

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 987 136**

51 Int. Cl.:

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/75 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.12.2015 PCT/US2015/063303**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2016 WO16105886**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2015 E 15808529 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2024 EP 3237478**

54 Título: **Composición de poliuretano termoplástico**

30 Prioridad:

22.12.2014 US 201462095293 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.11.2024

73 Titular/es:

**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.
(100.0%)
9911 Brecksville Road
Cleveland, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

**BERNABE, ROMINA MARIN;
MAKAL, UMIT G. y
LU, QIWEI**

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 987 136 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

Composición de poliuretano termoplástico

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de poliuretano termoplástico (TPU) que pueden usarse en artículos en los que es deseable un TPU que tenga elevada resistencia al calor y elevada resistencia química y, en algunos casos, transparencia o alto brillo.

10

Antecedentes de la invención

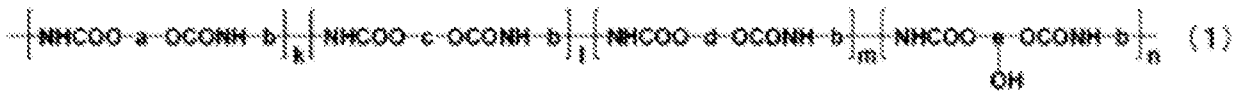
Con frecuencia es deseable que los artículos hechos de poliuretanos termoplásticos tengan una elevada resistencia al calor y una buena resistencia química. Dichos artículos incluyen, aunque no de forma limitativa, artículos moldeados utilizados tanto en el interior como en el exterior de automóviles, así como equipos electrónicos y componentes relacionados, tales como teléfonos móviles, tabletas, correas de reloj, etc. Además, el aspecto y el acabado deseables son importantes para muchos artículos. Un tipo de acabado deseable es el denominado "negro piano", que es un acabado negro brillante que se asemeja al aspecto de un piano de cola. Este tipo de acabado se desea a menudo en aplicaciones de automoción, tanto en el interior, en piezas tales como las consolas del salpicadero, las palancas de cambio y los controles de la radio, como en el exterior, en piezas tales como faros y componentes del techo. A menudo, el aspecto negro piano se crea al aplicar un recubrimiento a la pieza. Sería deseable tener un poliuretano termoplástico para crear artículos moldeados que tengan una elevada resistencia al calor y resistencia química que, en algunas realizaciones, también puedan proporcionar un acabado en negro piano o que sean transparentes y brillantes.

15

20

25

El documento JP2011241314 (A) describe un poliuretano de poliéster alifático que es un copolímero que tiene un peso molecular promedio en número de 20.000-100.000 y se expresa mediante la fórmula general (1),



30

en donde a es un segmento de poliéster alifático bivalente; b es un grupo hidrocarbonado bivalente; c es un grupo orgánico alicíclico bivalente; d es un grupo orgánico alifático bivalente; e es un grupo hidrocarburo alifático trivalente; y cada uno k, l, m y n representa una relación molar y satisfacen las siguientes relaciones: $k/(k+l+m+n)=0,05-0,7$; $l/(k+l+m+n)=0,3-0,8$; $m/(k+l+m+n)=0-0,4$; y $n/(k+l+m+n)=0-0,2$, respectivamente.

35

El documento JPH1143662 (A) describe una composición adhesiva a base de uretano que comprende una resina de uretano compuesta por 1 mol de polioli que tiene grupos hidroxilo en ambos extremos y, como componente de reacción, 2-5 moles de diisocianato y 1-4 moles de extensor de cadena y 30 % en moles o más de extensor de cadena que es un diol alicíclico en el que parte de los carbonos que constituyen el anillo pueden estar sustituidos por un átomo de oxígeno. Como diol alicíclico, se pueden usar 3,9-bis(1,1-dimetil-2-hidroxi-etil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro-[5,5]undecano y 2,2-bis(4-ciclohexanol)propano.

40

El documento US3940369 (A) describe un método para preparar un poliuretano que comprende hacer reaccionar 3,9-bis(2-hidrazidoetil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro-[5,5]undecano como extensor de cadena con un prepolímero que tiene grupos isocianato terminales producido haciendo reaccionar un poliisocianato orgánico con un compuesto que contiene hidroxilo que tiene un peso molecular promedio en número que varía de 400 a 5000.

45

El documento JP2004059706 (A) describe un proceso para producir un elastómero de poliuretano termoplástico que tiene propiedades de memoria de forma, que comprende hacer reaccionar (a) un poliisocianato orgánico, (b) un policarbonato diol y (c) un extensor de cadena que tiene un grupo hidrógeno activo que puede reaccionar con el poliisocianato orgánico.

50

El documento JPH03177413 (A) describe la preparación de un elastómero de poliuretano de alto módulo por reacción entre cada diisocianato y polieterdiol alifático específico, etc., seguida de la reacción de poliadición de un extensor de cadena.

Sumario de la invención

55

La presente invención proporciona un poliuretano termoplástico (TPU) que comprende el producto de reacción de (1) un poliisocianato alifático, (2) un compuesto espirocíclico sustituido con alquileno que comprende un diol espirocíclico saturado sustituido con alquileno, una diamina espirocíclica saturada sustituida con alquileno, o una combinación de los mismos, y (3) un poliéster polioli de policaprolactona y en donde el compuesto espirocíclico sustituido con alquileno contiene dos anillos que contienen de 5 a 7 átomos por anillo, y donde cada anillo está sustituido con un grupo alquileno que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, terminado por un grupo hidroxilo o una amina donde la amina es una amina primaria o secundaria.

60

La presente invención proporciona además un poliuretano termoplástico (TPU) que comprende el producto de reacción de (1) un poliisocianato alifático, (2) un compuesto espirocíclico sustituido con alquileno que comprende un diol espirocíclico saturado sustituido con alquileno, una diamina espirocíclica saturada sustituida con alquileno, o una combinación de los mismos, (3) un poliéster polioli de policaprolactona y (4) un extensor de cadena adicional, en donde el compuesto espirocíclico sustituido con alquileno contiene dos anillos que contienen de 5 a 7 átomos por anillo, y donde cada anillo está sustituido con un grupo alquileno que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, terminado por un grupo hidroxilo o una amina donde la amina es una amina primaria o secundaria.

La presente invención describe además un proceso para fabricar los TPU que comprende hacer reaccionar (1) un poliisocianato alifático, (2) un compuesto espirocíclico sustituido con alquileno que comprende un diol espirocíclico saturado sustituido con alquileno, una diamina espirocíclica saturada sustituida con alquileno, o una combinación de los mismos, y (3) un poliéster polioli de policaprolactona, en donde el compuesto espirocíclico sustituido con alquileno contiene dos anillos que contienen de 5 a 7 átomos por anillo, y donde cada anillo está sustituido con un grupo alquileno que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, terminado por un grupo hidroxilo o una amina donde la amina es una amina primaria o secundaria. El TPU se puede preparar por cualquier método conocido o desarrollado en lo sucesivo para fabricar TPU.

La presente invención describe además un artículo que comprende el TPU descrito.

La invención describe además un método para aumentar la resistencia al calor y química de un artículo, donde el artículo comprende una cantidad eficaz de un TPU, en donde el TPU comprende el producto de reacción de (1) un poliisocianato alifático, (2) un compuesto espirocíclico sustituido con alquileno que comprende un diol espirocíclico saturado sustituido con alquileno, una diamina espirocíclica saturada sustituida con alquileno, o una combinación de los mismos, y (3) un poliéster polioli de policaprolactona, en donde el compuesto espirocíclico sustituido con alquileno contiene dos anillos que contienen de 5 a 7 átomos por anillo y donde cada anillo está sustituido con un grupo alquileno que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, terminado por un grupo hidroxilo o una amina, donde la amina es una amina primaria o secundaria.

En otra realización, la invención describe además un método para fabricar un TPU transparente o brillante, donde el TPU comprende el producto de reacción de (1) un poliisocianato alifático, (2) un compuesto espirocíclico sustituido con alquileno que comprende un diol espirocíclico saturado sustituido con alquileno, una diamina espirocíclica saturada sustituida con alquileno, o una combinación de los mismos, y (3) un poliéster polioli de policaprolactona, en donde el compuesto espirocíclico sustituido con alquileno contiene dos anillos que contienen de 5 a 7 átomos por anillo, y donde cada anillo está sustituido con un grupo alquileno que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, terminado por un grupo hidroxilo o una amina donde la amina es una amina primaria o secundaria.

Descripción detallada de la invención

El proceso para fabricar el poliuretano termoplástico (TPU) de esta invención incluye una reacción con un compuesto espirocíclico sustituido con alquileno. El TPU obtenido presenta un aumento significativo en la resistencia al calor y la resistencia química, que incluye, aunque no de forma limitativa, la resistencia a las cremas (tales como lociones para manos o protectores solares). En una realización, el TPU es transparente. En otra realización, el TPU tiene un índice de brillo de al menos 70 unidades de brillo, en una realización, de 70-100 unidades de brillo, y en otra realización, de más de 100 unidades de brillo, medidas con un medidor de brillo Picogloss modelo 503 de Erichsen en un ángulo de 20° para una pieza moldeada de 2 mm de espesor. En otra realización, el TPU conserva al menos el 65 %, o al menos el 70 % de su brillo inicial después de una prueba de resistencia química (tal como una prueba de resistencia a la crema solar).

En un aspecto, el TPU de la presente invención incluye el producto de reacción de (1) un poliisocianato alifático, (2) un compuesto espirocíclico sustituido con alquileno que comprende un diol espirocíclico saturado sustituido con alquileno, una diamina espirocíclica saturada sustituida con alquileno, o una combinación de los mismos, y (3) un poliéster polioli de policaprolactona y en donde el compuesto espirocíclico sustituido con alquileno contiene dos anillos que contienen de 5 a 7 átomos por anillo, y donde cada anillo está sustituido con un grupo alquileno que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, terminado por un grupo hidroxilo o una amina, donde la amina es una amina primaria o secundaria. La técnica bajo la cual se polimerizan estos reactivos para sintetizar el TPU se puede llevar a cabo utilizando equipos de procesamiento, catalizadores y procesos convencionales. Sin embargo, la polimerización se lleva a cabo de una manera que dará como resultado las características o propiedades deseadas del polímero. Los tipos y niveles de poliisocianato alifático, poliéster polioli y compuesto espirocíclico sustituido con alquileno que comprende un diol espirocíclico saturado sustituido con alquileno, una diamina espirocíclica saturada sustituida con alquileno, o una combinación de los mismos, se puede ajustar para lograr el conjunto deseado de características químicas y físicas para el polímero que se está sintetizando. Las técnicas de polimerización útiles para fabricar los TPU de esta invención incluyen métodos convencionales, tales como extrusión reactiva, procesamiento por lotes, polimerización en solución y polimerización por colada.

El poliisocianato alifático

En una realización, el poliisocianato usado en la síntesis del poliuretano termoplástico es un poliisocianato alifático, tal como un diisocianato alifático. En algunas realizaciones, el componente de poliisocianato de la presente invención está esencialmente libre, o incluso completamente libre de diisocianatos aromáticos. Además, generalmente se evita el uso de compuestos de isocianato multifuncionales, es decir, trisocianatos, etc., que provocan una reticulación prematura

indeseable y, por lo tanto, la cantidad usada, si la hay, es generalmente inferior al 4 por ciento en moles en un aspecto, e inferior al 2 por ciento en moles en otro aspecto, basado en los moles totales de todos los diversos isocianatos usados.

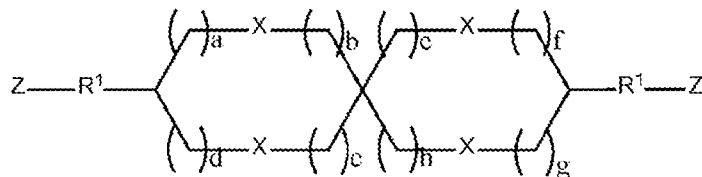
Los diisocianatos alifáticos adecuados incluyen 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 1,4-ciclohexilo (CHDI), decano-1,10-diisocianato, diisocianato de lisina (LDI), diisocianato de 1,4-butano (BDI), 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (1,4-H6XDI) y dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato (H12MDI). Pueden usarse mezclas de dos o más poliisocianatos alifáticos. En algunas realizaciones, el poliisocianato es H12MDI. También se pueden usar dímeros y trímeros de los diisocianatos anteriores así como también se puede usar una mezcla de dos o más diisocianatos.

La relación molar de los uno o más diisocianatos es generalmente de aproximadamente 0,95 a aproximadamente 1,05 en un aspecto, y de aproximadamente 0,98 a aproximadamente 1,03 moles por mol en otro aspecto, de los moles totales del compuesto espirocíclico sustituido con alquileno.

El compuesto espirocíclico sustituido con alquileno

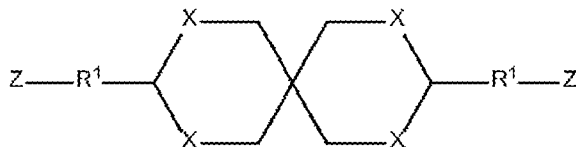
En una realización, el compuesto espirocíclico sustituido con alquileno comprende un diol espirocíclico saturado sustituido con alquileno, una diamina espirocíclica saturada sustituida con alquileno, o una combinación de los mismos y cada anillo está sustituido con un grupo alquileno que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, terminado por un grupo hidroxilo o una amina donde la amina es una amina primaria o secundaria. En una realización, el compuesto espirocíclico sustituido con alquileno es un espiroheterociclo que contiene 2 heteroátomos en cada anillo, y los heteroátomos son oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo. En una realización, el compuesto espirocíclico sustituido con alquileno es un espiroheterociclo que contiene 2 heteroátomos en cada anillo y los heteroátomos son oxígeno o nitrógeno. En una realización, el compuesto espirocíclico sustituido con alquileno es un espiroheterociclo que contiene 2 heteroátomos en cada anillo y los heteroátomos son oxígeno.

En una realización, el compuesto espirocíclico sustituido con alquileno muestra una fórmula estructural:



en donde cada X se selecciona independientemente de O, CHR², NR², S, PR², en donde cada R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, cada R¹ es un alquileno que contiene de 1 a 4 átomos de carbono que puede ser lineal o ramificado, y cada Z se selecciona de -OH o -NHR³ en donde R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, en donde a, b, c, d, e, f, g y h son cada uno independientemente un número entero de 0 a 2 siempre que la suma de a, b, c y d sea de 1 a 3, y la suma de e, f, g y h sea de 1 a 3. En una realización, a es igual a g, b es igual a h, c es igual a e y d es igual a f. En una realización, todos los X son idénticos. En una realización, todos los X se seleccionan idénticamente entre O o NR², en donde R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 6 átomos de carbono, a es igual a g, b es igual a h, c es igual a e y d es igual a f. En una realización, el compuesto de dialquileno espirocíclico contiene dos anillos de 6 miembros, X se selecciona independientemente de O o NR², en donde R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, R¹ es un alquileno que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, Z es -OH o NH₂, y (i) a es 0, b es 1, c es 1, d es 0, e es 1, f es 0, g es 0 y h es 1 o bien (ii) a es 1, b es 0, c es 0, d es 1, e es 0, f es 1, g es 1 y h es 0. En una realización, el compuesto de dialquileno espirocíclico contiene dos anillos de 6 miembros, X se selecciona idénticamente de O o NR², en donde R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, R¹ es un alquileno que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, Z es -OH o NH₂, y (i) a es 0, b es 1, c es 1, d es 0, e es 1, f es 0, g es 0 y h es 1 o (ii) a es 1, b es 0, c es 0, d es 1, e es 0, f es 1, g es 1 y h es 0. En una realización, el compuesto de dialquileno espirocíclico contiene dos anillos de 6 miembros, X es O, R¹ es 1,1-dimetiletilo, Z es -OH y (i) a es 0, b es 1, c es 1, d es 0, e es 1, f es 0, g es 0 y h es 1 o (ii) a es 1, b es 0, c es 0, d es 1, e es 0, f es 1, g es 1 y h es 0.

En una realización, el compuesto espirocíclico sustituido con alquileno muestra una fórmula estructural:



en donde cada X se selecciona independientemente de O, CHR², NR², S, PR², en donde cada R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, cada R¹ es un alquileno que contiene de 1 a 4 átomos de carbono que puede ser lineal o ramificado, y cada Z se selecciona de -OH o -NHR³ en donde

R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono. En una realización, X se selecciona idénticamente de O, CHR², NR², S, PR², en donde cada R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono. En una realización, X es O, R¹ es 1,1-dimetiletilo, y Z es -OH.

5

El poliéster polioliol

Los polioles de poliéster de utilidad en la presente invención incluyen poliésteres polioles producidos mediante (1) una reacción de esterificación de uno o más glicoles con uno o más ácidos o anhídridos dicarboxílicos o (2) mediante una reacción de transesterificación, es decir, la reacción de uno o más glicoles con ésteres de ácidos dicarboxílicos. Se prefieren las proporciones molares generalmente en exceso de más de un mol de glicol a ácido para obtener cadenas lineales que tengan una preponderancia de grupos hidroxilo terminales. En algunas realizaciones, el polioliol de poliéster es un polioliol de poliéster lineal que tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000, de aproximadamente 700 a aproximadamente 5.000 o de aproximadamente 700 a aproximadamente 4.000 y generalmente tienen un índice de acidez menor que 1,3 o menor que 0,5. El peso molecular se determina mediante ensayo de los grupos funcionales terminales y está relacionado con el peso molecular promedio en número. Los ácidos dicarboxílicos del poliéster deseado pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, o combinaciones de los mismos. Los ácidos dicarboxílicos adecuados, que pueden usarse solos o en mezclas tienen generalmente un total de 4 a 15 átomos de carbono e incluyen: succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, dodecanodioico, isoftálico, tereftálico, ciclohexanodicarboxílico, y similares. También pueden usarse anhídridos de los ácidos dicarboxílicos anteriores, tales como anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, o similares. Los glicoles, que se hacen reaccionar para formar un intermedio de poliéster deseable pueden ser alifáticos, aromáticos, o combinaciones de los mismos, que incluye cualquiera de los glicoles que se describen anteriormente en la sección de extensor de cadena, y tienen un total de 2 a 20 o de 2 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos adecuados incluyen etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, decametilenglicol, dodecametilenglicol, y mezclas de los mismos.

10

15

20

25

30

35

El poliéster polioliol es un poliéster polioliol de policaprolactona. Los polioles de policaprolactona adecuados incluyen uno o más polioles de policaprolactona. Los polioles de policaprolactona útiles en la tecnología descrita en el presente documento incluyen dioles de poliéster derivados de monómeros de caprolactona. Los polioles de policaprolactona terminan en grupos hidroxilo primarios. Los polioles de policaprolactona adecuados se pueden producir a partir de ε-caprolactona y un iniciador bifuncional, tal como dietilenglicol, 1,4-butanodiol, o cualquiera de los otros glicoles y/o dioles enumerados en el presente documento. Los ejemplos útiles incluyen CAPA™ 2202A, un poliéster diol lineal de peso molecular promedio en número (Mn) de 2000, y CAPA™ 2302A, un poliéster diol lineal de Mn 3000, ambos comercialmente disponibles de Perstorp Polyols Inc. Estos materiales también pueden describirse como polímeros de 2-oxepanona y 1,4-butanodiol.

40

Los polioles de policaprolactona se pueden producir a partir de 2-oxepanona y un diol, donde el diol puede ser 1,4-butanodiol, dietilenglicol, monoetilenglicol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, o cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el diol que se usa para preparar el polioliol de policaprolactona es lineal. En algunas realizaciones, el polioliol de policaprolactona se prepara a partir de 1,4-butanodiol. En algunas realizaciones, el polioliol de policaprolactona tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 10.000, o de 500 a 5.000, o de 1.000 o incluso 2.000 a 4.000 o incluso 3.000.

45

50

La presente invención se refiere además a un poliuretano termoplástico (TPU) que comprende el producto de reacción de (1) un poliisocianato alifático, (2) un compuesto espirocíclico sustituido con alquileo que comprende un diol espirocíclico saturado sustituido con alquileo, una diamina espirocíclica saturada sustituida con alquileo, o una combinación de los mismos, (3) un poliéster polioliol de policaprolactona y (4) un extensor de cadena adicional, en donde el compuesto espirocíclico sustituido con alquileo contiene dos anillos que contienen de 5 a 7 átomos por anillo, y donde cada anillo está sustituido con un grupo alquileo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, terminado por un grupo hidroxilo o una amina donde la amina es una amina primaria o secundaria.

55

60

En una realización, el extensor de cadena adicional es una diamina alifática o cicloalifática o un glicol que tiene de 2 a 20, o de 2 a 12, o de 2 a 10 átomos de carbono, o combinaciones de los mismos. Los ejemplos adecuados incluyen etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol (BDO), 1,6-hexanodiol (HDO), 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM), hexametilendiol, heptanodiol, nonanodiol, dodecanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,2,4-trimetil pentano-1,3-diol, 1,4-ciclohexanodimetilol, 3-metil-1,5-pentanodiol, etilendiamina, butanodiamina, hexametilendiamina y similares, así como mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el extensor de cadena adicional incluye BDO, HDO, 3-metil-1,5-pentanodiol o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el extensor de cadena adicional incluye BDO. Otros glicoles, tales como glicoles aromáticos o diaminas, como por ejemplo hidroxietil resorcinol (HER) o 2,2-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]propano (HEPP), podrían usarse, pero en algunas realizaciones los TPU descritos en el presente documento están esencialmente libres o incluso completamente libres de tales materiales.

65

Las composiciones de TPU preparadas según la presente invención pueden tener una dureza Shore D de 40D a 70D. En una realización, el TPU comprende el producto de reacción de 15 % a 40 % en peso de poliisocianato alifático, de 35 % a 60 % en peso de polioliol poliéster y de 15 % a 35 % en peso de compuesto espirocíclico sustituido

con alquileno que comprende un diol espirocíclico saturado sustituido con alquileno, una diamina espirocíclica saturada sustituida con alquileno, o una combinación de los mismos.

En otro aspecto, la presente invención describe además un proceso para fabricar el TPU que comprende hacer reaccionar (1) un poliisocianato alifático, (2) un compuesto espirocíclico sustituido con alquileno que comprende un diol espirocíclico saturado sustituido con alquileno, una diamina espirocíclica saturada sustituida con alquileno, o una combinación de los mismos, y (3) un poliéster polioli de policaprolactona y en donde el compuesto espirocíclico sustituido con alquileno contiene dos anillos que contienen de 5 a 7 átomos por anillo, y donde cada anillo está sustituido con un grupo alquileno que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, terminado por un grupo hidroxilo o una amina donde la amina es una amina primaria o secundaria; dando como resultado una composición de TPU con elevada resistencia química y al calor.

Alternativamente, en una realización, la reacción en la etapa (a) incluye además (4) un extensor de cadena adicional.

El proceso para producir el polímero de TPU de esta invención puede utilizar equipos de fabricación de TPU convencionales y desarrollados en lo sucesivo y procesos conocidos o desarrollados en lo sucesivo. Los tres reactivos (el polioli de poliéster, el poliisocianato alifático y el compuesto espirocíclico sustituido con alquileno que comprende un diol espirocíclico saturado sustituido con alquileno, una diamina espirocíclica saturada sustituida con alquileno, o una combinación de los mismos) se hacen reaccionar entre sí para formar el TPU útil en esta invención.

En una realización, el proceso es un denominado proceso "directo" (one shot) en donde los tres reactivos se agregan a un reactor extrusor y se hacen reaccionar. La cantidad en peso equivalente del diisocianato con respecto a la cantidad en peso equivalente total de los componentes que contienen hidroxilo, es decir, el producto intermedio polioli y el glicol extensor de cadena, puede ser de aproximadamente 0,95 a aproximadamente 1,10, o de aproximadamente 0,96 a aproximadamente 1,02 e incluso de aproximadamente 0,97 a aproximadamente 1,005. En algunas realizaciones, se puede usar un catalizador de uretano opcional en la reacción.

El TPU de la presente invención también puede prepararse utilizando un proceso de prepolimerización. En la ruta de prepolimerización, los productos intermedios polioles se hacen reaccionar, generalmente, con un exceso equivalente de uno o más diisocianatos para formar una solución de prepolimerización que tiene en la misma poliisocianato libre o sin reaccionar. En algunas realizaciones se puede usar un catalizador de uretano opcional en la reacción. Posteriormente, se agrega un extensor de cadena, tal como se indicó anteriormente, en una cantidad equivalente que es generalmente igual a los grupos terminales isocianato, así como a cualquier compuesto de diisocianato libre o sin reaccionar. La relación de equivalentes global entre el diisocianato total y el equivalente total del producto intermedio polioli y el extensor de cadena es, por tanto, de aproximadamente 0,95 a aproximadamente 1,10, o de aproximadamente 0,96 a aproximadamente 1,02 e incluso de aproximadamente 0,97 a aproximadamente 1,05. La temperatura de reacción del extensor de cadena es generalmente de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 250 °C o de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 250 °C. Normalmente, la ruta del prepolímero se puede realizar en cualquier dispositivo convencional que incluye un extrusor. En tales realizaciones, los productos intermedios de polioli se hacen reaccionar con un exceso de un diisocianato en una primera parte del extrusor para formar una solución de prepolimerización y, posteriormente, se añade el extensor de cadena en una parte aguas abajo y se hace reaccionar con la solución de prepolimerización. Se puede utilizar cualquier extrusor convencional, incluyendo extrusores equipados con tornillos de barrera que tienen una relación de longitud y diámetro de al menos 20 y, en algunas realizaciones, al menos 25.

En una realización, un poliisocianato alifático, un compuesto espirocíclico sustituido con alquileno que comprende un diol espirocíclico saturado sustituido con alquileno, una diamina espirocíclica saturada sustituida con alquileno, o una combinación de los mismos, y un polioli de poliéster se mezclan en una extrusora de uno o dos tornillos con múltiples zonas de calor y múltiples puertos de alimentación entre su extremo de alimentación y su extremo de matriz. Los ingredientes pueden agregarse en uno o más de los orificios de alimentación, y la composición de TPU resultante que sale del extremo de matriz de la extrusora puede granularse.

En una realización útil, el poliisocianato alifático, el compuesto espirocíclico sustituido con alquileno y el poliéster polioli descritos anteriormente en el presente documento se añaden generalmente juntos y se hacen reaccionar mediante metodología de síntesis de poliuretano convencional como se describe en el presente documento. Los componentes formadores de TPU de la presente invención se pueden polimerizar en estado fundido en un mezclador adecuado, tal como un mezclador interno conocido como mezclador Banbury, o en una extrusora. Las temperaturas de procesamiento o polimerización adecuadas van de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 250 °C en un aspecto, y de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 250 °C en otro aspecto. Los tiempos de mezclado adecuados para permitir que los diversos componentes reaccionen y formen los polímeros de TPU de la presente invención son generalmente de alrededor de 2 a alrededor de 10 minutos en un aspecto, y de alrededor de 3 a alrededor de 5 minutos en otro aspecto.

Opcionalmente, puede resultar deseable utilizar catalizadores tales como carboxilatos de estaño y de otros metales, así como aminas terciarias. Los ejemplos de catalizadores de carboxilato metálico incluyen octoato estannoso, dilaurato de dibutilestaño, propionato fenilmercúrico, octoato de plomo, acetilacetato de hierro, acetilacetato de magnesio y similares. Los ejemplos de catalizadores de amina terciaria incluyen trietilenamina y similares. La cantidad del uno o más catalizadores es baja, generalmente de alrededor de 50 a alrededor de 100 partes en peso por millón de partes en peso del polímero de TPU final formado.

5 El peso molecular promedio en peso (Mw) del polímero de TPU de la presente invención varía de aproximadamente 60 000 a aproximadamente 250 000 Dalton en un aspecto y de aproximadamente 100 000 a aproximadamente 200 000 Dalton en otro aspecto. El Mw del polímero de TPU se mide de acuerdo con la cromatografía de filtración en gel (GPC) frente al estándar de poliestireno.

10 Los polímeros de TPU de la presente invención se pueden mezclar con diversos aditivos o agentes compuestos convencionales, como antioxidantes, biocidas, fungicidas, agentes antimicrobianos, aditivos antiestáticos, plastificantes, rellenos, extensores, retardadores de llama, modificadores de impacto, pigmentos, lubricantes, agentes de desmoldeo, modificadores de reología, absorbentes de UV y similares. El nivel de aditivos convencionales dependerá de las propiedades finales y el costo de la aplicación de uso final deseada, como bien conocen los expertos en la técnica de compuestos de TPU. Estos aditivos adicionales pueden incorporarse en los componentes de, o en la mezcla de reacción para la preparación del TPU, o después de fabricar el TPU. En otro proceso, todos los materiales pueden mezclarse con el TPU y luego fundirse o pueden incorporarse directamente en la masa fundida de la composición de TPU.

15 En una realización, los retardantes de llama mezclados con el polímero de TPU de la invención incluyen retardantes de llama orgánicos que comprenden un compuesto de fosfinato basado en una sal fosfínica orgánica. Los fosfinatos orgánicos son una adición reciente a la esfera de los retardantes de llama utilizados en termoplásticos de ingeniería. Un fosfinato preferido se comercializa como el compuesto patentado Exolit® OP 1311, disponible en Clariant GmbH, Alemania. Un fosfinato orgánico se utiliza junto con otros retardantes de llama orgánicos en una realización ilustrativa del paquete retardante de llama. El compuesto de fosfinato puede estar presente en una realización ilustrativa de la composición de TPU retardante de llama en una cantidad de aproximadamente 5 a aproximadamente 40 por ciento en peso, más preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 25 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición de TPU.

20 Otros componentes orgánicos retardantes de llama incluyen fosfatos orgánicos tales como fosfatos de triarilo, y preferiblemente un fosfato de trifenilo, y más preferiblemente un retardante de llama basado en fósforo patentado, concretamente NcendX® P-30 de Albermarle Corporation. El fosfato orgánico puede estar presente en una realización ilustrativa en una cantidad de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 20 por ciento en peso, más preferiblemente de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 10 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición de TPU.

25 Otros componentes retardantes de llama orgánicos son los alcoholes polihídricos, como el pentaeritritol y el dipentaeritritol. El alcohol polihídrico puede estar presente en una realización ilustrativa en una cantidad de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 15 por ciento en peso, más preferiblemente de aproximadamente el 2,5 a aproximadamente el 10 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición de TPU. La composición puede incluir además de aproximadamente el 0 a aproximadamente el 10 por ciento en peso de pentaborato de amonio o borato de zinc.

30 Además, pueden emplearse diversos componentes retardantes de llama inorgánicos convencionales en el TPU retardante de llama. Los retardantes de llama inorgánicos adecuados incluyen cualquiera de los conocidos por los expertos en la materia, como fosfato de amonio, polifosfato de amonio, carbonato de calcio, óxido de antimonio y arcilla, incluida la arcilla de montmorillonita, que normalmente se denomina nanoarcilla. Los retardantes de llama inorgánicos pueden utilizarse a un nivel del 0 a aproximadamente el 5 por ciento en peso de la composición de TPU.

35 Por tanto, en una realización ilustrativa, una composición de poliuretano termoplástico retardante de llama comprende al menos un polímero de poliuretano termoplástico y un paquete retardante de llama que comprende un compuesto de fosfinato orgánico, un compuesto de fosfato orgánico y un alcohol polihídrico. En otras realizaciones ilustrativas, pueden incorporarse rellenos inorgánicos retardantes de llama al paquete retardante de llama.

40 En otro aspecto, la presente invención se refiere a un artículo que comprende el TPU de la presente invención. Los artículos que comprenden el TPU de la presente invención pueden ser cualquier artículo moldeado, tal como artículos moldeados por inyección. En una realización, dicho TPU se puede usar para fabricar artículos en los que es deseable tener un acabado no amarillento, transparente o negro piano. En otras realizaciones más, los artículos que contienen las diversas composiciones descritas anteriormente incluyen cualquier artículo que pueda estar expuesto a altas temperaturas o productos químicos tales como cremas, incluyendo lociones para manos o protectores solares, durante su uso, y especialmente artículos que no se han fabricado con poliuretanos termoplásticos en el pasado debido a que dichos materiales tienen una resistencia insuficiente a las altas temperaturas o a los productos químicos.

45 Las composiciones de la invención o cualquier mezcla de las mismas pueden usarse para preparar los productos moldeados de esta invención en cualquier proceso de moldeo. Los procesos de moldeo son bien conocidos por el experto en la técnica e incluyen, aunque no de forma limitativa, moldeo por fundición, moldeo por conformación en frío con molde y contramolde, moldeo por compresión, moldeo de espuma, moldeo por inyección, moldeo por inyección asistido por gas, coextrusión de perfiles, extrusión de perfiles, moldeo rotacional, extrusión de láminas, moldeo rotacional, técnicas de pulverización, termoconformación, moldeo por transferencia, conformación en vacío, moldeo por laminación o contacto en húmedo, moldeo por soplado, moldeo por soplado y extrusión, moldeo por soplado e inyección y moldeo por soplado, estiramiento e inyección, o combinaciones de los mismos.

Las composiciones pueden moldearse en artículos de uso final deseables por cualquier medio adecuado conocido en la técnica. La termoconformación es un proceso de conformación de al menos una lámina de plástico flexible a la forma deseada. Se describe una realización de una secuencia de termoconformación, sin embargo, esto no debe interpretarse como limitante de los métodos de termoconformación útiles con las composiciones de esta invención. En primer lugar, se coloca una película extruida de la composición de esta invención (y cualquier otra capa o material) en una rejilla para sostenerla durante el calentamiento. La rejilla se indexa en el horno, que precalienta la película antes de conformarla. Una vez calentada la película, la rejilla se indexa de nuevo a la herramienta de conformación. A continuación, la película se aspira sobre la herramienta de conformación para mantenerla en su lugar y la herramienta de conformación se cierra. La herramienta de conformación puede ser de tipo "macho" o "hembra". La herramienta permanece cerrada para enfriar la película y, a continuación, se abre. El estratificado perfilado se retira entonces de la herramienta.

En otra realización más del proceso de formación y conformación se puede usar la coextrusión de perfiles. Los parámetros del proceso de coextrusión de perfiles son los mismos que para el proceso de moldeo por soplado anterior, salvo que las temperaturas de la matriz (doble zona superior e inferior) varían de 150 a 235 °C, los bloques de alimentación de 90 a 250 °C y las temperaturas del tanque de refrigeración del agua de 10 a 40 °C.

En otra realización, los artículos pueden fabricarse mediante procesos de moldeo por inyección. En el moldeo por inyección se coloca un estratificado perfilado en la herramienta de moldeo por inyección. El molde se cierra y el material del sustrato se inyecta en el molde. El material de sustrato tiene una temperatura de fusión de entre 200 y 300 °C en una realización y de 215 a 250 °C en otra realización; se inyecta en el molde a una velocidad de inyección de entre 2 y 10 segundos. Tras la inyección, el material se empaqueta o se mantiene durante un tiempo y presión predeterminados para que la pieza sea correcta desde el punto de vista dimensional y estético. Los períodos de tiempo típicos son de 5 a 25 segundos y las presiones de 1380 a 10.400 kPa. El molde se enfría entre 10 y 70 °C para enfriar el sustrato. La temperatura dependerá del brillo deseado y del aspecto deseado. El tiempo de enfriamiento típico es de 10 a 30 segundos, dependiendo del espesor de la pieza. Finalmente, se abre el molde y se expulsa el artículo compuesto conformado.

En otra realización más de la invención, las composiciones de esta invención pueden fijarse a un material de sustrato usando una operación de moldeo por soplado. El moldeo por soplado es particularmente útil en aplicaciones tales como la fabricación de artículos cerrados tales como tanques de combustible y otros recipientes de fluido, equipos de juegos infantiles, muebles de exterior y pequeñas estructuras cerradas. En una realización de este proceso, las composiciones de esta invención se extruyen a través de un cabezal multicapa, seguido de la colocación del estratificado no enfriado en un parísón del molde. El molde, con patrones masculinos o femeninos en su interior, se cierra a continuación y se sopla aire en el molde para formar la pieza.

Los artículos fabricados con el TPU de la presente invención también pueden fabricarse adhiriendo el TPU a o sobre otra pieza polimérica, en un proceso conocido como sobremoldeo. El proceso de sobremoldeo comprende lo siguiente: (a) un sustrato formado a partir de una composición que comprende un polímero polar y (b) una capa moldeada formada a partir de una composición de la invención. En una realización, el polímero polar es un policarbonato (PC), ABS, PC/ABS, PBT/ABS o nailon. La invención también proporciona un artículo sobremoldeado que comprende lo siguiente: (a) un sustrato formado a partir de una composición de la invención, y (b) una capa moldeada formada a partir de una composición que comprende un polímero polar.

La invención proporciona además un artículo donde la composición de poliuretano termoplástico esté extruida. Es decir, la invención proporciona un artículo que se fabrica forzando el paso del TPU fundido por una matriz para conformar una forma de sección transversal fija.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un método para aumentar la resistencia al calor y la resistencia química de un artículo, donde el artículo comprende una cantidad eficaz de un poliuretano termoplástico (TPU), en donde el TPU comprende el producto de reacción de (1) un poliisocianato alifático, (2) un compuesto espirocíclico sustituido con alquileno que comprende un diol espirocíclico saturado sustituido con alquileno, una diamina espirocíclica saturada sustituida con alquileno, o una composición de los mismos, y (3) un poliéster polioliol de policaprolactona, en donde el compuesto espirocíclico sustituido con alquileno contiene dos anillos que contienen de 5 a 7 átomos por anillo y donde cada anillo está sustituido con un grupo alquileno que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, terminado por un grupo hidroxilo o una amina, donde la amina es una amina primaria o secundaria. Este método incluye la etapa de usar (1) un poliisocianato alifático, (2) un compuesto espirocíclico sustituido con alquileno que comprende un diol espirocíclico saturado sustituido con alquileno, una diamina espirocíclica saturada sustituida con alquileno, o una combinación de los mismos, y (3) un poliéster polioliol, en donde el compuesto espirocíclico sustituido con alquileno contiene dos anillos que contienen de 5 a 7 átomos por anillo, y donde cada anillo está sustituido con un grupo alquileno que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, terminado por un grupo hidroxilo o una amina donde la amina es una amina primaria o secundaria en la preparación de un TPU. Cualquiera de los materiales de TPU descritos anteriormente puede usarse en estos métodos.

La presente tecnología también incluye el uso de un poliuretano termoplástico (TPU), en donde el TPU comprende el producto de reacción de (1) un poliisocianato alifático, (2) un compuesto espirocíclico sustituido con alquileno que comprende un diol espirocíclico saturado sustituido con alquileno, una diamina espirocíclica saturada sustituida con alquileno, o una composición de los mismos, y (3) un poliéster polioliol de policaprolactona, en donde el compuesto espirocíclico sustituido con alquileno contiene dos anillos que contienen de 5 a 7 átomos por anillo y donde cada anillo está sustituido con un grupo

alquileo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, terminado por un grupo hidroxilo o una amina, donde la amina es una amina primaria o secundaria para aumentar la resistencia al calor de un artículo. Estos usos incluyen usar (1) un poliisocianato alifático, (2) un compuesto espirocíclico sustituido con alquileo que comprende un diol espirocíclico saturado sustituido con alquileo, una diamina espirocíclica saturada sustituida con alquileo, o una combinación de los mismos, y (3) un poliéster poliol de policaprolactona, en donde el compuesto espirocíclico sustituido con alquileo contiene dos anillos que contienen de 5 a 7 átomos por anillo, y donde cada anillo está sustituido con un grupo alquileo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, terminado por un grupo hidroxilo o una amina donde la amina es una amina primaria o secundaria en la preparación de un TPU. Cualquiera de los materiales de TPU descritos anteriormente puede usarse en estos usos.

Diversas características y realizaciones preferidas se describirán a continuación a modo de ilustración no limitativa.

Sin embargo, la cantidad de cada componente químico se presenta exclusiva de cualquier disolvente o aceite diluyente, que puede estar habitualmente presente en el material comercial, a menos que se indique otra cosa. Sin embargo, a menos que se indique lo contrario, cada sustancia química o composición a la que se hace referencia en la presente memoria debe interpretarse como un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales tales como los que normalmente se entiende que están presentes en la calidad comercial.

Cada uno de los documentos a los que se hizo referencia anteriormente se incorpora en el presente documento como referencia, incluyendo las solicitudes anteriores, ya sea que se hayan enumerado o no específicamente anteriormente, de las que se reivindica la prioridad. La mención de cualquier documento no es una admisión de que dicho documento califique como técnica anterior o constituya el conocimiento general del experto en cualquier jurisdicción. Excepto en los Ejemplos, o cuando se indique explícitamente de cualquier otra manera, todas las cantidades numéricas en esta descripción que especifican cantidades de materiales, condiciones de reacción, pesos moleculares, número de átomos de carbono y similares, deben entenderse como modificadas por la palabra “aproximadamente”. Debe entenderse que los límites de la cantidad superior e inferior, del intervalo y de la razón establecidos en la presente memoria pueden combinarse independientemente. Similarmente, los intervalos y cantidades para cada elemento de la invención pueden usarse junto con intervalos o cantidades para cualquiera de los otros elementos.

Ejemplos

En estos ejemplos, los TPU se sintetizan a partir de los componentes expuestos en la tabla 1. Los ejemplos comparativos se basan en un poliéster poliol de policaprolactona, un extensor de cadena de 1,4-butanodiol y H12MDI. Los ejemplos 1 a 5 usan los poliéster polioles enumerados en la Tabla 1 y H12MDI, pero incluyen un compuesto espirocíclico sustituido con alquileo según la invención.

Tabla 1

Ingredientes	Ej. comparativo 1	Ej. comparativo 2	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5*
H12MDI	34,27	47,9	23,43	26,04	29,19	30,24	30,76
CAPA (MW3000)	55,52	36,76	55,14	48,31	41,46		
CAPA (MW2000)						41,30	
BDO SEBACATO (MW 1800)							40,79
PSG			21,43	25,13	29,35	28,47	28,45
BDO	10,22	15,34					

¹ PSG 2,2'-(2,4,8,10-tetraoxaespiro[5,5]undecano-3,9-diil)bis(2-metilpropan-1-ol)

* no según la invención

Se midieron diversas propiedades de los TPU preparados en la Tabla 1 y se resumen en la Tabla 2. La dureza Shore D se midió según la norma ASTM D2240. La resistencia térmica se midió mediante análisis mecánico dinámico (DMA) en modo voladizo doble, a una frecuencia de 1 Hz y aplicando un barrido de temperatura de -100 °C a 200 °C. La resistencia a la crema solar se midió según el siguiente procedimiento: Se preparan placas de muestra (obtenidas mediante moldeo por inyección, que tienen un espesor de 2 mm) con una superficie lisa que se han acondicionado durante 7 días a temperaturas entre 18 °C y 28 °C. Se sigue el siguiente procedimiento de prueba: 1. Se coloca un trozo de gasa sobre las muestras, cubriendo toda la superficie de prueba; 2. Se aplica una crema (Rich Moisturizing Sunscreen Lotion 40 High Protection de Isdin) sobre la gasa hasta que se rellenan todos los orificios de la gasa (el espesor de la crema es de aproximadamente 1-2 mm); 3. La muestra se somete a una temperatura de 80 °C en un horno de convección durante

24 horas; 4. Se retira la gasa y la crema restante se limpia con una toallita. Antes de la evaluación, las muestras se acondicionan durante 4 horas a una temperatura entre 18 °C y 28 °C. La evaluación es visual y se asigna una calificación de 1 (peor) a 5 (mejor) por motivos de transparencia. El efecto también se puede cuantificar midiendo los cambios de brillo con un equipo de medición de brillo. El brillo se mide con un Picogloss modelo 503 de Erichsen en un ángulo de 20° en piezas moldeadas de 2 mm de espesor antes y después de la prueba de crema.

Tabla 2

	Ej. comparativo 1	Ej. comparativo 2
Dureza	41.0D	65.2D
Fin de fusión	145,5 °C	141,8 °C
Pico de recristalización	No observado	No observado
Temperatura de inicio del módulo de almacenamiento	121,5 °C	106,4 °C
% de retención de brillo	41	44
Transparencia (calificación visual)^a	5	5
Resistencia a la crema solar	Deformación superficial significativa	Deformación superficial significativa

10 Tabla 3

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5*
Dureza	45.2D	56.6D	63.4D	63.9D	68.1D
Fin de fusión	247 °C	256,6 °C	258,0 °C	255,9 °C	260,1 °C
Pico de recristalización	69,9 °C	83,5 °C	No observado	No observado	No observado
Temperatura de inicio del módulo de almacenamiento	155,5 °C	160,1 °C	171,3 °C	168,6 °C	173,9 °C
% de retención de brillo	71	69	77	78	72
Transparencia (calificación visual)^a	5	5	5	5	5
Resistencia a la crema solar	No se observa deformación superficial	No se observa deformación superficial	No se observa deformación superficial	Deformación superficial muy leve	No se observa deformación superficial

^a Evaluación visual de 0 a 5 (siendo 5 el mejor índice de transparencia).
* no según la invención

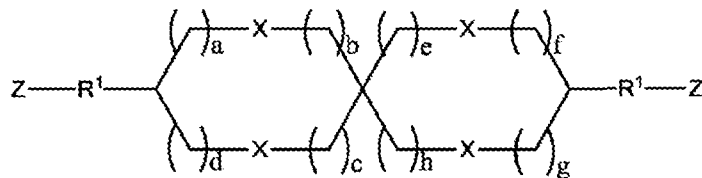
Como se ha mostrado anteriormente, las composiciones de TPU preparadas según la presente invención proporcionan una mayor resistencia al calor y resistencia química que el TPU fabricado con extensores de cadena convencionales. En algunas realizaciones, también proporcionan mejores índices de brillo.

Todos los valores de peso molecular proporcionados en la presente descripción son pesos moleculares promedio en peso a menos que se indique lo contrario. Todos los valores de peso molecular se han determinado mediante análisis GPC a menos que se indique lo contrario.

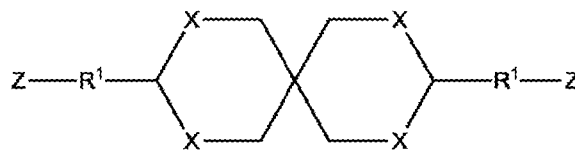
Como se emplea en el presente documento, la expresión de transición “que comprende”, que es sinónimo de “que incluye”, “que contiene” o “caracterizado por”, es inclusiva o abierta y no excluye elementos o etapas de método adicionales no mencionados. Sin embargo, en cada mención de “que comprende” en la presente memoria, se pretende que la expresión también abarque, como realizaciones alternativas, las expresiones “que consiste esencialmente en” y “que consiste en”, donde “que consiste en” excluye cualquier elemento o etapa no especificados, y donde “que consiste esencialmente en” permite la inclusión de elementos o etapas adicionales no mencionados que no afecten sustancialmente a las características esenciales o básicas y novedosas de la composición o del método en consideración.

REIVINDICACIONES

1. Un poliuretano termoplástico (TPU) que comprende el producto de reacción de (1) un poliisocianato alifático, (2) un compuesto espirocíclico sustituido con alquileo que comprende un diol espirocíclico saturado sustituido con alquileo, una diamina espirocíclica saturada sustituida con alquileo, o una combinación de los mismos, y (3) un poliéster polioli de policaprolactona, en donde el compuesto espirocíclico sustituido con alquileo contiene dos anillos que contienen de 5 a 7 átomos por anillo, y donde cada anillo está sustituido con un grupo alquileo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, terminado por un grupo hidroxilo o una amina donde la amina es una amina primaria o secundaria.
2. El poliuretano termoplástico de la reivindicación 1, en donde el compuesto espirocíclico sustituido con alquileo es un espiroheterociclo que contiene 2 heteroátomos en cada anillo, donde los heteroátomos son oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo.
3. El poliuretano termoplástico de la reivindicación 1, en donde la fórmula estructural del compuesto espirocíclico sustituido con alquileo es:



- en donde cada X se selecciona independientemente de O, CHR², NR², S, PR², en donde cada R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, cada R¹ es un alquileo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y cada Z se selecciona de -OH o -NHR³ en donde R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, en donde a, b, c, d, e, f, g y h son cada uno independientemente un número entero de 0 a 2 siempre que la suma de a, b, c y d sea de 1 a 3, y la suma de e, f, g y h sea de 1 a 3.
4. El poliuretano termoplástico de la reivindicación 3, en donde a es igual a g, b es igual a h, c es igual a e y d es igual a f.
5. El poliuretano termoplástico de la reivindicación 3, en donde el compuesto de dialquileo espirocíclico contiene dos anillos de 6 miembros, X es O, R¹ es 1,1-dimetiletilo, Z es -OH, y donde o bien (i) a es 0, b es 1, c es 1, d es 0, e es 1, f es 0, g es 0 y h es 1 o (ii) a es 1, b es 0, c es 0, d es 1, e es 0, f es 1, g es 1 y h es 0.
6. El poliuretano termoplástico de la reivindicación 1, en donde la fórmula estructural del compuesto de dialquileo espirocíclico es:



- en donde cada X se selecciona de O, CHR², NR², S, PR², en donde cada R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, cada R¹ es un alquileo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y cada Z se selecciona de -OH o -NHR³ en donde R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono.
7. El poliuretano termoplástico de la reivindicación 6, en donde X es O, R¹ es 1,1-dimetiletilo, y Z es -OH.
8. El poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el poliisocianato alifático comprende H12MDI.
9. El poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además (4) un extensor de cadena adicional que comprende una diamina o glicol alifáticos o cicloalifáticos.
10. Un proceso de producción de un poliuretano termoplástico (TPU) que comprende las etapas de: (I) hacer reaccionar (1) un poliisocianato alifático, (2) un compuesto espirocíclico sustituido con alquileo que comprende un diol espirocíclico saturado sustituido con alquileo, una diamina espirocíclica saturada sustituida con alquileo o una combinación de los mismos y (3) un poliéster polioli de policaprolactona;

en donde el compuesto espirocíclico sustituido con alquileo contiene dos anillos que contienen de 5 a 7 átomos por anillo, y donde cada anillo está sustituido con un grupo alquileo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, terminado por un grupo hidroxilo o una amina donde la amina es una amina primaria o secundaria.

- 5 11. Un artículo que comprende un poliuretano termoplástico (TPU), según la reivindicación 1.
- 10 12. Un método para aumentar la resistencia al calor y química de un artículo, donde el artículo comprende una cantidad eficaz de un poliuretano termoplástico (TPU), en donde el TPU comprende el producto de reacción de (1) un poliisocianato alifático, (2) un compuesto espirocíclico sustituido con alquileo que comprende un diol espirocíclico saturado sustituido con alquileo, una diamina espirocíclica saturada sustituida con alquileo, o una combinación de los mismos, y (3) un poliéster polioli de policaprolactona, en donde el compuesto espirocíclico sustituido con alquileo contiene dos anillos que contienen de 5 a 7 átomos por anillo y donde cada anillo está sustituido con un grupo alquileo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, terminado por un grupo hidroxilo o una amina, donde la amina es una amina primaria o secundaria.