

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 907 349**

51 Int. Cl.:

C08G 18/75 (2006.01)
A43B 13/04 (2006.01)
C08G 18/00 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.11.2017 PCT/JP2017/040836**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.05.2018 WO18092744**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2017 E 17871310 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.01.2022 EP 3543273**

54 Título: **Resina de poliuretano termoplástica para espumación y método de producción de la misma, y artículo moldeado**

30 Prioridad:

17.11.2016 JP 2016224421

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.04.2022

73 Titular/es:

MITSUI CHEMICALS, INC. (100.0%)
5-2, Higashi-Shimbashi 1-chome, Minato-ku
Tokyo 105-7122, JP

72 Inventor/es:

HASEGAWA, DAISUKE;
KAGEOKA, MASAKAZU;
AOKI, WATARU;
SARUWATARI, MASUMI y
YAMASAKI, SATOSHI

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 907 349 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Resina de poliuretano termoplástica para espumación y método de producción de la misma, y artículo moldeado

5 Campo técnico

La presente invención se refiere al uso de una resina de poliuretano termoplástica según la reivindicación 1 para formar un artículo moldeado espumado mediante un método de moldeo de espuma, y a un artículo moldeado espumado obtenido mediante moldeo de espuma de la resina de poliuretano termoplástica.

10

Técnica anterior

Generalmente, una resina de poliuretano termoplástica (TPU) es un cuerpo elástico de caucho obtenido mediante la reacción de un poliisocianato, un polioliol de alto peso molecular y un polioliol de bajo peso molecular, e incluye un segmento duro formado mediante la reacción del poliisocianato y el polioliol de bajo peso molecular y un segmento blando formado mediante la reacción del poliisocianato y el polioliol de alto peso molecular.

15

Se ha sabido que la resina de poliuretano termoplástica, junto con un agente espumante, se funde y moldea, de modo que se obtiene un artículo moldeado espumado.

20

En concreto, por ejemplo, se ha propuesto que un gránulo de la resina de poliuretano termoplástica se produce a partir de un 4,4'-difenilmetanodiiisocianato (MDI) como poliisocianato, un poliéster polioliol compuesto por un ácido adípico y un 1,4-butanodiol como polioliol de alto peso molecular y un 1,4-butanodiol como polioliol de bajo peso molecular, y el gránulo, junto con un agente espumante, se funde y moldea, de modo que se obtiene un artículo moldeado espumado (ref.: documento de patente 1).

25

Además, el documento US 2015/183922 A1 se refiere, entre otras cosas, a una composición de poliisocianato, producida mediante la reacción de bis(isocianatometil)ciclohexano con trimetilolpropano. Según un ejemplo, se obtiene un poliuretano haciendo reaccionar 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano con un polioliol y, a continuación, con isoforesidamina. Se hace reaccionar dicho poliuretano con una composición de poliisocianato para formar una resina de poliuretano termoestable. Para someter a ensayo la resistencia a la humedad, se sumergió una muestra en agua caliente de 80°C durante una semana.

30

El documento US 2009/036630 A1 se refiere a composiciones de resina de poliuretano, que incluyen un prepolímero de uretano con un grupo hidrógeno activo y un poliisocianato, o un prepolímero de uretano con un grupo isocianato y un compuesto de hidrógeno activo. Las composiciones de resina de poliuretano son adecuadas para su uso como adhesivos para adherir bases de resina de baja polaridad, tales como películas de poliolefina. Según un ejemplo, se forma un prepolímero a partir de 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano y un polioliol. Se hace reaccionar el prepolímero con un polioliol, se recubre sobre una película de nailon y se cura a 40°C durante 3 días.

35

40

Lista de referencias**Documento de patente**

45 Documento de patente 1: publicación de solicitud de patente estadounidense sin examinar n.º 2012/0329892

Sumario de la invención**Problema que va a resolverse mediante la invención**

50

En la resina de poliuretano termoplástica del documento de patente 1 anteriormente descrito, las propiedades mecánicas tales como la resistencia al desgarro son insuficientes, y se requiere una mejora adicional de las propiedades mecánicas.

55

Un objeto de la presente invención es proporcionar una resina de poliuretano termoplástica de espumación que tenga excelentes propiedades mecánicas.

Medios para resolver el problema

60

La presente invención se refiere a [1] el uso de una resina de poliuretano termoplástica para formar un artículo moldeado espumado mediante un método de moldeo de espuma, siendo la resina de poliuretano termoplástica un producto de reacción de un componente de poliisocianato que contiene un bis(isocianatometil)ciclohexano y un componente de polioliol, en el que el bis(isocianatometil)ciclohexano es un 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, y en un pico de cromatograma obtenido mediante la medición de la resina de poliuretano termoplástica de espumación con cromatografía de permeación en gel, el área de un componente de alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso de 400.000 o más con respecto al área total del pico es del 25% o más y del 60% o menos.

65

[2] El uso tal como se describe en el punto [1] anteriormente descrito, en el que una temperatura de agregación de la resina de poliuretano termoplástica medida con un calorímetro diferencial de barrido es de 90°C o más y de 180°C o menos.

[3] El uso tal como se describe en el punto [1] ó [2] anteriormente descrito, en el que el 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano contiene un isómero trans en una razón del 70% en moles o más y del 96% en moles o menos.

Además, la presente invención se refiere a [4] un artículo moldeado espumado que puede obtenerse mediante moldeo de espuma de la resina de poliuretano termoplástica según uno cualquiera de los puntos [1] a [3] anteriormente descritos.

[5] El artículo moldeado descrito en el punto [4] anteriormente descrito, que es una entresuela.

[6] El artículo moldeado descrito en el punto [4] anteriormente descrito, que es un amortiguador.

[7] El artículo moldeado descrito en el punto [4] anteriormente descrito, que es una almohadilla para pulido mecánico químico.

[8] El artículo moldeado descrito en el punto [4] anteriormente descrito, que es un elemento del interior de un automóvil.

Efecto de la invención

La resina de poliuretano termoplástica usada para formar un artículo moldeado espumado mediante un método de moldeo de espuma según la presente invención contiene un componente de alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso en un intervalo específico en una razón específica. Por tanto, puede reducirse la rotura de la espuma en el momento de la espumación y puede obtenerse una celda diminuta uniforme. Como resultado, pueden lograrse excelentes propiedades mecánicas.

Según un método para producir una resina de poliuretano termoplástica de espumación, se incluye una etapa de tratamiento térmico de un periodo de tiempo relativamente largo, de modo que la resina de poliuretano termoplástica de espumación pueda contener el componente de alto peso molecular en una razón específica. Por tanto, puede obtenerse una resina de poliuretano termoplástica de espumación que tiene excelentes propiedades mecánicas.

El artículo moldeado espumado de la presente invención se somete a moldeo de espuma a partir de la resina de poliuretano termoplástica de espumación, de modo que pueden lograrse excelentes propiedades mecánicas.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra un cromatograma en el momento de la medición de una resina de poliuretano termoplástica de espumación del ejemplo 2 y del ejemplo comparativo 1 con cromatografía de permeación en gel.

Descripción de realizaciones

Una resina de poliuretano termoplástica de espumación (es decir, una resina de poliuretano termoplástica para espumación) se obtiene permitiendo que un componente de poliisocianato reaccione con un componente de polioliol.

Es decir, la resina de poliuretano termoplástica de espumación es un producto de reacción del componente de poliisocianato con el componente de polioliol.

En la presente invención, el componente de poliisocianato contiene un bis(isocianatometil)ciclohexano como componente esencial.

En vista de la estructura simétrica y la mejora de la rigidez de la resina de poliuretano termoplástica de espumación, se usa un 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano como bis(isocianatometil)ciclohexano.

El 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano incluye un estereoisómero de cis-1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (denominado a continuación en el presente documento isómero cis-1,4) y trans-1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (denominado a continuación en el presente documento isómero trans-1,4). En la presente invención, el 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano contiene el isómero trans-1,4 en una razón de, por ejemplo, el 60% en moles o más, preferiblemente el 70% en moles o más, más preferiblemente el 80% en moles o más, aún más preferiblemente el 85% en moles o más, y, por ejemplo, el 99% en moles o menos, preferiblemente el 96% en moles o menos, más preferiblemente el 90% en moles o menos. Dicho de otro modo, en el 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, la cantidad total del isómero trans-1,4 y del isómero cis-1,4 es del 100% en moles, de modo que el isómero cis-1,4 está contenido en una razón de, por ejemplo, el 1% en moles o más, preferiblemente el 4% en moles o más, más preferiblemente el

10% en moles o más, y, por ejemplo, el 40% en moles o menos, preferiblemente el 30% en moles o menos, más preferiblemente el 20% en moles o menos, aún más preferiblemente el 15% en moles o menos.

5 Cuando la razón de contenido del isómero trans-1,4 es el límite inferior anteriormente descrito o más, pueden mejorarse las propiedades mecánicas de un artículo moldeado espumado de poliuretano que va a obtenerse (descrito más adelante). Cuando la razón de contenido del isómero trans-1,4 es el límite superior anteriormente descrito o menos, pueden mejorarse la dureza, la resistencia a la rotura y la resistencia al desgarro del artículo moldeado espumado de poliuretano que va a obtenerse (descrito más adelante).

10 El bis(isocianatometil)ciclohexano puede producirse a partir de, por ejemplo, un bis(aminometil)ciclohexano comercialmente disponible y un bis(aminometil)ciclohexano obtenido mediante un método descrito en la publicación de patente japonesa sin examinar n.º 2011-6382 mediante, por ejemplo, un método de fosgenación en dos etapas con calor y frío (método directo) y un método de salificación descritos en la publicación de patente japonesa sin examinar n.º H7-309827 y la publicación de patente japonesa sin examinar n.º 2014-55229, y un método sin fosgenación descrito
15 en la publicación de patente japonesa sin examinar n.º 2004-244349 y la publicación de patente japonesa sin examinar n.º 2003-212835.

El bis(isocianatometil)ciclohexano también puede prepararse como un producto modificado siempre que no se vea perjudicado el excelente efecto de la presente invención.

20 Los ejemplos del producto modificado del bis(isocianatometil)ciclohexano incluyen multímeros del bis(isocianatometil)ciclohexano (por ejemplo, dímero (por ejemplo, producto modificado con uretodiona) o trímero (por ejemplo, producto modificado con isocianurato o producto modificado con iminooxadiazindiona)); productos modificados con biuret (por ejemplo, producto modificado con biuret producido mediante la reacción del
25 bis(isocianatometil)ciclohexano con agua); productos modificados con alofanato (por ejemplo, producto modificado con alofanato producido mediante la reacción del bis(isocianatometil)ciclohexano con un alcohol monohidroxilado o un alcohol dihidroxilado); productos modificados con poliol (por ejemplo, producto modificado con poliol (aducto) producido mediante la reacción del bis(isocianatometil)ciclohexano con un alcohol trihidroxilado); productos modificados con oxadiazintriona (por ejemplo, oxadiazintriona producida mediante la reacción del
30 bis(isocianatometil)ciclohexano con un gas de ácido carbónico); y productos modificados con carbodiimida (por ejemplo, producto modificado con carbodiimida producido mediante reacción de condensación por descarboxilación del bis(isocianatometil)ciclohexano).

35 El componente de poliisocianato también puede contener otro poliisocianato, tal como un poliisocianato alifático, un poliisocianato aromático y un poliisocianato aralifático, como componente opcional siempre que no se vea perjudicado el excelente efecto de la presente invención.

Los ejemplos del poliisocianato alifático incluyen etilendiisocianato, trimetilendiisocianato, tetrametilendiisocianato, pentametilendiisocianato (PDI), hexametilendiisocianato (HDI), octametilendiisocianato, nonametilendiisocianato, 2,2'-
40 dimetilpentanodiisocianato, 2,2,4-trimetilhexanodiisocianato, decametilendiisocianato, butenodiisocianato, 1,3-butadieno-1,4-diisocianato, 2,4,4-trimetilhexametilendiisocianato, 1,6,11-undecametilentriisocianato, 1,3,6-hexametilentriisocianato, 1,8-diisocianato-4-isocianatometiloctano, 2,5,7-trimetil-1,8-diisocianato-5-isocianatometiloctano, carbonato de bis(isocianatoetil), bis(isocianatoetil) éter, ω,ω' -diisocianato de dipropil éter de 1,4-butilenglicol, éster isocianatometilico de lisina, triisocianato de lisina, hexanoato de 2-isocianatoetil-2,6-
45 diisocianato, hexanoato de 2-isocianatopropil-2,6-diisocianato, bis(4-isocianato-n-butiliden)pentaeritritol y caproato de 2,6-diisocianatometilo.

Un ejemplo del poliisocianato alifático incluye un poliisocianato alicíclico (excluyendo bis(isocianatometil)ciclohexano).

50 Los ejemplos del poliisocianato alicíclico (excluyendo bis(isocianatometil)ciclohexano) incluyen isoforondiisocianato (IPDI), trans-trans-, trans-cis- y cis-cis-diciclohexilmetanodiisocianato y una mezcla de los mismos (MDI hidrogenado), 1,3- ó 1,4-ciclohexanodiisocianato y una mezcla de los mismos, 1,3- ó 1,4-bis(isocianatoetil)ciclohexano, metilciclohexanodiisocianato, 2,2'-dimetildiciclohexilmetanodiisocianato, diisocianato de ácido dímero, 2,5-
55 diisocianatometilbiciclo-[2,2,1]-heptano, 2,6-diisocianatometilbiciclo-[2,2,1]-heptano (NBDI) que es un isómero del mismo, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-isocianatometilbiciclo-[2,2,1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-isocianatometilbiciclo-[2,2,1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-5-(2-isocianatoetil)-biciclo-[2,2,1]-heptano, 2-isocianatometil-3-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo-[2,2,1]-heptano, 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-5-(2-isocianatoetil)-biciclo-[2,2,1]-heptano y 2-isocianatometil-2-(3-isocianatopropil)-6-(2-isocianatoetil)-biciclo-[2,2,1]-heptano.

60 Los ejemplos del poliisocianato aromático incluyen 2,4-tolilendiisocianato, 2,6-tolilendiisocianato y una mezcla de isómeros del tolilendiisocianato (TDI); 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 2,4'-difenilmetanodiisocianato, 2,2'-difenilmetanodiisocianato y una mezcla de isómeros opcional del difenilmetanodiisocianato (MDI); toluidindiisocianato (TODI); parafenilendiisocianato; y naftalendiisocianato (NDI).

65 Los ejemplos del poliisocianato aralifático incluyen 1,3- ó 1,4-xililendiisocianato y una mezcla de los mismos (XDI), y

1,3- ó 1,4-tetrametilxililendiisocianato y una mezcla de los mismos (TMXDI).

Estos otros poliisocianatos pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

5 El otro poliisocianato también puede prepararse como un producto modificado siempre que no se vea perjudicado el excelente efecto de la presente invención.

10 Los ejemplos del producto modificado del otro poliisocianato incluyen multímeros (tales como dímero o trímero), productos modificados con biuret, productos modificados con alofanato, productos modificados con polioliol, productos modificados con oxadiazintriona y productos modificados con carbodiimida del otro poliisocianato.

15 La razón de contenido del otro poliisocianato con respecto a la cantidad total del componente de poliisocianato es de, por ejemplo, el 50% en masa o menos, preferiblemente el 30% en masa o menos, más preferiblemente el 20% en masa o menos.

El componente de poliisocianato puede contener un monoisocianato como componente opcional siempre que no se vea perjudicado el excelente efecto de la presente invención.

20 Los ejemplos del monoisocianato incluyen metilisocianato, etilisocianato, n-hexilisocianato, ciclohexilisocianato, 2-etilhexilisocianato, fenilisocianato y bencilisocianato.

La razón de contenido del monoisocianato con respecto a la cantidad total del componente de poliisocianato es de, por ejemplo, el 20% en masa o menos, preferiblemente el 10% en masa o menos.

25 Como componente de poliisocianato, preferiblemente, se usa un bis(isocianatometil)ciclohexano solo.

30 En la presente invención, como componente de polioliol, se usa habitualmente un componente que tiene un peso molecular de 60 o más y de 5000 o menos y que contiene un compuesto que tiene dos o más grupos hidroxilo en una molécula (denominado a continuación en el presente documento compuesto que contiene grupos hidroxilo). Como componente de polioliol, preferiblemente, se usan en combinación un primer componente de polioliol que tiene un peso molecular de 400 o más y de 5000 o menos y un segundo componente de polioliol que tiene un peso molecular de 60 o más y por debajo de 400.

35 Cuando un polímero está contenido en el componente de polioliol, como peso molecular del polímero, se usa un peso molecular promedio en número. En un caso de este tipo, el peso molecular promedio en número puede determinarse con medición mediante un método de CPG, y un índice de hidroxilo y la formulación de cada uno de los componentes que polimerizan el polímero (lo mismo a continuación en el presente documento).

40 Como primer componente de polioliol, por ejemplo, se usa un compuesto que tiene un peso molecular dentro del intervalo anteriormente descrito y que tiene dos o más grupos hidroxilo en una molécula y, preferiblemente, se usa un polímero que tiene un peso molecular promedio en número dentro del intervalo anteriormente descrito y que tiene dos o más grupos hidroxilo en una molécula.

45 Para ser específicos, los ejemplos del primer componente de polioliol incluyen poliéter polioliol, poliéster polioliol, policarbonato polioliol, polioliol de aceite vegetal, poliolefina polioliol y polioliol acrílico.

Los ejemplos del poliéter polioliol incluyen polioxialquilen polioliol y politetrametilen éter polioliol.

50 El polioxialquilen polioliol es un polímero de adición de un óxido de alquileno con un polioliol de bajo peso molecular o una poliamina de bajo peso molecular como iniciador.

Un ejemplo del polioliol de bajo peso molecular incluye el segundo polioliol que va a describirse más adelante.

55 Los ejemplos del óxido de alquileno incluyen óxido de propileno, óxido de etileno y óxido de butileno. Estos óxidos de alquileno pueden usarse solos o en combinación de dos o más. Entre estos, preferiblemente, se usan un óxido de propileno y un óxido de etileno. Un ejemplo del polioxialquilen polioliol incluye un polietilenglicol, un polipropilenglicol y un copolímero al azar y/o de bloque de un óxido de propileno y un óxido de etileno.

60 Un ejemplo del politetrametilen éter polioliol incluye un polímero de apertura de anillo (politetrametilen éter glicol) obtenido mediante la polimerización catiónica de tetrahidrofurano y un politetrametilen éter glicol amorfo (no cristalino) que copolimeriza un tetrahidrofurano sustituido con alquilo o un alcohol dihidroxilado (descrito más adelante) con una unidad de polimerización de tetrahidrofurano.

65 Amorfo (no cristalino) se define como un estado de ser líquido a una temperatura normal (25°C) (lo mismo a continuación en el presente documento).

Un ejemplo del poliéster poliol incluye un policondensado obtenido permitiendo que el poliol de bajo peso molecular anteriormente descrito reaccione con un ácido polibásico en condiciones conocidas.

5 Los ejemplos del ácido polibásico incluyen ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados tales como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido metilsuccínico, ácido glutárico, ácido adípico, 1,1-dimetil-1,3-dicarboxipropano, ácido 3-metil-3-etilglutárico, ácido azelaico, ácido sebácico y otros ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados (número de carbonos de 11 a 13); ácidos dicarboxílicos alifáticos insaturados tales como ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y otros; ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido ortoftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido toluenodicarboxílico, ácido naftalenodicarboxílico y otros; ácidos dicarboxílicos alicíclicos tales como ácido hexahidroftálico y otros; otros ácidos carboxílicos tales como ácido dímero, ácido dímero hidrogenado, ácido HET y otros; anhídridos derivados de ácidos carboxílicos tales como anhídridos oxálicos, anhídridos succínicos, anhídridos maleicos, anhídridos ftálicos, anhídridos 2-alkil (C₁₂ a C₁₈)-succínicos, anhídridos tetrahidroftálicos y anhídridos trimelíticos; y, además, haluros de ácido derivados de ácidos carboxílicos tales como dicloruros de oxalilo, dicloruros de ácido adípico y dicloruros de ácido sebácico.

15 Un ejemplo del poliéster poliol incluye un poliéster poliol derivado de plantas, para ser específicos, un poliéster poliol a base de aceite vegetal obtenido sometiendo un ácido hidroxicarboxílico tal como un ácido graso de aceite vegetal que contiene grupos hidroxilo (por ejemplo, ácido graso de aceite de ricino que contiene un ácido ricinoleico o ácido graso de aceite de ricino hidrogenado que contiene un ácido 12-hidroxiesteárico) a una reacción de condensación en condiciones conocidas con el poliol de bajo peso molecular anteriormente descrito como iniciador.

20 Los ejemplos del poliéster poliol incluyen un poliéster poliol a base de lactona incluyendo una policaprolactona poliol y una polivalerolactona poliol obtenidas sometiendo lactonas tales como ϵ -caprolactona y γ -valerolactona y lactidas tales como L-lactida y D-lactida a una polimerización por apertura de anillo con el poliol de bajo peso molecular anteriormente descrito (preferiblemente, alcohol dihidroxilado (descrito más adelante)) como iniciador y, además, un copolímero de estos con el alcohol dihidroxilado (descrito más adelante).

25 Los ejemplos del policarbonato poliol incluyen un polímero de apertura de anillo de carbonato de etileno con el poliol de bajo peso molecular anteriormente descrito (preferiblemente, alcohol dihidroxilado (descrito más adelante)) como iniciador y un policarbonato poliol amorfo obtenido copolimerizando alcoholes dihidroxilados (descritos más adelante) tales como 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol con el polímero de apertura de anillo.

30 Los ejemplos del poliol de aceite vegetal incluyen aceites vegetales que contienen grupos hidroxilo tales como aceite de ricino y aceite de coco. Además, los ejemplos de los mismos incluyen un poliol de aceite de ricino y un poliol de aceite de ricino modificado con éster obtenido permitiendo que un ácido graso de aceite de ricino reaccione con un polipropileno poliol.

35 Los ejemplos de la poliolefina poliol incluyen un polibutadieno poliol y un copolímero de etileno-acetato de vinilo parcialmente saponificado.

40 Un ejemplo del poliol acrílico incluye un copolímero obtenido copolimerizando un acrilato que contiene grupos hidroxilo con un monómero de vinilo copolimerizable que es copolimerizable con el acrilato que contiene grupos hidroxilo.

45 Los ejemplos del acrilato que contiene grupos hidroxilo incluyen (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, (met)acrilato de 2,2-dihidroximetilbutilo, poli(maleato de hidroxialquilo) y poli(fumarato de hidroxialquilo). Preferiblemente, se usa un (met)acrilato de 2-hidroxietilo.

50 Los ejemplos del monómero de vinilo copolimerizable incluyen (met)acrilatos de alquilo (números de carbonos de 1 a 12) tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de s-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de isopentilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de isononilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de ciclohexilo; vinilos aromáticos tales como estireno, viniltolueno y α -metilestireno; cianuros de vinilo tales como (met)acrilonitrilo; monómeros de vinilo que contienen un grupo carboxilo tales como ácido (met)acrílico, ácido fumárico, ácido maleico y ácido itacónico, o ésteres alquílicos de los mismos; poli(met)acrilatos de alcanopoliol tales como di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de butilenglicol, di(met)acrilato de hexanodiol y di(met)acrilato de oligoetilenglicol; y monómeros de vinilo que contienen un grupo isocianato tales como 3-(2-isocianato-2-propil)- α -metilestireno.

55 El poliol acrílico puede obtenerse copolimerizando el acrilato que contiene grupos hidroxilo con el monómero de vinilo copolimerizable en presencia de un disolvente apropiado y un iniciador de polimerización.

60 Los ejemplos del poliol acrílico incluyen un poliol de silicona y un poliol fluorado.

65 Un ejemplo del poliol de silicona incluye un poliol acrílico en el que se combina un compuesto de silicona que contiene un grupo vinilo, tal como γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano, como monómero de vinilo copolimerizable en la

copolimerización del polioli acrílico anteriormente descrito.

5 Un ejemplo del polioli fluorado incluye un polioli acrílico en el que se combina un compuesto fluorado que contiene un grupo vinilo, tal como tetrafluoroetileno y clorotrifluoroetileno, como monómero de vinilo copolimerizable en la copolimerización del polioli acrílico anteriormente descrito.

Estos primeros componentes de polioli pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

10 Como primer componente de polioli, preferiblemente, se usan un poliéter polioli y un poliéster polioli, más preferiblemente, se usan un polietilenglicol, un politetrametilen éter glicol y una policaprolactona polioli, aún más preferiblemente, se usa una policaprolactona polioli.

15 Cuando el primer componente de polioli es el polioli anteriormente descrito, puede obtenerse un artículo moldeado espumado de poliuretano (descrito más adelante) que tiene excelentes propiedades mecánicas tales como resistencia a la rotura y resistencia al desgarro.

20 El peso molecular promedio en número del primer componente de polioli es de, por ejemplo, 400 o más, preferiblemente 500 o más, más preferiblemente 1000 o más, aún más preferiblemente 2000 o más, y, por ejemplo, 5000 o menos, preferiblemente 4000 o menos, más preferiblemente 3000 o menos.

Cuando el peso molecular del primer componente de polioli está dentro del intervalo anteriormente descrito, pueden desarrollarse excelentes propiedades mecánicas incluso en el caso de un aumento en la razón de expansión.

25 Un ejemplo del segundo componente de polioli incluye un compuesto (monómero) que tiene dos o más grupos hidroxilo en una molécula y que tiene un peso molecular de 60 o más y por debajo de 400.

30 Para ser específicos, los ejemplos del segundo componente de polioli incluyen alcoholes polihidroxilados incluyendo alcoholes dihidroxilados tales como etilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butilenglicol (1,4-butanodiol, 1,4-BD), 1,3-butilenglicol, 1,2-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2,2,2-trimetilpentanodiol, 3,3-dimetilheptano, alcano (C₇ a C₁₁)-diol, ciclohexanodimetanol (1,3- ó 1,4-ciclohexanodimetanol y una mezcla de los mismos), ciclohexanodiol (1,3- ó 1,4-ciclohexanodiol y una mezcla de los mismos), 1,4-dihidroxi-2-buteno, 2,6-dimetil-1-octeno-3,8-diol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, 1,2-bencenodiol (también conocido como catecol), 1,3-bencenodiol, 1,4-bencenodiol, bisfenol A y el producto hidrogenado del mismo; alcoholes trihidroxilados tales como glicerina, trimetilolpropano y triisopropanolamina; y alcoholes tetrahidroxilados tales como tetrametilolmetano (pentaeritritol) y diglicerina.

Estos segundos componentes de polioli pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

40 Como segundo componente de polioli, preferiblemente, se usa un alcohol dihidroxilado, más preferiblemente, se usa un 1,4-butanodiol.

45 Cuando el segundo componente de polioli es el polioli anteriormente descrito, puede obtenerse un artículo moldeado espumado de poliuretano (descrito más adelante) que tiene excelentes propiedades mecánicas tales como resistencia a la rotura.

El peso molecular promedio en número del segundo componente de polioli es de, por ejemplo, 60 o más, preferiblemente 80 o más, y, por ejemplo, por debajo de 400, preferiblemente, por debajo de 300.

50 Cuando el peso molecular del segundo componente de polioli está dentro del intervalo anteriormente descrito, puede aumentarse la razón de expansión y puede obtenerse un artículo moldeado espumado de poliuretano ligero (descrito más adelante).

55 En el componente de polioli, como razón de contenido del primer componente de polioli y el segundo componente de polioli, la razón del primer componente de polioli con respecto a la cantidad total del primer componente de polioli y el segundo componente de polioli es de, por ejemplo, el 5% en moles o más, preferiblemente el 7% en moles o más, más preferiblemente el 10% en moles o más, aún más preferiblemente el 20% en moles o más, y, por ejemplo, el 75% en moles o menos, preferiblemente el 65% en moles o menos, más preferiblemente el 50% en moles o menos. La razón del segundo componente de polioli con respecto a la cantidad total del primer componente de polioli y el segundo componente de polioli es de, por ejemplo, el 25% en moles o más, preferiblemente el 35% en moles o más, más preferiblemente el 50% en moles o más, y, por ejemplo, el 95% en moles o menos, preferiblemente el 93% en moles o menos, más preferiblemente el 90% en moles o menos, aún más preferiblemente el 80% en moles o menos.

65 Cuando la razón de contenido del primer componente de polioli y el segundo componente de polioli está dentro del intervalo anteriormente descrito, pueden mejorarse las propiedades mecánicas del artículo moldeado espumado de poliuretano que va a obtenerse (descrito más adelante).

La resina de poliuretano termoplástica de espumación puede obtenerse mediante un método de producción que incluye una etapa de reacción y una etapa de tratamiento térmico.

5 La etapa de reacción es una etapa de obtener un producto primario (producto de reacción antes del tratamiento térmico) permitiendo que el componente de poliisocianato anteriormente descrito reaccione con el componente de poliol anteriormente descrito.

10 Para hacer reaccionar cada uno de los componentes descritos anteriormente (componente de poliisocianato, componente de poliol), por ejemplo, se usa un método conocido tal como el método en una sola etapa ("*one-shot*") y el método del prepolímero. Preferiblemente, se usa un método del prepolímero.

15 Cuando cada uno de los componentes descritos anteriormente reacciona mediante el método del prepolímero, puede obtenerse un artículo moldeado espumado de poliuretano (descrito más adelante) que tiene excelentes propiedades mecánicas.

Para ser específicos, en el método del prepolímero, en primer lugar, el componente de poliisocianato reacciona con el primer componente de poliol, de modo que se sintetiza un prepolímero de poliuretano terminado con grupos isocianato (etapa de síntesis de prepolímero).

20 En la etapa de síntesis de prepolímero, el componente de poliisocianato reacciona con el primer componente de poliol mediante, por ejemplo, un método de polimerización tal como polimerización en masa y polimerización en disolución.

25 En la polimerización en masa, por ejemplo, bajo una corriente de gas de nitrógeno, el componente de poliisocianato reacciona con el primer componente de poliol a una temperatura de reacción de, por ejemplo, 50°C o más, y, por ejemplo, 250°C o menos, preferiblemente 200°C o menos, durante, por ejemplo, 0,5 horas o más, y, por ejemplo, 15 horas o menos.

30 En la polimerización en disolución, se añaden el componente de poliisocianato y el primer componente de poliol a un disolvente orgánico para reaccionar a una temperatura de reacción de, por ejemplo, 50°C o más, y, por ejemplo, 120°C o menos, preferiblemente 100°C o menos, durante, por ejemplo, 0,5 horas o más, y, por ejemplo, 15 horas o menos.

35 Los ejemplos del disolvente orgánico incluyen cetonas tales como acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona y ciclohexanona; nitrilos tales como acetonitrilo; ésteres alquílicos tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo y acetato de isobutilo; hidrocarburos alifáticos tales como n-hexano, n-heptano y octano; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclohexano y metilciclohexano; hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, xileno y etilbenceno; ésteres de éter de glicol tales como acetato de metil-Cellosolve, acetato de etil-Cellosolve, acetato de metil-Carbitol, acetato de etil-Carbitol, acetato de etil éter de etilenglicol, acetato de metil éter de propilenglicol, acetato de 3-metil-3-metoxibutilo y 3-etoxipropionato de etilo; éteres tales como dietil éter, tetrahidrofurano y dioxano; hidrocarburos alifáticos halogenados tales como cloruro de metilo, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, bromuro de metilo, yoduro de metileno y dicloroetano; y disolventes polares apróticos tales como N-metilpirrolidona, dimetilformamida, N,N'-dimetilacetamida, dimetilsulfóxido y hexametildisfosfonilamida.

45 Además, en la reacción de polimerización anteriormente descrita, por ejemplo, puede añadirse un catalizador de formación de uretano conocido tal como aminas y un compuesto organometálico, según sea necesario.

Los ejemplos de las aminas incluyen aminas terciarias tales como trietilamina, trietilendiamina, bis-(2-dimetilaminoetil) éter y N-metilmorfolina; sales de amonio cuaternario tales como tetraetilhidroxilamonio; e imidazoles tales como imidazol y 2-etil-4-metilimidazol.

50 Los ejemplos del compuesto organometálico incluyen compuestos de organoestaño tales como acetato de estaño, octilato de estaño, oleato de estaño, laurato de estaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dimetilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dimercapto de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dineodecanoato de dibutilestaño, dimercapto de dioctilestaño, dilaurato de dioctilestaño y dicloruro de dibutilestaño; compuestos de organoplomo tales como octanoato de plomo y naftenato de plomo; compuestos de organoníquel tales como naftenato de níquel; compuestos de organocobalto tales como naftenato de cobalto; compuestos de organocobre tales como octenoato de cobre; y compuestos de organobismuto tales como octanoato de bismuto (octilato de bismuto) y neodecanoato de bismuto, y, preferiblemente, se usan un octilato de estaño y un octilato de bismuto.

60 Además, los ejemplos del catalizador de formación de uretano incluyen sales de potasio tales como carbonato de potasio, acetato de potasio y octilato de potasio.

Estos catalizadores de formación de uretano pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

65 La razón de adición del catalizador de formación de uretano con respecto a 10000 partes en masa de la cantidad total del componente de poliisocianato y el primer componente de poliol es de, por ejemplo, 0,001 partes en masa o más, preferiblemente 0,01 partes en masa o más, y, por ejemplo, 1 parte en masa o menos, preferiblemente 0,5 partes en

masa o menos.

5 En la reacción de polimerización anteriormente descrita, pueden retirarse un componente de poliisocianato sin reaccionar, un catalizador y un disolvente orgánico (cuando se usan el catalizador y el disolvente orgánico) mediante, por ejemplo, un método de retirada conocido tal como destilación y extracción.

10 En la etapa de síntesis de prepolímero, como razón de mezclado de cada uno de los componentes, la razón equivalente (grupo isocianato/grupo hidroxilo) del grupo isocianato en el componente de poliisocianato con respecto al grupo hidroxilo en el primer componente de polioliol es de, por ejemplo, 2,0 o más, preferiblemente 2,5 o más, y, por ejemplo, 20 o menos, preferiblemente 15 o menos, más preferiblemente 10 o menos, aún más preferiblemente 6,0 o menos.

15 Para ser más específicos, como razón de mezclado de cada uno de los componentes en la etapa de síntesis de prepolímero, la razón del componente de poliisocianato con respecto a 100 partes en masa del primer componente de polioliol es de, por ejemplo, 5 partes en masa o más, preferiblemente 10 partes en masa o más, más preferiblemente 15 partes en masa o más, y, por ejemplo, 100 partes en masa o menos, preferiblemente 70 partes en masa o menos, más preferiblemente 50 partes en masa o menos, aún más preferiblemente 30 partes en masa o menos.

20 En el método, los componentes anteriormente descritos reaccionan hasta que la razón de contenido del grupo isocianato alcanza, por ejemplo, el 1,0% en masa o más, preferiblemente el 3,0% en masa o más, más preferiblemente el 4,0% en masa o más, y, por ejemplo, el 30,0% en masa o menos, preferiblemente el 19,0% en masa o menos, más preferiblemente el 16,0% en masa o menos, aún más preferiblemente el 12,0% en masa o menos, aún más preferiblemente el 10,0% en masa o menos, de manera particularmente preferible el 5,0% en masa o menos. De esta manera, puede obtenerse el prepolímero de poliuretano terminado con grupos isocianato.

25 El contenido de grupos isocianato (razón de contenido del grupo isocianato) puede obtenerse mediante un método conocido tal como el método de valoración con di-n-butilamina y análisis por FTIR.

30 A continuación, en este método, el prepolímero de poliuretano terminado con grupos isocianato obtenido tal como se describió anteriormente reacciona con el segundo componente de polioliol, de modo que se obtiene un producto primario del componente de poliisocianato y el componente de polioliol (etapa de extensión de cadena).

Es decir, en este método, el segundo componente de polioliol es un agente de extensión de cadena.

35 En la etapa de extensión de cadena, el prepolímero de poliuretano terminado con grupos isocianato reacciona con el segundo componente de polioliol mediante, por ejemplo, un método de polimerización tal como la polimerización en masa anteriormente descrita y la polimerización en disolución anteriormente descrita.

40 La temperatura de reacción es de, por ejemplo, temperatura ambiente o más, preferiblemente 50°C o más, y, por ejemplo, 200°C o menos, preferiblemente 150°C o menos, y el tiempo de reacción es de, por ejemplo, 5 minutos o más, preferiblemente 1 hora o más, y, por ejemplo, 72 horas o menos, preferiblemente 48 horas o menos.

45 Como razón de mezclado de cada uno de los componentes, la razón equivalente (grupo isocianato/grupo hidroxilo) del grupo isocianato en el prepolímero de poliuretano terminado con grupos isocianato con respecto al grupo hidroxilo en el segundo componente de polioliol es de, por ejemplo, 0,75 o más, preferiblemente 0,9 o más, y, por ejemplo, 1,3 o menos, preferiblemente 1,1 o menos.

50 Para ser más específicos, como razón de mezclado de cada uno de los componentes en la etapa de extensión de cadena, la razón del segundo componente de polioliol con respecto a 100 partes en masa del prepolímero de poliuretano terminado con grupos isocianato es de, por ejemplo, 1,0 parte en masa o más, preferiblemente 2,0 partes en masa o más, más preferiblemente 3,0 partes en masa o más, y, por ejemplo, 30 partes en masa o menos, preferiblemente 20 partes en masa o menos, más preferiblemente 15 partes en masa o menos, aún más preferiblemente 10 partes en masa o menos, de manera particularmente preferible 6,0 partes en masa o menos.

55 En la etapa de extensión de cadena, para ajustar la concentración de segmento duro (descrita más adelante) de la resina de poliuretano termoplástica de espumación que va a obtenerse, también puede combinarse el primer componente de polioliol además del segundo componente de polioliol.

60 En la etapa de extensión de cadena, cuando se combina el primer componente de polioliol, la razón de mezclado del mismo con respecto a 100 partes en masa del prepolímero de poliuretano terminado con grupos isocianato es de, por ejemplo, 5 partes en masa o más, preferiblemente 10 partes en masa o más, más preferiblemente 50 partes en masa o más, y, por ejemplo, 120 partes en masa o menos, preferiblemente 100 partes en masa o menos, y la razón de mezclado del mismo con respecto a 1 parte en masa del segundo componente de polioliol es de, por ejemplo, 10 partes en masa o más, preferiblemente 20 partes en masa o más, y, por ejemplo, 100 partes en masa o menos, preferiblemente 50 partes en masa o menos, más preferiblemente 30 partes en masa o menos.

65

Además, en la reacción, puede añadirse el catalizador de formación de uretano anteriormente descrito según sea necesario. El catalizador de formación de uretano puede combinarse en el prepolímero de poliuretano terminado con grupos isocianato y/o el segundo componente de polioliol, y también puede combinarse por separado en el momento de la mezcla de estos.

5 Como método para obtener el producto primario anteriormente descrito, cuando se usa el método en una sola etapa ("one-shot"), el componente de poliisocianato y el componente de polioliol (que incluye el primer componente de polioliol y el segundo componente de polioliol) se combinan simultáneamente para agitarse y mezclarse en una razón de tal manera que la razón equivalente (grupo isocianato/grupo hidroxilo) del grupo isocianato en el componente de poliisocianato con respecto al grupo hidroxilo en el componente de polioliol es de, por ejemplo, 0,9 o más, preferiblemente 0,95 o más, más preferiblemente 0,98 o más, y, por ejemplo, 1,2 o menos, preferiblemente 1,1 o menos, más preferiblemente 1,08 o menos.

15 La agitación y el mezclado se realizan, por ejemplo, bajo una atmósfera de gas inerte (por ejemplo, nitrógeno) a una temperatura de reacción de, por ejemplo, 40°C o más, preferiblemente 100°C o más, y, por ejemplo, 280°C o menos, preferiblemente 260°C o menos, y un tiempo de reacción de, por ejemplo, 30 segundos o más y 1 hora o menos.

20 El método para la agitación y el mezclado no está particularmente limitado, y se usa un método para la agitación y el mezclado usando un dispositivo de mezclado conocido tal como un tanque de mezclado equipado con un dispersador, un dispositivo de disolución y una pala de turbina, un dispositivo de mezclado por contacto a alta presión o baja presión de tipo circulación, una mezcladora de alta velocidad de agitación, una mezcladora estática, una amasadora, una prensa extrusora de rotación uniaxial o biaxial y una cinta transportadora.

25 En el momento de la agitación y el mezclado, pueden añadirse el catalizador de formación de uretano anteriormente descrito y el disolvente orgánico anteriormente descrito en una razón apropiada según sea necesario.

30 La etapa de tratamiento térmico es una etapa de obtener un producto secundario (producto de reacción después del tratamiento térmico, es decir, la resina de poliuretano termoplástica de espumación que es un producto de reacción) sometiendo el producto primario anteriormente descrito a tratamiento térmico.

35 En la etapa de tratamiento térmico, el producto primario obtenido en la etapa de reacción anteriormente descrita se somete a tratamiento térmico dejando reposar durante un periodo de tratamiento térmico predeterminado a una temperatura de tratamiento térmico predeterminada para, después de eso, secarse a 50°C o más y 100°C o menos durante 6 horas o más y 3 días o menos.

La temperatura de tratamiento térmico es de 50°C o más, preferiblemente 60°C o más, más preferiblemente 70°C o más, y 100°C o menos, preferiblemente 90°C o menos.

40 Cuando la temperatura de tratamiento térmico es el límite inferior anteriormente descrito o más, puede estar contenido de manera eficiente un componente de alto peso molecular en una razón predeterminada, y cuando la temperatura de tratamiento térmico es el límite superior anteriormente descrito o menos, puede mejorarse la resistencia a la decoloración por luz ultravioleta (UV) del artículo moldeado espumado de poliuretano que va a obtenerse (descrito más adelante).

45 El periodo de tratamiento térmico es de 3 días o más, preferiblemente 4 días o más, más preferiblemente 5 días o más, aún más preferiblemente 6 días o más, y 10 días o menos, preferiblemente 9 días o menos, más preferiblemente 8 días o menos.

50 Cuando el periodo de tratamiento térmico es el límite inferior anteriormente descrito o más, puede estar contenido un componente de alto peso molecular en la resina de poliuretano termoplástica de espumación que va a obtenerse en una cantidad predeterminada o más, de modo que pueden mejorarse las propiedades mecánicas del artículo moldeado espumado de poliuretano que va a obtenerse (descrito más adelante), y cuando el periodo de tratamiento térmico es el límite superior anteriormente descrito o menos, puede suprimirse el contenido de componente de alto peso molecular en la resina de poliuretano termoplástica de espumación que va a obtenerse en una cantidad predeterminada o menos, de modo que pueden mejorarse las propiedades mecánicas y la resistencia a la decoloración por luz ultravioleta (UV) del artículo moldeado espumado de poliuretano que va a obtenerse (descrito más adelante).

De esta manera, puede obtenerse la resina de poliuretano termoplástica de espumación.

60 Además, puede añadirse un aditivo conocido a la resina de poliuretano termoplástica de espumación según sea necesario. Los ejemplos del mismo incluyen antioxidantes, estabilizadores resistentes al calor, absorbentes de ultravioleta, estabilizadores resistentes a la luz, además, plastificantes, inhibidores del bloqueo, agentes de liberación, pigmentos, tintes, lubricantes, cargas, inhibidores de la hidrólisis, inhibidores de la corrosión, cargas y agentes que imparten coloración azul. Estos aditivos pueden añadirse en el momento de la mezcla, en el momento de la síntesis o después de la síntesis de cada uno de los componentes.

65

El estabilizador resistente al calor no está particularmente limitado, y se usa un estabilizador resistente al calor conocido (por ejemplo, descrito en un catálogo de BASF Japan). Para ser más específicos, los ejemplos del mismo incluyen un estabilizador al calor de tratamiento a base de fósforo, un estabilizador al calor de tratamiento a base de lactona y un estabilizador al calor de tratamiento a base de azufre.

5 El absorbedor de ultravioleta no está particularmente limitado, y se usa un absorbedor de ultravioleta conocido (por ejemplo, descrito en un catálogo de BASF Japan). Para ser más específicos, los ejemplos del mismo incluyen un absorbedor de ultravioleta de benzotriazol, un absorbedor de ultravioleta de triazina y un absorbedor de ultravioleta de benzofenona.

10 El estabilizador resistente a la luz no está particularmente limitado, y se usa un estabilizador resistente a la luz conocido (por ejemplo, descrito en un catálogo de ADEKA CORPORATION). Para ser más específicos, los ejemplos del mismo incluyen un estabilizador a la luz de benzoato y un estabilizador a la luz de amida impedida.

15 Cada uno de estos aditivos se añade con respecto a la resina de poliuretano termoplástica de espumación en una razón de, por ejemplo, el 0,01% en masa o más, preferiblemente el 0,1% en masa o más, y, por ejemplo, el 3,0% en masa o menos, preferiblemente el 2,0% en masa o menos.

20 La resina de poliuretano termoplástica de espumación obtenida mediante el método de producción contiene el componente de alto peso molecular (componente que tiene un peso molecular promedio en peso de 400.000 o más, preferiblemente 500.000 o más) en una razón específica. Por tanto, pueden mejorarse las propiedades mecánicas del artículo moldeado espumado de poliuretano que va a obtenerse (descrito más adelante).

25 Para ser específicos, la razón de contenido del componente de alto peso molecular de la resina de poliuretano termoplástica de espumación corresponde al área del componente de alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso de 400.000 o más con respecto al área total del pico en el pico del cromatograma obtenido mediante la medición de la resina de poliuretano termoplástica de espumación con cromatografía de permeación en gel, y es del 25% o más, preferiblemente el 30% o más, más preferiblemente el 36% o más, aún más preferiblemente el 40% o más, de manera particularmente preferible el 44% o más, y el 60% o menos, preferiblemente el 55% o menos, más preferiblemente el 50% o menos, aún más preferiblemente el 46% o menos, de manera particularmente preferible el 45% o menos. El pico del cromatograma es una curva de distribución de peso molecular derivada de la resina de poliuretano termoplástica de espumación, y se elimina el pico derivado de impurezas tales como el disolvente.

30 En la presente invención, la razón de contenido del componente de alto peso molecular de la resina de poliuretano termoplástica de espumación se mide con cromatografía de permeación en gel equipada con un refractómetro diferencial (medición por CPG) en las condiciones específicas (ref.: ejemplos que se describen más adelante).

35 Para ser específicos, en la presente invención, la resina de poliuretano termoplástica de espumación obtenida se sumerge, por ejemplo, en N-metilpirrolidona para agitarse y disolverse a, por ejemplo, 80°C o más y 120°C o menos (preferiblemente, a aproximadamente 100°C), durante, por ejemplo, 2 horas o más y 8 horas o menos, y se enfría la disolución obtenida hasta temperatura ambiente (25°C) para después filtrarse, preparando de ese modo una disolución de muestra. A continuación, se somete la disolución de muestra a medición por CPG según las condiciones de los ejemplos que se describen más adelante usando cromatografía de permeación en gel equipada con el refractómetro diferencial.

40 Cuando el componente de alto peso molecular de la resina de poliuretano termoplástica de espumación es el límite inferior anteriormente descrito o más, puede aumentarse la viscosidad elongacional y puede reducirse la rotura de la espuma en el momento de la espumación, de modo que puede conservarse la uniformidad de una celda diminuta. Como resultado, pueden mejorarse las propiedades mecánicas del artículo moldeado espumado de poliuretano que va a obtenerse (descrito más adelante).

45 Cuando el componente de alto peso molecular de la resina de poliuretano termoplástica de espumación es el límite superior anteriormente descrito o menos, puede suprimirse un aumento extremo de la viscosidad elongacional, de modo que pueden controlarse fácilmente la espumación. Como resultado, puede suprimirse el deterioro del artículo moldeado espumado de poliuretano que va a obtenerse (descrito más adelante) basado en el calor y la cizalladura, y puede mejorarse la resistencia a la decoloración por luz ultravioleta (UV).

50 La concentración de segmento duro de la resina de poliuretano termoplástica de espumación es de, por ejemplo, el 3% en masa o más, preferiblemente el 5% en masa o más, más preferiblemente el 8% en masa o más, y, por ejemplo, el 55% en masa o menos, preferiblemente el 50% en masa o menos, más preferiblemente el 45% en masa o menos, aún más preferiblemente el 35% en masa o menos, de manera particularmente preferible el 20% en masa o menos.

55 Cuando la concentración de segmento duro de la resina de poliuretano termoplástica de espumación está dentro del intervalo anteriormente descrito, puede mejorarse la uniformidad de la celda que constituye el artículo moldeado espumado de poliuretano que va a obtenerse (descrito más adelante).

60

65

La concentración de segmento duro (segmento duro formado mediante la reacción del componente de poliisocianato con el segundo componente de polioliol) de la resina de poliuretano termoplástica de espumación puede calcularse, por ejemplo, a partir de la razón de mezclado (carga) de cada uno de los componentes (ref.: ejemplos que se describen más adelante).

5 La temperatura de agregación de la resina de poliuretano termoplástica de espumación corresponde a la de la fase de segmento duro en la resina de poliuretano termoplástica de espumación, y es de, por ejemplo, 75°C o más, preferiblemente 90°C o más, más preferiblemente 100°C o más, aún más preferiblemente 110°C o más, de manera particularmente preferible 130°C o más, y, por ejemplo, 200°C o menos, preferiblemente 180°C o menos, más
10 preferiblemente 170°C o menos, aún más preferiblemente 150°C o menos, de manera particularmente preferible 140°C o menos.

15 Cuando la temperatura de agregación de la resina de poliuretano termoplástica de espumación es el límite inferior anteriormente descrito o más, pueden mejorarse la resistencia a la rotura y la resistencia al desgarro del artículo moldeado espumado de poliuretano que va a obtenerse (descrito más adelante), y cuando la temperatura de agregación de la resina de poliuretano termoplástica de espumación es el límite superior anteriormente descrito o menos, puede lograrse una mejora de la resiliencia por rebote y la supresión de la deformación permanente por compresión del artículo moldeado espumado de poliuretano que va a obtenerse (descrito más adelante).

20 La temperatura de agregación de la resina de poliuretano termoplástica de espumación puede medirse, por ejemplo, mediante calorimetría diferencial de barrido (medición por DSC) en conformidad con las condiciones de los ejemplos.

25 La dureza (ASKER A (en conformidad con la norma JIS K7311 (1995)), ASKER D (en conformidad con la norma JIS K7311 (1995))) de la resina de poliuretano termoplástica de espumación es de, por ejemplo, 50A o más, preferiblemente 70A o más, más preferiblemente 72A o más, aún más preferiblemente 75A o más, de manera particularmente preferible 78A o más, y, por ejemplo, 60D o menos, preferiblemente 55D o menos, más preferiblemente 50D o menos, aún más preferiblemente 95A o menos, de manera particularmente preferible 90A o menos, de manera especialmente preferible 85A o menos.

30 La presente invención incluye un artículo moldeado espumado, para ser específicos, un artículo moldeado espumado que incluye la resina de poliuretano termoplástica de espumación anteriormente descrita en la presente invención. El artículo moldeado espumado se somete a moldeo de espuma a partir de la resina de poliuretano termoplástica de espumación.

35 El artículo moldeado espumado se obtiene moldeando la resina de poliuretano termoplástica de espumación anteriormente descrita mediante un método de moldeo por espumación conocido tal como el método de espumación por extrusión, el método de espumación por inyección y el método de espumación con perlas.

40 Para ser específicos, en el método de espumación por extrusión, por ejemplo, se funde la resina de poliuretano termoplástica de espumación anteriormente descrita, y se amasa un agente espumante conocido (por ejemplo, gas de dióxido de carbono supercrítico) para después extruirse, de modo que puede obtenerse un artículo moldeado espumado de poliuretano.

45 En el método de espumación por inyección, por ejemplo, se funde la resina de poliuretano termoplástica de espumación anteriormente descrita, y se amasa un agente espumante conocido (por ejemplo, gas de dióxido de carbono supercrítico) para después inyectarse y moldearse con un molde metálico, de modo que puede obtenerse un artículo moldeado espumado de poliuretano.

50 En el método de espumación con perlas, por ejemplo, se funde la resina de poliuretano termoplástica de espumación anteriormente descrita, y se amasa un agente espumante conocido (por ejemplo, gas de dióxido de carbono supercrítico) y, a continuación, se corta una hebra de cuerpo espumante descargada para dar un trozo que tiene un tamaño apropiado, de modo que se obtiene un perla espumante. Se funde la perla espumante obtenida y se moldea con un molde metálico, de modo que puede obtenerse un artículo moldeado espumado de poliuretano.

55 La uniformidad (en conformidad con los ejemplos que se describen más adelante) de la celda en el artículo moldeado espumado obtenido es de, por ejemplo, 4 o más, preferiblemente por encima de 4, y, por ejemplo, 5 o menos.

60 La densidad del núcleo (en conformidad con los ejemplos que se describen más adelante) del artículo moldeado espumado es de, por ejemplo, 0,01 g/cm³ o más, preferiblemente 0,05 g/cm³ o más, más preferiblemente 0,10 g/cm³ o más, aún más preferiblemente 0,20 g/cm³ o más, y, por ejemplo, 0,5 g/cm³ o menos, preferiblemente 0,4 g/cm³ o menos, más preferiblemente 0,30 g/cm³ o menos.

65 La dureza (en conformidad con los ejemplos que se describen más adelante, en conformidad con la norma JIS K7312 (1996)) del artículo moldeado espumado es de, por ejemplo, 1C o más, preferiblemente 10C o más, más preferiblemente 30C o más, aún más preferiblemente 35C o más, y, por ejemplo, 80C o menos, preferiblemente 70C o menos, más preferiblemente 50C o menos, aún más preferiblemente 45C o menos, de manera particularmente

preferible 42C o menos.

5 La resiliencia por rebote (en conformidad con los ejemplos que se describen más adelante) del artículo moldeado espumado es de, por ejemplo, el 5% o más, preferiblemente el 30% o más, más preferiblemente el 40% o más, aún más preferiblemente el 50% o más, de manera particularmente preferible el 70% o más, de manera especialmente preferible el 73% o más, y, por ejemplo, el 85% o menos, preferiblemente el 83% o menos.

10 La deformación permanente por compresión (en conformidad con los ejemplos que se describen más adelante) del artículo moldeado espumado es de, por ejemplo, el 0,1% o más, preferiblemente el 1% o más, y, por ejemplo, el 40% o menos, preferiblemente el 25% o menos, más preferiblemente el 20% o menos, aún más preferiblemente el 13% o menos, aún más preferiblemente el 11% o menos, aún más preferiblemente el 10% o menos, de manera particularmente preferible el 9% o menos.

15 La resistencia a la rotura (en conformidad con los ejemplos que se describen más adelante) del artículo moldeado espumado es de, por ejemplo, 1,0 MPa o más, preferiblemente 1,5 MPa o más, más preferiblemente 1,8 MPa o más, aún más preferiblemente 2,1 MPa o más, de manera particularmente preferible 2,4 MPa o más, y, por ejemplo, 5,0 MPa o menos, preferiblemente 4,5 MPa o menos.

20 La resistencia al desgarro (en conformidad con los ejemplos que se describen más adelante) del artículo moldeado espumado es de, por ejemplo, 2 kN/m o más, preferiblemente 3 kN/m o más, más preferiblemente 4 kN/m o más, aún más preferiblemente 6 kN/m o más, aún más preferiblemente 7 kN/m o más, de manera particularmente preferible 10 kN/m o más, y, por ejemplo, 30 kN/m o menos, preferiblemente 20 kN/m o menos.

25 La resistencia a la decoloración por luz ultravioleta (UV) del artículo moldeado espumado (en conformidad con los ejemplos que se describen más adelante) es de, por ejemplo, 0,1 o más, preferiblemente 0,3 o más, y, por ejemplo, 5 o menos, preferiblemente 3,5 o menos, más preferiblemente 2,5 o menos, aún más preferiblemente 2,3 o menos, aún más preferiblemente 2,0 o menos, de manera particularmente preferible 1,9 o menos.

30 El artículo moldeado de la presente invención se somete a moldeo de espuma a partir de la resina de poliuretano termoplástica de espumación, de modo que el artículo moldeado obtenido es el artículo moldeado espumado de poliuretano y tiene excelentes propiedades mecánicas.

35 Por tanto, el artículo moldeado de la presente invención puede usarse en una amplia variedad de campos, incluyendo mobiliario tal como colchones y sofás; tejidos para confección tales como almohadillas para sujetadores y hombreras; suministros médicos tales como materiales de amortiguación de pañales de papel, compresas higiénicas y cintas médicas; productos higiénicos tales como productos cosméticos, almohadillas y discos para limpieza facial; elementos de zapatos tales como suelas (suelas exteriores y suelas interiores) y entresuelas; artículos de calzado (tales como sandalias) en diversos usos tales como usos médicos; además, artículos de distribución de la presión corporal tales como almohadillas y cojines para vehículos; elementos que se tocan con la mano tales como la manija de la puerta, el salpicadero y la palanca de cambios; materiales termoaislantes de frigoríficos eléctricos y edificios; materiales de absorción de choques tales como amortiguadores; artículos de vehículos tales como rellenos, manillares de vehículos, elementos del interior de un automóvil y elementos del exterior de un automóvil; artículos para la producción de materiales semiconductores tales como almohadillas para pulido mecánico químico (CMP); artículos deportivos tales como materiales principales de bates y empuñaduras; y postes.

45 De entre todos ellos, el artículo moldeado de la presente invención se usa preferiblemente como entresuela, amortiguador, almohadilla para pulido mecánico químico (CMP), artículos deportivos o elemento del interior de un automóvil que requieren altas propiedades mecánicas.

50 Ejemplos

A continuación, se describe la presente invención basándose en los ejemplos de producción, ejemplos de síntesis, ejemplos y ejemplos comparativos. Sin embargo, la presente invención no está limitada por estos ejemplos. Todas las designaciones de "parte" o "partes" y "%" significan parte o partes en masa y % en masa, respectivamente, a menos que se especifique particularmente de otro modo en la siguiente descripción. Los valores numéricos específicos en una razón de mezclado (razón de contenido), un valor de propiedad y un parámetro usados en la siguiente descripción pueden reemplazarse por valores de límite superior (valores numéricos definidos como "o menos" o "por debajo de") o valores de límite inferior (valores numéricos definidos como "o más" o "por encima de") de los valores numéricos correspondientes en una razón de mezclado (razón de contenido), un valor de propiedad y un parámetro descritos en la sección "DESCRIPCIÓN DE REALIZACIONES" anteriormente descrita.

<Producción de bis(isocianatometil)ciclohexano>

65 Ejemplo de producción 1 (Producción de 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (1) (denominado a continuación en el presente documento 1,4-BIC (1)))

En conformidad con la descripción del ejemplo de producción 6 de la publicación de patente japonesa sin examinar n.º 2014-55229, se obtuvo un 1,4-bis(aminometil)ciclohexano que tenía una razón de isómero trans/isómero cis de 98/2 que tenía una pureza del 99,5% o más con un rendimiento del 92%.

5 Después de eso, en conformidad con la descripción del ejemplo de producción 1 de la publicación de patente japonesa sin examinar n.º 2014-55229, se realizó un método de fosgenación en dos etapas con calor y frío usando el 1,4-bis(aminometil)ciclohexano como material a presión, de modo que se obtuvieron 382 partes en masa de 1,4-BIC (1).

10 La pureza del 1,4-BIC (1) obtenido con medición por cromatografía de gases fue del 99,9%, la fase de color con medición por APHA fue de 5 y la razón de isómero trans/isómero cis con medición por ¹³C-RMN fue de 98/2. La concentración de cloro hidrolizable (denominada a continuación en el presente documento concentración de HC) fue de 18 ppm.

15 Ejemplo de producción 2 (Producción de 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (2) (denominado a continuación en el presente documento 1,4-BIC (2)))

20 Usando un 1,4-bis(aminometil)ciclohexano (fabricado por Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.) que tenía una razón de isómero trans/isómero cis de 93/7 con medición por ¹³C-RMN como material, se obtuvieron 385 partes en masa de 1,4-BIC (2) en conformidad con la descripción del ejemplo de producción 1 de la publicación de patente japonesa sin examinar n.º 2014-55229.

25 La pureza del 1,4-BIC (2) obtenido con medición por cromatografía de gases fue del 99,9%, la fase de color con medición por APHA fue de 5 y la razón de isómero trans/isómero cis con medición por ¹³C-RMN fue de 93/7. La concentración de HC fue de 19 ppm.

Ejemplo de producción 3 (Producción de 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (3) (denominado a continuación en el presente documento 1,4-BIC (3)))

30 Se cargó un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, un termómetro, un tubo de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno con 200 partes en masa de 1,4-BIC (1) obtenido en el ejemplo de producción 1 y 800 partes en masa de 1,4-BIC (2) obtenido en el ejemplo de producción 2 para después agitarse a temperatura ambiente durante 1 hora bajo una atmósfera de nitrógeno, de modo que se obtuvieron 1000 partes en masa de 1,4-BIC (3).

35 La pureza del 1,4-BIC (3) obtenido con medición por cromatografía de gases fue del 99,9%, la fase de color con medición por APHA fue de 5 y la razón de isómero trans/isómero cis con medición por ¹³C-RMN fue de 94/6. La concentración de HC fue de 19 ppm.

40 Ejemplo de producción 4 (Producción de 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (4) (denominado a continuación en el presente documento 1,4-BIC (4)))

45 Se cargó un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, un termómetro, un tubo de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno con 865 partes en masa de 1,4-BIC (2) obtenido en el ejemplo de producción 2 y 135 partes en masa de 1,4-BIC (7) obtenido en el ejemplo de producción 7 que se describe más adelante para después agitarse a temperatura ambiente durante 1 hora bajo una atmósfera de nitrógeno, de modo que se obtuvieron 1000 partes en masa de 1,4-BIC (4).

50 La pureza del 1,4-BIC (4) obtenido con medición por cromatografía de gases fue del 99,9%, la fase de color con medición por APHA fue de 5 y la razón de isómero trans/isómero cis con medición por ¹³C-RMN fue de 86/14. La concentración de HC fue de 19 ppm.

Ejemplo de producción 5 (Producción de 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (5) (denominado a continuación en el presente documento 1,4-BIC (5)))

55 Se cargó un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, un termómetro, un tubo de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno con 615 partes en masa de 1,4-BIC (2) obtenido en el ejemplo de producción 2 y 385 partes en masa de 1,4-BIC (7) obtenido en el ejemplo de producción 7 que se describe más adelante para después agitarse a temperatura ambiente durante 1 hora bajo una atmósfera de nitrógeno, de modo que se obtuvieron 1000 partes en masa de 1,4-BIC (5).

60 La pureza del 1,4-BIC (5) obtenido con medición por cromatografía de gases fue del 99,9%, la fase de color con medición por APHA fue de 5 y la razón de isómero trans/isómero cis con medición por ¹³C-RMN fue de 73/27. La concentración de HC fue de 21 ppm.

65 Ejemplo de producción 6 (Producción de 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (6) (denominado a continuación en el presente documento 1,4-BIC (6)))

Se cargó un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, un termómetro, un tubo de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno con 462 partes en masa de 1,4-BIC (2) obtenido en el ejemplo de producción 2 y 538 partes en masa de 1,4-BIC (7) obtenido en el ejemplo de producción 7 que se describe más adelante para después agitarse a temperatura ambiente durante 1 hora bajo una atmósfera de nitrógeno, de modo que se obtuvieron 1000 partes en masa de 1,4-BIC (6).

La pureza del 1,4-BIC (6) obtenido con medición por cromatografía de gases fue del 99,9%, la fase de color con medición por APHA fue de 5 y la razón de isómero trans/isómero cis con medición por ¹³C-RMN fue de 65/35. La concentración de HC fue de 20 ppm.

Ejemplo de producción 7 (Producción de 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (7) (denominado a continuación en el presente documento 1,4-BIC (7)))

Usando un 1,4-bis(aminometil)ciclohexano (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) que tenía una razón de isómero trans/isómero cis de 41/59 con medición por ¹³C-RMN como material, se obtuvieron 388 partes en masa de 1,4-BIC (7) en conformidad con la descripción del ejemplo de producción 1 de la publicación de patente japonesa sin examinar n.º 2014-55229.

La pureza del 1,4-BIC (7) obtenido con medición por cromatografía de gases fue del 99,9%, la fase de color con medición por APHA fue de 5 y la razón de isómero trans/isómero cis con medición por ¹³C-RMN fue de 41/59. La concentración de HC fue de 22 ppm.

<Síntesis de prepolímero de poliuretano terminado con grupos isocianato>

Ejemplos de síntesis 1 a 13

Se cargó un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, un termómetro, un tubo de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno con el componente de poliisocianato y el primer componente de polioliol con el tipo y la razón en masa descritos en la tabla 1 para después agitarse a 80°C durante 1 hora bajo una atmósfera de nitrógeno. Después de eso, en los ejemplos de síntesis 1, 2, 4 a 11 y 13 (prepolímero de poliuretano terminado con grupos isocianato (denominado a continuación en el presente documento prepolímero) (a), (b), (d) a (k) y (m)), como cantidad de catalizador, se añadieron 10 ppm (0,10 partes en masa con respecto a 10000 partes en masa de la cantidad total del componente de poliisocianato y el primer componente de polioliol) de octilato de estaño (nombre comercial: STANOCT, fabricado por API Corporation) diluido en el 4% en masa con adipato de diisononilo (fabricado por J-PLUS Co., Ltd.) de antemano; en el ejemplo de síntesis 3 (prepolímero (c)), 10 ppm (0,10 partes en masa con respecto a 10000 partes en masa de la cantidad total del componente de poliisocianato y el primer componente de polioliol) de octilato de bismuto (nombre comercial: NEOSTANN U-600, fabricado por NITTO KASEI CO., LTD.) diluido en el 4% en masa con adipato de diisononilo (fabricado por J-PLUS Co., Ltd., DINA) de antemano con respecto a la cantidad total del componente de poliisocianato y el primer componente de polioliol; y en el ejemplo de síntesis 12 (prepolímero (l)), no se añadió catalizador, de modo que la mezcla resultante se agitó y mezcló bajo un control de temperatura de 80°C y una corriente de gas de nitrógeno, obteniendo de ese modo los prepolímeros (a) a (l).

Se midió la concentración del grupo isocianato de cada uno de los prepolímeros (a) a (l) controlando la temperatura a 80°C. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Se obtuvo el contenido de grupos isocianato mediante un método de valoración con di-n-butilamina en conformidad con el ensayo de la razón de contenido de grupos isocianato descrita en la norma JIS K 7301.

[Tabla 1]*

N.º de ejemplo de síntesis		Ej. de síntesis 1	Ej. de síntesis 2	Ej. de síntesis 3	Ej. de síntesis 4	Ej. de síntesis 5	
Prepolímero de poliuretano terminado con grupos isocianato		a	b	c	d	e	
Componente de poliisocianato (partes en masa)	1,4-BIC	(1) Trans 98%					
		(3) Trans 94%					
		(4) Trans 86%	19,5	19,5	19,7	66,9	97,0
		(5) Trans 73%					
		(6) Trans 65%					
	1,3-BIC						
	MDI						
Primer componente de polioliol (partes en masa)	PLACCEL 230N	100,0			100,0	100,0	
	PTG3000SN		100,0				
	PEG#4000			100,0			

Contenido de grupos isocianato (% en masa)		4,65	4,63	4,75	15,60	19,79
N.º de ejemplo de síntesis		Ej. de síntesis 6	Ej. de síntesis 7	Ej. de síntesis 8	Ej. de síntesis 9	Ej. de síntesis 10
Prepolímero de poliuretano terminado con grupos isocianato		f	g	h	i	j
Componente de poliisocianato (partes en masa)	1,4-BIC	(1) Trans 98%				66,9
		(3) Trans 94%			66,9	
		(4) Trans 86%				
		(5) Trans 73%			19,5	
		(6) Trans 65%		19,5		
	1,3-BIC	80,4				
MDI						
Primer componente de polioliol (partes en masa)	PLACCEL 230N	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	PTG3000SN					
	PEG#4000					
Contenido de grupos isocianato (% en masa)		17,69	4,64	4,66	15,58	15,59
N.º de ejemplo de síntesis		Ej. de síntesis 11	Ej. de síntesis 12	Ej. de síntesis 13		
Prepolímero de poliuretano terminado con grupos isocianato		k	l	m		
Componente de poliisocianato (partes en masa)	1,4-BIC	(1) Trans 98%				
		(3) Trans 94%				
		(4) Trans 86%	46,2		33,7	
		(5) Trans 73%				
		(6) Trans 65%				
	1,3-BIC					
MDI			38,2			
Primer componente de polioliol (partes en masa)	PLACCEL 230N	100,0	100,0			
	PTG3000SN			100,0		
	PEG#4000					
Contenido de grupos isocianato (% en masa)		11,69	7,10	8,78		

*Los ejemplos de síntesis 6 y 12 son a modo de referencia.

<Descripción de las abreviaturas en la tabla 1>

1,4-BIC: 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano producido en cada uno de los ejemplos de producción

1,3-BIC: 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (nombre comercial: TAKENATE600, fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.)

MDI: difenilmetanodiisocianato (nombre comercial: COSMONATE PH, fabricado por Mitsui Chemicals & SKC Polyurethanes Inc.)

PLACCEL 230N: policaprolactona diol (nombre comercial: PLACCEL 230N, índice de hidroxilo: 37,4 mg de KOH/g, peso molecular promedio en número: 3000, fabricado por Daicel Corporation)

PTG3000SN: politetrametilen éter glicol (nombre comercial: PTG-3000SN, índice de hidroxilo: 37,5 mg de KOH/g, peso molecular promedio en número: 3000, fabricado por HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.)

PEG#4000: polietilenglicol (nombre comercial: PEG#4000, índice de hidroxilo: 36,9 mg de KOH/g, peso molecular promedio en número: 3000, fabricado por NOF CORPORATION)

<Producción de resina de poliuretano termoplástica de espumación>

Ejemplos 1 a 15 y 33 y ejemplos comparativos 1 a 5 (el ejemplo 10 es un ejemplo de referencia, no según la invención reivindicada)

Se pesó el segundo componente de polioliol (cuando se combinó el primer componente de polioliol, el primer componente de polioliol y el segundo componente de polioliol) en una cubeta de acero inoxidable, de modo que en los ejemplos 1 a 3, 5 a 15 y 33 y los ejemplos comparativos 1 a 5 (resinas de poliuretano termoplásticas de espumación (A) a (C) y (E) a (W)), la razón (grupo NCO/grupo OH, índice de NCO) del grupo isocianato (grupo NCO) en el prepolímero con respecto al grupo hidroxilo (grupo OH) en el segundo componente de polioliol (cuando se combina el primer componente de polioliol,

el primer componente de polioliol y el segundo componente de polioliol) es de 1,01, y en el ejemplo 4 (resina de poliuretano termoplástica de espumación (D)), la razón de los mismos es de 1,03, y se controló la temperatura de los mismos a 80°C. Con respecto a la cantidad total del prepolímero y el segundo componente de polioliol (cuando se combina el primer componente de polioliol, el primer componente de polioliol y el segundo componente de polioliol), se añadieron el 0,3% en masa de IRGANOX 245 (fabricado por BASF SE, estabilizador resistente al calor), el 0,25% en masa de TINUVIN 234 (fabricado por BASF SE, absorbedor de ultravioleta) y el 0,15% en masa de ADEKASTAB LA-72 (fabricado por ADEKA CORPORATION, estabilizador resistente a la luz (HALS)) al prepolímero cuya temperatura se controló a 80°C en un recipiente de acero inoxidable para agitarse y mezclarse durante aproximadamente 3 minutos usando un dispersador de alta velocidad con agitación de 500 a 1500 rpm. A continuación, se combinó el segundo componente de polioliol (cuando se combinó el primer componente de polioliol, el primer componente de polioliol y el segundo componente de polioliol) cuya temperatura se controló a 80°C para agitarse y mezclarse durante aproximadamente 10 minutos usando un dispersador de alta velocidad con agitación de 500 a 1500 rpm.

A continuación, se vertió una mezcla líquida de reacción en una cuba fabricada de Teflon cuya temperatura se controló a 120°C de antemano para reaccionar a 120°C durante 24 horas, de modo que se obtuvieron los productos primarios (A) a (O) y (R) a (W).

Después de eso, se retiraron cada uno de los productos primarios (A) a (O) y (R) a (W) de la cuba fabricada de Teflon para cortarse para dar cubitos con un cortadora de balas y pulverizarse para dar un gránulo pulverizado con una máquina de pulverización. Se dejó reposar el gránulo pulverizado a la temperatura de tratamiento térmico durante un periodo de tratamiento térmico descrito en las tablas 2 a 6 para secarse a 80°C durante un día y una noche completos bajo una corriente de gas de nitrógeno. Después de eso, se extruyó la hebra en un intervalo de 150 a 270°C de la temperatura de cilindro con una prensa extrusora de un único husillo (tipo: SZW40-28MG, fabricada por TECHNOVEL CORPORATION) para cortarse, de modo que se obtuvieron gránulos de las resinas de poliuretano termoplásticas de espumación (A) a (O) y (R) a (W). Se secaron adicionalmente los gránulos obtenidos a 80°C durante un día y una noche completos bajo una corriente de gas de nitrógeno.

El tipo, la razón en masa, la temperatura de tratamiento térmico y el periodo de tratamiento térmico del prepolímero y el segundo componente de polioliol (cuando se combina el primer componente de polioliol, el primer componente de polioliol y el segundo componente de polioliol) en los ejemplos 1 a 15 y 33 y los ejemplos comparativos 1 a 5 se muestran en las tablas 2 a 6.

<Evaluación de la resina de poliuretano termoplástica de espumación>

Se evaluaron las resinas de poliuretano termoplásticas de espumación (A) a (O) y (R) a (W) obtenidas mediante el siguiente método de evaluación. Los resultados se muestran en las tablas 2 a 6.

(Medición del peso molecular promedio en peso de la resina de poliuretano termoplástica de espumación con cromatografía de permeación en gel (CPG))

En un matraz cónico, se sumergieron 50 mg (muestra) de poliuretano termoplástico de espumación en 10 ml de N-metilpirrolidona, y se controló la temperatura a 100°C para agitarse usando un agitador hasta que se disolvió la muestra. Después de eso, se enfrió la disolución hasta temperatura ambiente para después filtrarse usando un filtro de filtración de 0,45 µm. A continuación, se sometió el filtrado a medición por CPG en las siguientes condiciones de análisis. A continuación, en el pico del cromatograma, se calculó la razón del área correspondiente al componente de alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso de 400.000 o más con respecto al área total del pico a partir del cromatograma medido. El cromatograma obtenido mediante la medición por CPG del ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 1 se muestra en la figura 1.

Dispositivo: TOSOH HLC-8220GPC

Columna: Shodex KF-805L x 2 partes + KF-G4A (precolumna)

Temperatura de columna: 40°C

Eluyente: N-metilpirrolidona (que contiene 50 mM de bromuro de litio)

Flujo: 0,7 ml/min

Concentración de muestra: 0,5% en peso

Cantidad de inyección: 100 µl

Detector: detector RI (refractómetro diferencial)

Marcador de peso molecular: poliestireno (poliestireno patrón en TSK-gel)

(Concentración de segmento duro de resina de poliuretano termoplástica de espumación)

Se calculó la concentración de segmento duro (segmento duro formado mediante la reacción del componente de poliisocianato con el segundo componente de polioliol) a partir de la razón de mezclado (carga) de cada uno de los componentes mediante la siguiente fórmula.

Fórmula:
$$\frac{[\text{masa (g) de segundo componente de polioliol} + (\text{masa (g) de segundo componente de polioliol} / \text{peso molecular promedio (g/mol) de segundo componente de polioliol}) \times \text{peso molecular promedio (g/mol) de componente de poliisocianato}] \div (\text{masa (g) de primer componente de polioliol} + \text{componente de poliisocianato (g)} + \text{masa (g) de segundo componente de polioliol}) \times 100}$$

(Medición de la temperatura de agregación de la resina de poliuretano termoplástica de espumación con un calorímetro diferencial de barrido (DSC))

Se realizó la medición usando un calorímetro diferencial de barrido (fabricado por SII NanoTechnology Inc., nombre comercial: EXSTAR6000 PC Station y DSC220C). Se cortaron finamente aproximadamente 8 mg de poliuretano termoplástico de espumación para tener una forma capaz de estar estrechamente en contacto con una bandeja fabricada de aluminio para recogerse en la misma. Se cubrió la bandeja fabricada de aluminio con una cubierta para corrugarse, obteniendo de ese modo una muestra de medición (muestra). Se recogió la alúmina de la misma manera para definirse como muestra de referencia. Se ajustaron la muestra y la referencia en una posición predeterminada en la celda; después de eso, se enfrió la muestra hasta -100°C a una velocidad de 10°C/min bajo una corriente de gas de nitrógeno de flujo de 40 Nml/min para conservarse a la misma temperatura durante 5 minutos; y, a continuación, se aumentó la temperatura de la misma hasta 270°C a una velocidad de 10°C/min. Además, después de que se conservara la muestra a 270°C durante 5 minutos, se enfrió hasta -70°C a una velocidad de 10°C/min. La temperatura del pico exotérmico que apareció durante este enfriamiento se definió como la temperatura de agregación de la resina de poliuretano termoplástica de espumación.

(Medición de la dureza de la resina de poliuretano termoplástica de espumación)

Se moldeó por inyección el gránulo de cada una de las resinas de poliuretano termoplásticas de espumación obtenidas en los ejemplos 1 a 15 y 33 y los ejemplos comparativos 1 a 5 para dar una forma de lámina usando una máquina de moldeo por inyección (tipo: NEX-140, fabricada por NISSEI PLASTIC INDUSTRIAL CO., LTD.) con los ajustes de un número de rotación de husillo de 80 rpm y una temperatura de cilindro de 150 a 270°C en las condiciones de una temperatura de molde metálico de 20°C, un tiempo de inyección de 10 segundos, una tasa de inyección de 60 mm/s y un tiempo de enfriamiento de 20 a 60 segundos. Después de someter una lámina obtenida que tenía un grosor de 2 mm a tratamiento de recocido durante 3 días en un horno de 80°C, se envejeció durante 7 días en condiciones de temperatura constante y humedad constante de una temperatura ambiente de 23°C y una humedad relativa del 55%, de modo que se obtuvo una lámina de elastómero de cada una de las resinas de poliuretano termoplásticas de espumación de los ejemplos 1 a 15 y 33 y los ejemplos comparativos 1 a 5.

Se midió la dureza (ASKER A y ASKER D) de cada una de las láminas de elastómero obtenidas en conformidad con la norma "JIS K 7311 Test Method of Polyurethane Thermoplastic Elastomer" (1995).

<Producción del artículo moldeado espumado de poliuretano>

Tal como se describe a continuación, se obtuvieron los artículos moldeados espumados de poliuretano (A) a (W) a partir de las resinas de poliuretano termoplásticas de espumación de los ejemplos 1 a 15 y 33 y los ejemplos comparativos 1 a 5.

Se midieron la viscosidad del fundido y la temperatura inicial del flujo de salida (temperatura inicial de flujo) de la resina de poliuretano termoplástica de espumación tal como se describe a continuación.

(Medición de la viscosidad del fundido y la temperatura inicial de flujo)

Se midió la temperatura inicial de flujo usando un analizador de flujo de tipo Koka (fabricado por Shimadzu Corporation, tipo: analizador de flujo Shimadzu CFT-500), la temperatura inferior a la temperatura inicial de flujo en 20°C se definió como la temperatura inicial de medición, y se midió la viscosidad del fundido a una carga de 196 N y una velocidad de aumento de temperatura de 2,5°C/min. Como resina de poliuretano termoplástica de espumación usada en la medición, se usó una que se secó a 80°C durante un día y una noche completos bajo una corriente de gas de nitrógeno.

Ejemplos 16 a 30 y 34 y ejemplos comparativos 6 a 10 (moldeo mediante el método de espumación por extrusión usando dióxido de carbono supercrítico) (el ejemplo 25 es un ejemplo de referencia, no según la invención reivindicada)

Se moldearon los artículos moldeados espumados de poliuretano (A) a (O) y (R) a (W) a partir de las resinas de poliuretano termoplásticas de espumación (A) a (O) y (R) a (W) mediante un método de espumación por extrusión usando el dióxido de carbono supercrítico.

5 Para ser específicos, se conectó una prensa extrusora de un único husillo que tenía un diámetro de 30 mm en una primera etapa (fabricada por Sun Engineering Co., Ltd., el puerto de inyección de gas de dióxido de carbono supercrítico del tipo que impide el reflujo se ajustó en una posición de $L/D=32$ y $L/D=17,5$) a una prensa extrusora (fabricada por Sun Engineering Co., Ltd., $L/D=42$) que tenía un diámetro de 40 mm en una segunda etapa con un tubo corto (denominado a continuación en el presente documento conexión) que tenía un diámetro de 10 mm, y se usó una prensa extrusora en tándem equipada con una hilera circular (diámetro de borde (diámetro): 40 mm, hueco entre el borde y la parte central: 0,46 mm) en la parte final frontal de la prensa extrusora (segunda etapa) que tenía un diámetro de 40 mm.

10 Se ajustó la temperatura de cilindro de la prensa extrusora de un único husillo que tenía un diámetro de 30 mm en la primera etapa a la temperatura en la que la viscosidad del fundido de la resina de poliuretano termoplástica de espumación mostró 1000 Pa·s, y se ajustó la temperatura ajustada de la prensa extrusora que tenía un diámetro de 40 mm en la segunda etapa a la temperatura inicial de flujo de la resina de poliuretano termoplástica de espumación.

15 Después de fundir suficientemente la resina de poliuretano termoplástica de espumación secada durante un día y una noche completos en el horno a 80°C bajo una corriente de gas de nitrógeno usando una prensa extrusora de un único husillo (número de rotación de husillo: 30 rpm) que tenía un diámetro de 30 mm en la primera etapa, se suministró el dióxido de carbono supercrítico obtenido aumentando la presión hasta 30 MPa a partir de un cilindro de dióxido de carbono licuado a través de un dispositivo de aumento de presión (SCF-Get fabricado por JASCO Corporation) a la resina de poliuretano termoplástica de espumación fundida a una velocidad de flujo de 25 g/hora para amasarse y fundirse suficientemente, de modo que se produjo un producto amasado.

25 Posteriormente, se envió el producto amasado a través de la conexión hacia la prensa extrusora (número de rotación de husillo: 4 rpm) que tenía un diámetro de 40 mm en la segunda etapa, y cuando el estado del producto amasado (cuerpo espumante) descargado a partir de la hilera circular era estable, se envió el aire hacia el interior de un cuerpo espumante cilíndrico para enfriarse, de modo que se obtuvo el cuerpo espumante cilíndrico que tenía un grosor de 2 mm. Se cortó la circunferencia del cuerpo espumante para expandirse en la dirección de descarga, de modo que se obtuvieron los artículos moldeados espumados de poliuretano (A) a (O) y (R) a (W) en forma de lámina que tenía un grosor de 2 mm.

30 Ejemplo 31 (moldeo mediante el método de espumación por inyección usando dióxido de carbono supercrítico)

35 Se moldeó un artículo moldeado espumado de poliuretano (P) a partir de la resina de poliuretano termoplástica de espumación (B) mediante el método de espumación por inyección usando el dióxido de carbono supercrítico.

40 Para ser específicos, se cargó la resina de poliuretano termoplástica de espumación (B) secada durante un día y una noche completos en el horno a 80°C bajo una corriente de gas de nitrógeno en una máquina de moldeo por inyección (tipo: JSW MuCell 110H/J85AD, fabricada por The Japan Steel Works, LTD.) en la que se ajustó la temperatura de cilindro a la temperatura a la que la viscosidad del fundido de la resina de poliuretano termoplástica de espumación mostró 1000 Pa·s, y se envió el dióxido de carbono supercrítico obtenido aumentando la presión hasta 30 MPa a través de un dispositivo de aumento de presión (SCF-Get fabricado por JASCO Corporation) en el momento de medición hacia la resina de poliuretano termoplástica de espumación en una razón del 0,8% en masa para amasarse.

45 Después de llevar a cabo la inyección en un molde metálico ajustado a 60°C y que tenía un grosor de 1,5 mm a una tasa de inyección de 60 mm/min, una presión de mantenimiento de 50 MPa y un tiempo de mantenimiento de 5 segundos, la parte central del molde metálico retrocedió en 4,5 mm y, después de enfriar durante 60 segundos, se obtuvo un artículo moldeado espumado de poliuretano (P) que tenía un grosor de 6 mm mediante desmoldeo.

50 Ejemplo 32 (moldeo mediante el método de espumación con perlas)

55 Se moldeó un cuerpo espumante de poliuretano (Q) a partir de la resina de poliuretano termoplástica de espumación (B) mediante un método de espumación con perlas usando el dióxido de carbono supercrítico.

60 Para ser específicos, se conectó una prensa extrusora de un único husillo que tenía un diámetro de 30 mm en una primera etapa (fabricada por Sun Engineering Co., Ltd., el puerto de inyección de gas de dióxido de carbono supercrítico del tipo que impide el reflujo se ajustó en una posición de $L/D=32$ y $L/D=17,5$) a una prensa extrusora (fabricada por Sun Engineering Co., Ltd., $L/D=42$) que tenía un diámetro de 40 mm en una segunda etapa con la conexión que tenía un diámetro de 10 mm, y se usó una prensa extrusora en tándem equipada con un dado de un orificio singular (diámetro del orificio: 1,5 mm) en la parte final frontal de la prensa extrusora (segunda etapa) que tenía un diámetro de 40 mm.

65 Se ajustó la temperatura de cilindro de la prensa extrusora de un único husillo que tenía un diámetro de 30 mm en la primera etapa a la temperatura en la que la viscosidad del fundido de la resina de poliuretano termoplástica de espumación mostró 1000 Pa·s, y se ajustó la temperatura ajustada de la prensa extrusora que tenía un diámetro de 40 mm en la segunda etapa a la temperatura inicial de flujo de la resina de poliuretano termoplástica de espumación.

- 5 Después de fundir suficientemente la resina de poliuretano termoplástica de espumación (B) secada durante un día y una noche completos en el horno a 80°C bajo una corriente de gas de nitrógeno usando una prensa extrusora de un único husillo (número de rotación de husillo: 30 rpm) que tenía un diámetro de 30 mm en la primera etapa, se suministró el dióxido de carbono supercrítico obtenido aumentando la presión hasta 30 MPa a partir de un cilindro de dióxido de carbono licuado a través de un dispositivo de aumento de presión (SCF-Get fabricado por JASCO Corporation) a la resina de poliuretano termoplástica de espumación fundida a una velocidad de flujo de 25 g/hora para amasarse y fundirse suficientemente, de modo que se produjo un producto amasado.
- 10 Posteriormente, se envió el producto amasado a través de la conexión hacia la prensa extrusora (número de rotación de husillo: 4 rpm) que tenía un diámetro de 40 mm en la segunda etapa, y cuando se enfrió el producto amasado (hebra de cuerpo espumante) descargado a partir del dado y el estado de la hebra de cuerpo espumante era estable, se cortó el cuerpo espumante para dar un trozo que tenía un tamaño apropiado (aproximadamente 2 mm de tamaño), de modo que se obtuvo una perla espumante.
- 15 Después de eso, se cargó la perla espumante en el molde metálico y se controló la temperatura de la misma a una presión de 1 MPa con vapor a 180°C para después enfriarse, de modo que se obtuvo un artículo moldeado espumado de poliuretano (Q) que tenía un grosor de 6 mm.
- 20 <Evaluación del artículo moldeado espumado de poliuretano>
- Se evaluaron los artículos moldeados espumados de poliuretano (A) a (W) obtenidos mediante el siguiente método de evaluación. Los resultados se muestran en las tablas 2 a 6.
- (Uniformidad de la celda)
- 25 Se observó visualmente la uniformidad de la celda del artículo moldeado espumado de poliuretano obtenido y se establecieron las evaluaciones 5 a 1 tal como se describe a continuación para evaluarse en 5 etapas.
- 30 Evaluación 5: la mayoría de las celdas son diminutas, y el tamaño de las celdas es casi uniforme.
- Evaluación 4: pocas celdas gruesas, y el tamaño de las celdas es casi uniforme.
- Evaluación 3: pocas celdas gruesas, pero el tamaño de las celdas no es uniforme.
- 35 Evaluación 2: muchas celdas gruesas, y el tamaño de las celdas no es uniforme.
- Evaluación 1: la mayoría de las celdas son gruesas, y el tamaño de las celdas no es uniforme.
- (Densidad del núcleo (unidad: kg/m³))
- 40 Se cortó un paralelepípedo rectangular que tenía un tamaño de 10 cm x 10 cm a partir del artículo moldeado espumado de poliuretano obtenido, de modo que se produjo una muestra de medición.
- 45 Después de eso, se midió la densidad aparente de la muestra de medición en conformidad con la norma JIS K 7222 (2005). Se evaluó el resultado obtenido como densidad del núcleo (densidad aparente del núcleo) del artículo moldeado espumado de poliuretano.
- (Dureza (ASKER C))
- 50 Se apilaron los artículos moldeados espumados de poliuretano obtenidos para tener un grosor de 12 mm y se midió la dureza C de los mismos en conformidad con el ensayo de dureza (tipo C) de la norma JIS K 7312 (1996).
- (Resiliencia por rebote (unidad: %))
- 55 Después de cortar un paralelepípedo rectangular que tenía un tamaño de 10 cm x 10 cm a partir del artículo moldeado espumado de poliuretano obtenido, se apilaron los paralelepípedos rectangulares para tener un grosor de 12 mm para obtener una muestra de medición.
- 60 Se midió la resiliencia por rebote de la muestra de medición en conformidad con la norma JIS K 6400-3 (2004).
- (Deformación permanente por compresión (unidad: %))
- 65 Después de cortar el artículo moldeado espumado de poliuretano obtenido para dar un trozo con forma de columna que tenía un diámetro de 29 mm, se produjo una muestra de medición para tener un grosor de 12 mm.
- Después de eso, se midió la deformación permanente por compresión de la muestra de medición en las condiciones

ES 2 907 349 T3

de 23°C y una compresión del 25% en conformidad con la norma JIS K 6262.

(Resistencia a la rotura (unidad: MPa))

- 5 Se produjo una muestra de medición a partir del artículo moldeado espumado de poliuretano obtenido usando una pesa JIS n.º 1 y, después de eso, se midió la resistencia a la rotura de la muestra de medición en conformidad con la norma JIS K 6400-5 (2012).

(Resistencia al desgarro (unidad: kN/m))

- 10 Se produjo una muestra de medición a partir del artículo moldeado espumado de poliuretano obtenido usando una pesa JIS de tipo B y, después de eso, se midió la resistencia al desgarro de la muestra de medición en conformidad con el método B de la norma JIS K 6400-5 (2012).

- 15 (Fase de color inicial: b^* , resistencia a la decoloración por luz ultravioleta (UV): Δb)

Se cortó un paralelepípedo rectangular que tenía un tamaño de 30 mm x 40 mm a partir del artículo moldeado espumado de poliuretano, de modo que se produjo una muestra de medición. Se midió la tonalidad amarilla b^* de la misma usando un medidor de diferencia de color (fabricado por Tokyo Denshoku Co., Ltd., Color Ace modelo TC-1). Generalmente, b^* se define como una referencia de la fase de color de poliuretano.

- 20 Después de eso, se aplicó una luz ultravioleta de longitud de onda corta (longitud de onda de 270 a 720 nm) a la muestra de medición durante 24 horas usando un analizador climático QUV equipado con un fluorescente ultravioleta (fabricado por Suga Test Instruments Co., Ltd., medidor meteorológico de fluorescencia ultravioleta FUV).

- 25 Se midió Δb (cantidad de cambio del valor b) del artículo moldeado espumado de poliuretano antes y después de la aplicación de luz ultravioleta usando el medidor de diferencia de color (fabricado por Tokyo Denshoku Co., Ltd., Color Ace modelo TC-1). Generalmente, Δb se define como una referencia de la resistencia a la decoloración por UV del artículo moldeado espumado.

30

[Tabla 2]

N.º de ejemplo		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5
Resina de poliuretano termoplástica de espumación		A	B	C	D	E
Tipo de prepolímero		a	a	b	c	a
Segundo componente de polioli (partes en masa con respecto a 100 partes en masa de prepolímero)	1,4-BD	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9
Primer componente de polioli (partes en masa con respecto a 100 partes en masa de prepolímero)	PLACCEL 230N					
Concentración de segmento duro (% en masa)		15	15	15	15	15
Temperatura de tratamiento térmico (°C)		80	80	80	80	80
Periodo de tratamiento térmico (días)		4	7	7	7	10

ES 2 907 349 T3

N.º de ejemplo		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5
Razón de área (%) del área de componente de alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso de 400.000 o más con respecto al área total de pico en el cromatograma		29	45	47	44	57
Temperatura de agregación (°C)		133	135	140	141	135
Dureza de la resina de poliuretano termoplástica de espumación		81A	81A	81A	82A	81A
N.º de ejemplo		Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18	Ej. 19	Ej. 20
Artículo moldeado espumado de poliuretano		A	B	C	D	E
Método de moldeado del artículo moldeado espumado de poliuretano		Espumación por extrusión	Espumación por extrusión	Espumación por extrusión	Espumación por extrusión	Espumación por extrusión
Evaluación	Uniformidad de la celda	4	5	5	5	4
	Densidad del núcleo (g/cm ³)	0,27	0,25	0,24	0,24	0,28
	Dureza (ASKER C)	42C	40C	36C	38C	43C
	Resiliencia por rebote (%)	72	74	78	76	71
	Deformación permanente por compresión (%)	13	9	10	10	12
	Resistencia a la rotura (MPa)	2,1	2,5	2,4	2,3	2,2
	Resistencia al desgarro (kN/m)	9,8	11,3	10,4	10,7	9,5
	Fase de color inicial (b*)	1,4	1,5	1,7	1,8	1,9
	Resistencia a la decoloración por luz ultravioleta (Δb)	1,7	1,9	2,1	2,0	2,7

[Tabla 3]*

N.º de ejemplo		Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10
Resina de poliuretano termoplástica de espumación		F	G	H	I	J
Tipo de prepolímero		a	a	d	e	f
Segundo componente de polioliol (partes en masa con respecto a 100 partes en masa de prepolímero)	1,4-BD	1,9	2,8	16,6	21,0	18,8

N.º de ejemplo		Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10
Primer componente de polioliol (partes en masa con respecto a 100 partes en masa de prepólímero)	PLACCEL 230N	101,4	72,9			
Concentración de segmento duro (% en masa)		3	5	45	55	50
Temperatura de tratamiento térmico (°C)		80	80	80	80	80
Periodo de tratamiento térmico (días)		7	7	7	7	7
Razón de área (%) del área de componente de alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso de 400.000 o más con respecto al área total de pico en el cromatograma		47	46	40	39	39
Temperatura de agregación (°C)		83	98	175	186	No Detección
Dureza de la resina de poliuretano termoplástica de espumación		68A	72A	50D	60D	80A
N.º de ejemplo		Ej. 21	Ej. 22	Ej. 23	Ej. 24	Ej. 25
Artículo moldeado espumado de poliuretano		F	G	H	I	J
Método de moldeado del artículo moldeado espumado de poliuretano		Espumación por extrusión	Espumación por extrusión	Espumación por extrusión	Espumación por extrusión	Espumación por extrusión
Evaluación	Uniformidad de la celda	4	5	5	4	4
	Densidad del núcleo (g/cm ³)	0,27	0,26	0,27	0,28	0,29
	Dureza (ASKER C)	29C	31C	51C	60C	39C
	Resiliencia por rebote (%)	75,0	79,0	69,0	61,0	53,0
	Deformación permanente por compresión (%)	11	6	11	14	17
	Resistencia a la rotura (MPa)	1,5	2,0	3,8	3,0	1,3
	Resistencia al desgarro (kN/m)	6,8	8,4	15,5	12,9	7,1
	Fase de color inicial (b*)	1,3	1,4	1,7	1,8	2,1
	Resistencia a la decoloración por luz ultravioleta (Δb)	1,8	2,1	2,4	2,6	3,5

*Los ejemplos 10 y 25 son ejemplos de referencia, no según la invención reivindicada.

[Tabla 4]

N.º de ejemplo		Ej.11	Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15
Resina de poliuretano termoplástica de espumación		K	L	M	N	O
Tipo de prepolímero		g	h	i	j	k
Segundo componente de polioliol (partes en masa con respecto a 100 partes en masa de prepolímero)	1,4-BD	4,9	4,9	16,5	16,6	12,4
Primer componente de polioliol (partes en masa con respecto a 100 partes en masa de prepolímero)	PLACCEL 230N					
Concentración de segmento duro (% en masa)		15	15	45	45	35
Temperatura de tratamiento térmico (°C)		80	80	80	80	80
Periodo de tratamiento térmico (días)		7	7	7	7	7
Razón de área (%) del área de componente de alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso de 400.000 o más con respecto al área total de pico en el cromatograma		40	42	45	44	47
Temperatura de agregación (°C)		78	94	178	184	167
Dureza de la resina de poliuretano termoplástica de espumación		70A	74A	54D	56D	95A
N.º de ejemplo		Ej. 26	Ej. 27	Ej. 28	Ej. 29	Ej. 30
Artículo moldeado espumado de poliuretano		K	L	M	N	O
Método de moldeo del artículo moldeado espumado de poliuretano		Espumación por extrusión	Espumación por extrusión	Espumación por extrusión	Espumación por extrusión	Espumación por extrusión

Evaluación	Uniformidad de la celda	4	5	5	4	5
	Densidad del núcleo (g/cm ³)	0,29	0,27	0,27	0,28	0,25
	Dureza (ASKER C)	33C	34C	55C	57C	46C
	Resiliencia por rebote (%)	62	70	68	63	71
	Deformación permanente por compresión (%)	12	7	12	15	11
	Resistencia a la rotura (MPa)	1,8	2,2	4,0	3,5	3,3
	Resistencia al desgarro (kN/m)	8,6	9,8	15,8	13,5	14,4
	Fase de color inicial (b*)	1,7	1,6	1,6	1,8	1,5
	Resistencia a la decoloración por luz ultravioleta (Δb)	3,2	2,6	2,0	1,8	2,4

[Tabla 5]

N.º de ejemplo		-	-	Ej. 33
Resina de poliuretano termoplástica de espumación		B	B	W
Tipo de prepolímero		a	a	m
Segundo componente de polioliol (partes en masa con respecto a 100 partes en masa de prepolímero)	1,4-BD	4,9	4,9	9,3
Primer componente de polioliol (partes en masa con respecto a 100 partes en masa de prepolímero)	PLACCEL 230N			
Concentración de segmento duro (% en masa)		15	15	27
Temperatura de tratamiento térmico (°C)		80	80	80
Periodo de tratamiento térmico (días)		7	7	7

Razón de área (%) del área de componente de alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso de 400.000 o más con respecto al área total de pico en el cromatograma		45	45	48
Temperatura de agregación (°C)		135	135	147
Dureza de la resina de poliuretano termoplástica de espumación		81A	81A	90A
N.º de ejemplo		Ej. 31	Ej. 32	Ej. 34
Artículo moldeado espumado de poliuretano		P	Q	W
Método de moldeado del artículo moldeado espumado de poliuretano		Espumación por inyección	Perla espumante	Espumación por extrusión
Evaluación	Uniformidad de la celda	5	5	5
	Densidad del núcleo (g/cm ³)	0,26	0,25	0,25
	Dureza (ASKER C)	39C	40C	42C
	Resiliencia por rebote (%)	75	73	79
	Deformación permanente por compresión (%)	10	16	9
	Resistencia a la rotura (MPa)	2,3	2,0	3,0
	Resistencia al desgarro (kN/m)	11,0	10,6	12,5
	Fase de color inicial (b*)	1,6	1,7	1,6
	Resistencia a la decoloración por luz ultravioleta (Δb)	1,9	2,5	2,2

[Tabla 6]

N.º de ejemplo		Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4	Ej. comp. 5
Resina de poliuretano termoplástica de espumación		R	S	T	U	V
Tipo de prepolímero		a	a	a	a	l
Segundo componente de polioliol (partes en masa con respecto a 100 partes en masa de prepolímero)	1,4-BD	4,9	4,9	4,9	4,9	7,5

ES 2 907 349 T3

N.º de ejemplo		Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4	Ej. comp. 5
Primer componente de polioliol (partes en masa con respecto a 100 partes en masa de prepólímero)	PLACCEL 230N					
Concentración de segmento duro (% en masa)		15	15	15	15	27
Temperatura de tratamiento térmico (°C)		80	80	25	110	80
Periodo de tratamiento térmico (días)		2	15	7	5	3
Razón de área (%) del área de componente de alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso de 400.000 o más con respecto al área total de pico en el cromatograma		23	63	19	67	35
Temperatura de agregación (°C)		125	133	123	124	81
Dureza de la resina de poliuretano termoplástica de espumación		80A	81A	79A	82A	82A
N.º de ejemplo		Ej. comp. 6	Ej. comp. 7	Ej. comp. 8	Ej. comp. 9	Ej. comp. 10
Artículo moldeado espumado de poliuretano		R	S	T	U	V
Método de moldeado del artículo moldeado espumado de poliuretano		Espumación por extrusión	Espumación por extrusión	Espumación por extrusión	Espumación por extrusión	Espumación por extrusión
Evaluación	Uniformidad de la celda	2	2	1	2	3
	Densidad del núcleo (g/cm ³)	0,29	0,31	0,29	0,28	0,26
	Dureza (ASKER C)	45C	46C	42C	43C	41C
	Resiliencia por rebote (%)	58	63	59	71	53
	Deformación permanente por compresión (%)	25	24	26	24	27
	Resistencia a la rotura (MPa)	1,4	1,6	1,2	1,6	1,5
	Resistencia al desgarro (kN/m)	6,9	7,4	6,2	7,7	8,4
	Fase de color inicial (b*)	1,5	4,5	1,4	5,8	9,5
	Resistencia a la decoloración por luz ultravioleta (Δb)	2,0	4,1	2,2	5,1	15,0

<Descripción de las abreviaturas en las tablas 2 a 6>

Prepolímero: prepolímero de poliuretano terminado con grupos isocianato

5 1,4-BD: 1,4-butanodiol (fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation)

PLACCEL 230N: policaprolactona poliol (nombre comercial: PLACCEL 230N, índice de hidroxilo: 37,4 mg de KOH/g, peso molecular promedio en número: 3000, fabricado por Daicel Corporation)

10 <Usos del artículo moldeado espumado de poliuretano>

Ejemplo de referencia 1

15 Usando la resina de poliuretano termoplástica de espumación (B), se moldeó un artículo moldeado espumado de poliuretano para una entresuela que tenía una densidad de 0,25 g/cm³ mediante espumación por inyección de la misma manera que la del ejemplo 31.

20 Se obtuvo por estampado una probeta de ensayo con forma de tira que tenía un ancho de 10 mm y una longitud de 12 cm a partir del artículo moldeado espumado y se llevó a cabo repetidamente el ensayo de agrietamiento por flexión De Mattia en las condiciones de 23°C y una frecuencia de 5 Hz. Como resultado, no hubo grietas con un ensayo de 150.000 veces o más.

Ejemplo de referencia 2

25 Usando la resina de poliuretano termoplástica de espumación (B), se moldeó un artículo moldeado espumado de poliuretano para un amortiguador que tenía una densidad de 0,50 g/cm³ mediante espumación por inyección de la misma manera que la del ejemplo 31.

30 Se sometió repetidamente una probeta de ensayo del artículo moldeado espumado con forma de columna que tenía un diámetro de 29 mm y una altura de 30 mm a un ensayo de compresión a una tasa de compresión del 75% en las condiciones de 23°C y una frecuencia de 0,22 Hz. Como resultado, no hubo grietas con un ensayo de 2500 veces o más.

35 Ejemplo de referencia 3

Usando la resina de poliuretano termoplástica de espumación (B), se moldeó un artículo moldeado espumado de poliuretano para una almohadilla para pulido mecánico químico (CMP) que tenía una densidad de 0,30 g/cm³ mediante espumación por inyección de la misma manera que la del ejemplo 31.

40 Se obtuvo por estampado el artículo moldeado espumado con forma circular (grosor de 3 mm) que tenía un diámetro de 50 mm para sumergirse en acetato de butilo y metil etil cetona a 23°C durante 7 días, de modo que se calculó la razón de cambio de volumen ((V1 (volumen después de la inmersión) – V0 (volumen antes de la inmersión))/V0 x 100 (%)). Los resultados fueron del 55% y el 70%, respectivamente.

45 Ejemplo de referencia 4

50 Usando la resina de poliuretano termoplástica de espumación (B), se moldeó un artículo moldeado espumado de poliuretano para un elemento del interior de un automóvil que tenía una densidad de 0,15 g/cm³ mediante espumación por inyección de la misma manera que la del ejemplo 31. Se obtuvo por estampado el artículo moldeado espumado con forma circular (grosor de 3 mm) que tenía un diámetro de 50 mm para sumergirse en oleato a 23°C durante 7 días, de modo que se calculó la razón de cambio de volumen ((V1 (volumen después de la inmersión) – V0 (volumen antes de la inmersión))/V0 x 100 (%)). El resultado fue del 7%.

55 **Aplicabilidad industrial**

El artículo moldeado espumado de la presente invención se usa preferiblemente como entresuela, amortiguador, almohadilla para pulido mecánico químico (CMP), artículos deportivos o elemento del interior de un automóvil.

REIVINDICACIONES

1. Uso de una resina de poliuretano termoplástica para formar un artículo moldeado espumado mediante un método de moldeo de espuma, siendo la resina de poliuretano termoplástica:
- 5 un producto de reacción de un componente de poliisocianato que contiene un bis(isocianatometil)ciclohexano y un componente de polioliol, en el que
- 10 el bis(isocianatometil)ciclohexano es un 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, y
- 15 en un pico de cromatograma obtenido mediante la medición de la resina de poliuretano termoplástica con cromatografía de permeación en gel, según el método descrito en la sección "Medición del peso molecular promedio en peso de la resina de poliuretano termoplástica de espumación con cromatografía de permeación en gel (CPG)" de la descripción, el área de un componente de alto peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso de 400.000 o más con respecto al área total del pico es del 25% o más y del 60% o menos.
2. Uso según la reivindicación 1, en el que
- 20 una temperatura de agregación de la resina de poliuretano termoplástica medida con un calorímetro diferencial de barrido, según el método descrito en la sección "Medición de la temperatura de agregación de la resina de poliuretano termoplástica de espumación con un calorímetro diferencial de barrido (DSC)" de la descripción, es de 90°C o más y de 180°C o menos.
3. Uso según la reivindicación 1 ó 2, en el que
- 25 el 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano contiene un isómero trans en una razón del 70% en moles o más y del 96% en moles o menos.
4. Artículo moldeado espumado que puede obtenerse mediante moldeo de espuma de la resina de poliuretano termoplástica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
- 30 5. Artículo moldeado según la reivindicación 4, que es una entresuela.
6. Artículo moldeado según la reivindicación 4, que es un amortiguador.
- 35 7. Artículo moldeado según la reivindicación 4, que es una almohadilla para pulido mecánico químico.
8. Artículo moldeado según la reivindicación 4, que es un elemento del interior de un automóvil.
- 40

FIG. 1

