cadena es una mezcla de dioles UNOXOL™, en un 41'99% en peso. Este producto es esencialmente una mezcla del 36% de 1,3-cis ciclohexanodimetanol, 18% de 1,3-trans ciclohexanodimetanol, 13% de 1,4-cis ciclohexanodimetanol y 33% de 1,4-trans ciclohexanodimetanol de Dow. La proporción de grupos reactivos diisocianato a grupos reactivos hidroxilo (NCO/OH) es 1'005/1'000. El catalizador es el catalizador de organoestaño bis(dodeciltio) dimetilestannano, Fomrez UL-22, añadido en un 0'12% en peso. El lubricante es ADVAWAX 280 (N,N'-etilen bisestearamida) de AKROCHEM, añadido en un 0'5% en peso. Los estabilizantes son Irganox 1010 (éster de neopentantetraol del ácido 3,5-diterc-butyl-4-hidroxi-hidrocinámico), añadido en un 0'25% en peso, y tris(nonilfenil)fosfito (TNPP) añadido en un 0'3% en peso.

El poliuretano termoplástico rígido de este ejemplo tiene significativamente mayor resistencia (más de cinco veces) y mayor módulo que el poliuretano termoplástico rígido del Ejemplo Comparativo 1.

Ejemplo 5

Se sintetiza un poliuretano termoplástico rígido de la presente invención, en un mezclador Haake Rheomix 3000p equipado con una cámara de 310 cm³ y rotores de rodillos. El reactor se purga bien con nitrógeno, se calienta a 170°C y los rotores se ponen a 50 rpm. Utilizando una jeringa de plástico, se añade rápidamente a la cámara una cantidad pesada de diol UNOXOL™ (Dow). Este diol es una mezcla de aproximadamente el 36% de 1,3-cis ciclohexanodimetanol, aproximadamente el 18% de 1,3-trans ciclohexanodimetanol, aproximadamente el 13% de 1,4-cis ciclohexanodimetanol y aproximadamente el 33% de 1,4-trans ciclohexanodimetanol. Luego se añade, utilizando una jeringa de plástico, una cantidad pesada de una mezcla isómera de diisocianatos alifáticos (Dow). La mezcla de diisocianatos comprende aproximadamente el 36% de 1,3-cis bis(isocianatometil)ciclohexano, aproximadamente el 18% de 1,3-trans bis(isocianatometil)ciclohexano, aproximadamente el 13% de 1,4-cis bis(isocianatometil)ciclohexano y aproximadamente el 33% de 1,4-trans bis(isocianatometil)ciclohexano. La proporción molar de diisocianato a diol es 1'04:1'00. Se aumenta la velocidad de los rotores a 200 rpm y, 30 segundos más tarde, se añaden cuatro gotas de catalizador de octoato estannoso DABCO T-9 (Air Products), y después se afloja el émbolo para tapar el orificio de alimentación. El par torsor aumenta rápidamente a aproximadamente 165 newtons/metro, después disminuye gradualmente y se estabiliza a unos 40 newtons/metro. Comparado con los controles (Ejemplo Comparativo 2 y Ejemplo Comparativo 3), esta invención alcanza, de forma sorprendente, un par torsor máximo aproximadamente 3'5 veces más grande durante la polimerización, y un par torsor final aproximadamente 2'0 veces más grande a la conclusión de la polimerización. Este superior par torsor máximo medido puede indicar polimerización más rápida, lo que es ventajoso en la fabricación. El superior par torsor final también puede indicar la consecución de mayor peso molecular, lo que a menudo conduce a propiedades mecánicas mejoradas. Después de 10 minutos, se desconectan los rotores y el producto fundido de poliuretano termoplástico (TPU) rígido de ingeniería se saca con espátulas de latón, se extiende sobre una lámina de Teflón, después se seca durante la noche en un secador desecante. En el producto se hace una calorimetría de barrido diferencial con un DSC 2910 V4.4E de TA Instruments, utilizando el programa siguiente: (1) realizar el primer barrido desde temperatura ambiente hasta 300°C, a 20°C/minuto; (2) enfriar a temperatura ambiente, a 30°C/minuto; (3) realizar un segundo barrido desde temperatura ambiente hasta 300°C, a 20°C/minuto; (4) enfriar a

ES 2 349 665 T3

temperatura ambiente, a 30°C/minuto. La temperatura de transición vítrea, medida para el segundo barrido térmico, es aproximadamente 98'9°C. La temperatura de transición vítrea de este polímero del ejemplo es aproximadamente 30°C menor que los polímeros de control, y puede ser un resultado de la mezcla isómera de diisocianatos en esta invención.

5 Ejemplo comparativo 1

Se sintetiza el poliuretano termoplástico rígido de la presente invención, utilizando el proceso de extrusión reactiva de una "sola etapa" del Ejemplo 1. El diisocianato es H12MDI [4,4'-metileno-bis(ciclohexil isocianato)], añadido en un 63'86% en peso. El diol extensor de cadena es una mezcla de dioles UNOXOL™, en un 34'97% en peso. Este producto es esencialmente una mezcla del 36% de 1,3-cis ciclohexanodimetanol, 18% de 1,3-trans ciclohexanodimetanol, 13% de 1,4-cis ciclohexanodimetanol, y 33% de 1,4-trans ciclohexanodimetanol de Dow. La proporción de grupos reactivos diisocianato a grupos reactivos hidroxilo (NCO/OH) es 1'005/1'000. El catalizador es el catalizador de organoestaño bis(dodeciltio)dimetilestannano, Fomrez UL-22, añadido en un 0'12% en peso. El lubricante es ADVAWAX 280 (N,N'-etilen bis-estearamida) de AKROCHEM, añadido en un 0'5% en peso. Los estabilizantes son Irganox 1010 (éster de neopentanotetraol del ácido 3,5-diterc-butyl-4-hidroxihidrocínámico), añadido en un 0'25% en peso, y tris (nonilfenil)fosfito (TNPP) añadido en un 0'3% en peso.

Ejemplo comparativo 2

Se sintetiza una resina de poliuretano termoplástico alifático rígido de ingeniería, comparativo, en un mezclador Haake Rheomix 3000p equipado con una cámara de 310 cm³ y rotores de rodillos. El reactor se purga bien con nitrógeno, se calienta a 170°C y los rotores se ponen a 50 rpm. Utilizando una jeringa de plástico, se añade rápidamente a la cámara una cantidad pesada de diol UNOXOL™ (Dow). Este diol es una mezcla de aproximadamente el 36% de 1,3-cis ciclohexanodimetanol, aproximadamente el 18% de 1,3-trans ciclohexanodimetanol, aproximadamente el 13% de 1,4-cis ciclohexanodimetanol y aproximadamente el 33% de 1,4-trans ciclohexanodimetanol. Luego se añade, utilizando una jeringa de plástico, diisocianato de isoforona (IPDI, Aldrich). La proporción molar de diisocianato a diol es 1'04:1'00. Se aumenta la velocidad de los rotores a 200 rpm y, 30 segundos más tarde, se añaden cuatro gotas de catalizador de octoato estannoso DABCO T-9 (Air Products), y después se afloja el émbolo para tapar el orificio de alimentación. El par torsor aumenta rápidamente a aproximadamente 45 newtons/metro, después disminuye gradualmente y se estabiliza a unos 25 newtons/metro. Después de 10 minutos, se desconectan los rotores y el producto fundido de poliuretano termoplástico (TPU) rígido de ingeniería se saca con espátulas de latón, se extiende sobre una lámina de Teflón, después se seca durante la noche en un secador desecante. En el producto se hace una calorimetría de barrido diferencial con un DSC 2910 V4.4E de TA Instruments, utilizando el programa siguiente: (1) realizar el primer barrido desde temperatura ambiente hasta 300°C, a 20°C/minuto; (2) enfriar a temperatura ambiente, a 30°C/minuto; (3) realizar un segundo barrido desde temperatura ambiente hasta 300°C, a 20°C/minuto; (4) enfriar a temperatura ambiente, a 30°C/minuto. La temperatura de transición vítrea, medida para el segundo barrido térmico, es aproximadamente 137'0°C.

Ejemplo comparativo 3

Se sintetiza una resina de poliuretano termoplástico alifático rígido de ingeniería, comparativo, en un mezclador Haake Rheomix 3000p equipado con una cámara de 310 cm³ y rotores de rodillos. El reactor se purga bien con nitrógeno, se calienta a 170°C y los rotores se ponen a 50 rpm. Utilizando una jeringa de plástico, se añade rápidamente a la cámara una cantidad pesada de diol UNOXOL™ (Dow). Este diol es una mezcla de aproximadamente el 36% de 1,3-cis ciclohexanodimetanol, aproximadamente el 18% de 1,3-trans ciclohexanodimetanol, aproximadamente el 13% de 1,4-cis ciclohexanodimetanol y aproximadamente el 33% de 1,4-trans ciclohexanodimetanol. Luego se añade, utilizando una jeringa de plástico, 4,4'-metileno-bis(ciclohexil isocianato) (H12MDI, Aldrich). La proporción molar de diisocianato a diol es 1'04:1'00. Se aumenta la velocidad de los rotores a 200 rpm y, 30 segundos más tarde, se añaden cuatro gotas de catalizador de octoato estannoso DABCO T-9 (Air Products), y después se afloja el émbolo para tapar el orificio de alimentación. El par torsor aumenta rápidamente a aproximadamente 46 newtons/metro, después disminuye gradualmente y se estabiliza a aproximadamente 18 newtons/metro. Después de 10 minutos, se desconectan los rotores y el producto fundido de poliuretano termoplástico (TPU) rígido de ingeniería se saca con espátulas de latón, se extiende sobre una lámina de Teflón, después se seca durante la noche en un secador desecante. En el producto se hace una calorimetría de barrido diferencial con un DSC 2910 V4.4E de TA Instruments, utilizando el programa siguiente: (1) realizar el primer barrido desde temperatura ambiente hasta 300°C, a 20°C/minuto; (2) enfriar a temperatura ambiente, a 30°C/minuto; (3) realizar un segundo barrido desde temperatura ambiente hasta 300°C, a 20°C/minuto; (4) enfriar a temperatura ambiente, a 30°C/minuto. La temperatura de transición vítrea, medida para el segundo barrido térmico, es aproximadamente 132'8°C.

Los datos en las Tablas I y II siguientes muestran las propiedades mejoradas de los uretanos termoplásticos rígidos de la presente invención, en relación con los uretanos termoplásticos rígidos de técnica anterior.

65

Tabla I

	Resistencia a la flexión, psi	Resistencia a la flexión, MPa	Módulo elástico de flexión, 10 ⁵ psi	Módulo elástico de flexión, GPa	Resistencia a la tracción en la rotura, psi	Resistencia a la tracción en la rotura, MPa	Módulo de elasticidad a la tracción, 10 ⁵ psi	Módulo de elasticidad a la tracción, GPa	Tg, °C
Ejemplo 1	15'266	105	3'90	2'69	11'324	78	3'6	2'48	53'4
TPU aromático de control comparativo	13'000	90	3'30	2'28	9'901	68	2'7	1'86	
Ejemplo 2	15'386	106	3'80	2'62	11'049	76	3'7	2'55	65'0
TPU aromático de control comparativo	14'000	97	3'40	2'34	10'041	69	3'1	2'14	
Ejemplo 3	15'642	108	3'90	2'69	9'651	67	4'0	2'76	93'0
TPU aromático de control comparativo	14'000	97	3'30	2'28	11'496	79	2'8	1'93	
Ejemplo 4	17'269	119	4'40	3'03	10'036	69	4'5	3'10	94'2
Ejemplo Comparativo TPU rígido basado en H12MDI	4'656	32	3'01	2'07	1'653	11	3'2	2'19	127'1

psi = libras por pulgada cuadrada

MPa = megapascal = 10⁶ pascales

GPa = gigapascal = 10⁹ pascales

Tabla II

	Resistencia a la flexión, MPa	Diferencia frente al Control	Módulo elástico de flexión, GPa	Diferencia frente al Control	Resistencia a la tracción en la rotura, MPa	Diferencia frente al Control	Módulo de elasticidad a la tracción, GPa	Diferencia frente al Control	Tg, °C
Ejemplo 1	105		2'69		78		2'48		53'4
TPU aromático de control comparativo	90	17%	2'28	18%	68	14%	1'86	33%	
Ejemplo 2	106		2'62		76		2'55		65'0
TPU aromático de control comparativo	97	10%	2'34	12%	69	10%	2'14	19%	
Ejemplo 3	108		2'69		67		2'76		93'0
TPU aromático de control comparativo	97	12%	2'28	18%	79	-16%	1'93	43%	
Ejemplo 4	119		3'03		69		3'10		94'2
Ejemplo Comparativo TPU rígido basado en H12MDI	32	272%	2'07	46'6%	11	529%	2'19	42%	127'1

MPa = megapascal = 10⁶ pascales

GPa = gigapascal = 10⁹ pascales

ES 2 349 665 T3

La resistencia y el módulo elástico a la flexión se miden según ASTM, método de ensayo D790.

La resistencia y módulo de elasticidad a la tracción se miden según ASTM, método de ensayo D638.

- 5 La temperatura de transición vítrea (T_g) se mide mediante calorimetría de barrido diferencial, escaneando desde -40°C hasta 250°C , a $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$, seguido por enfriamiento hasta -40°C , a $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$, y después un segundo barrido desde -40°C hasta 177°C , a $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$, para determinar la T_g .

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 349 665 T3

REIVINDICACIONES

1. Un poliuretano termoplástico rígido fabricado haciendo reaccionar un diisocianato con un diol, en donde el diisocianato comprende una mezcla de isómeros posicionales y geométricos de bis(isocianatometil)ciclohexano.

2. El poliuretano termoplástico rígido de la reivindicación 1, en donde el diol comprende un diol seleccionado del grupo que se compone de uno o más isómeros posicionales y geométricos de ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol y mezclas de los mismos, 1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol, 1,4:3,6-dianhidro-2,5-bis-O-(2-hidroxietil)-D-glucitol, y 4,4'-(1-metiletilideno)bisciclohexanol.

3. El poliuretano termoplástico rígido de la reivindicación 1, en donde el diisocianato comprende esencialmente una mezcla de isómeros posicionales y geométricos de bis(isocianatometil)ciclohexano, y en donde el diol comprende esencialmente un diol seleccionado del grupo que se compone de uno o más isómeros posicionales y geométricos de ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol y mezclas de los mismos, 1,4:3,6-dianhidro-D-glucitol, 1,4:3,6-dianhidro-2,5-bis-O-(2-hidroxietil)-D-glucitol, 4,4'-(1-metiletilideno)bisciclohexanol y mezclas de los mismos.

4. El poliuretano termoplástico rígido de la reivindicación 1, en donde el diisocianato consta esencialmente de una mezcla de 1,3-cis, 1,3-trans, 1,4-cis y 1,4-trans bis(isocianatometil)ciclohexano, y en donde el diol consta esencialmente de una mezcla de 1,3-cis, 1,3-trans, 1,4-cis y 1,4-trans ciclohexanodimetanol.

5. El poliuretano termoplástico rígido de la reivindicación 4, en donde el contenido 1,3-cis del diisocianato está en el intervalo del 20 al 50 por ciento en peso del diisocianato, en donde el contenido 1,3-trans del diisocianato está en el intervalo del 5 al 35 por ciento en peso del diisocianato, en donde el contenido 1,4-cis del diisocianato está en el intervalo del 5 al 30 por ciento en peso del diisocianato, en donde el contenido 1,4-trans del diisocianato está en el intervalo del 15 al 50 por ciento en peso del diisocianato, en donde el contenido 1,3-cis del diol está en el intervalo del 20 al 50 por ciento en peso del diol, en donde el contenido 1,3-trans del diol está en el intervalo del 5 al 35 por ciento en peso del diol, en donde el contenido 1,4-cis del diol está en el intervalo del 5 al 30 por ciento en peso del diol, y en donde el contenido 1,4-trans del diol está en el intervalo del 15 al 50 por ciento en peso del diol.

6. El poliuretano termoplástico rígido de la reivindicación 4, en donde el contenido 1,3-cis del diisocianato es aproximadamente el 36 por ciento en peso del diisocianato, en donde el contenido 1,3-trans del diisocianato es aproximadamente el 18 por ciento en peso del diisocianato, en donde el contenido 1,4-cis del diisocianato es aproximadamente el 13 por ciento en peso del diisocianato, en donde el contenido 1,4-trans del diisocianato es aproximadamente el 33 por ciento en peso del diisocianato, en donde el contenido 1,3-cis del diol es aproximadamente el 36 por ciento en peso del diol, en donde el contenido 1,3-trans del diol es aproximadamente el 18 por ciento en peso del diol, en donde el contenido 1,4-cis del diol es aproximadamente el 13 por ciento en peso del diol, y en donde el contenido 1,4-trans del diol es aproximadamente el 33 por ciento en peso del diol.

7. El poliuretano termoplástico rígido de la reivindicación 2, en donde el diol comprende además poli(tetrametilen éter)glicol.

8. Un objeto fabricado del poliuretano termoplástico rígido de la reivindicación 1.

9. El objeto de la reivindicación 8, en donde el objeto está seleccionado del grupo que se compone de acristalamiento arquitectónico, acristalamiento de seguridad/balístico, acristalamiento para vehículos, acristalamiento de señales y pantallas, acristalamiento para invernaderos, acristalamiento de células solares, techos solares de automoción, componentes del alumbrado de automoción, componentes para el panel de instrumentos y elegantes de automoción, una lente óptica, monturas y cristales para gafas, una esfera o cúpula para iluminación, iluminación de utilidad, un vial para recolección de sangre, dispositivos médicos, equipación deportiva, equipo de protección personal para recreo e industria, una película, una lámina, un tubo extruido con forma o hueco, y un artículo moldeado.

10. Un objeto fabricado del poliuretano termoplástico rígido de la reivindicación 3.

11. El objeto de la reivindicación 10, en donde el objeto está seleccionado del grupo que se compone de acristalamiento arquitectónico, acristalamiento de seguridad/balístico, acristalamiento para vehículos, acristalamiento de señales y pantallas, acristalamiento para invernaderos, acristalamiento de células solares, techos solares de automoción, componentes del alumbrado de automoción, componentes para el panel de instrumentos y elegantes de automoción, una lente óptica, monturas y cristales para gafas, una esfera o cúpula para iluminación, iluminación de utilidad, un vial para recolección de sangre, dispositivos médicos, equipación deportiva, equipo de protección personal para recreo e industria, una película, una lámina, un tubo extruido con forma o hueco, y un artículo moldeado.