



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 342 618**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/32** (2006.01)  
**C08G 18/65** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06851915 .6**  
96 Fecha de presentación : **17.11.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1960451**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.08.2008**

54 Título: **Poliuretano termoplástico de baja turbidez usando prolongadores de cadena complementarios.**

30 Prioridad: **09.12.2005 US 748720 P**

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

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**09.07.2010**

72 Inventor/es: **Farah, Hani y**  
**Lerma, Francisco Jr.**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**09.07.2010**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 342 618 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

Poliuretano termoplástico de baja turbidez usando prolongadores de cadena complementarios.

5 Esta invención se refiere a poliuretanos termoplásticos de baja turbidez (TPU) que están basados en una combinación de tres unidades estructurales prolongadoras de cadenas complementarias diferentes.

10 Como se sabe bien en esta área de la tecnología, los TPU se preparan haciendo reaccionar compuestos de diisocianato, dioles poliméricos y prolongadores de cadena difuncionales. Como se usa en este documento, a menos que expresamente se limite de otra manera o mediante el contexto únicamente a los productos de uretano de dioles y prolongadores de cadena con sólo restos reactivos con hidroxilo, el termino TPU se referirá también a ureas de poliuretano termoplásticas o "TPUU" preparadas haciendo reaccionar compuestos de diisocianato con una amina en lugar de o además de los compuestos prolongadores de cadena que contienen hidroxilo.

15 Se sabe que los dioles de poliéster proporcionan TPU muy deseables con buenas propiedades físicas, dureza y resistencia a abrasión, flexibilidad a baja temperatura y altas velocidades de transición en vapor-humedad (MVTR). En los documentos anteriores USP 6.521.164 y 4.371.684 se ha sugerido la preparación de TPU basándose en estos y otros dioles con combinaciones de prolongadores de cadena para mejorar el procesamiento y la moldeabilidad para inyección. Históricamente, sin embargo, se ha descrito poco sobre cómo mejorar la transparencia de estos TPU. Por lo  
20 tanto, se desea mejorar las propiedades de transparencia óptica de los TPU preparados a partir de dioles de poliéster.

La presente invención aborda las deficiencias en la técnica y proporciona un poliuretano termoplástico (TPU) mejorado que tiene un valor de turbidez de menos del 30% que comprende unidades estructurales de segmentos blandos y unidades estructurales de segmentos duros caracterizado por que comprende: (a.) unidades de segmentos  
25 blandos en una cantidad de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 70 por ciento en peso basado en el peso de TPU total y (b.) unidades de segmentos duros en una cantidad de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 70 por ciento en peso basado en el peso de TPU total, segmentos duros que comprenden unidades estructurales de: b.1 prolongador de cadena y b.2 diisocianato; en el que las unidades prolongadoras de cadena comprenden: (b.1.1.) unidades prolongadoras de cadena de 1,4-butanodiol ("butanodiol") en una cantidad de aproximadamente el 30%  
30 a aproximadamente el 96% del porcentaje de equivalentes basado en los equivalentes totales del prolongador de cadena; (b.1.2.) segundas unidades prolongadoras de cadena lineales distintas de butanodiol, prolongador de cadena que tiene un peso molecular de menos de 400 Da, en una cantidad de aproximadamente el 2% a aproximadamente el 35% del porcentaje de equivalentes basado en los equivalentes totales del prolongador de cadena; (b.1.3.) unidades prolongadoras de cadena cíclicas diferentes de las unidades prolongadoras de cadena (b.1.2) y que tienen un peso  
35 molecular de menos de 400 Da, en una cantidad de aproximadamente el 2% a aproximadamente el 35% del porcentaje de equivalentes basado en los equivalentes totales del prolongador de cadena; y en el que índice es de aproximadamente 0,95 a aproximadamente 1,10.

En una realización preferida, en el TPU, las segundas unidades prolongadoras de cadena de b.1.2 se seleccionan entre el grupo que consiste en unidades de etilenglicol, dietilenglicol, 1,3-propanodiol, etilendiamina, 2-metil-  
40 1,5-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, etanolamina y mezclas de dos o más de estos y, más preferiblemente, son dietilenglicol.

En otra realización preferida, en el TPU, las unidades prolongadoras de cadena cíclicas b.1.3 se seleccionan entre el grupo que consiste en unidades de ciclohexano dimetanol ("CHDM"), hidroquinona bis 2-hidroxietil éter (HQEE) y mezclas de estos y son más preferiblemente CHDM. Otra realización preferida es un TPU que comprende: (b.1.1.) unidades prolongadoras de cadena de butanodiol en una cantidad de aproximadamente el 60% a aproximadamente el 90% del porcentaje de equivalentes basado en los equivalentes totales del prolongador de cadena; (b.1.2.) unidades  
45 prolongadoras de cadena lineales distintas de butanodiol en una cantidad de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 20% del porcentaje de equivalentes basado en los equivalentes totales del prolongador de cadena y (b.1.3.) unidades prolongadoras de cadena cíclicas diferentes de las unidades prolongadoras de cadena b.1.2 en una cantidad de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 20% del porcentaje de equivalentes basado en los equivalentes totales del prolongador de cadena. Se prefiere también un TPU que comprende: (b.1.2.) unidades prolongadoras de cadena lineales distintas de butanodiol, en una cantidad de aproximadamente el 8% a aproximadamente el 15% del porcentaje  
50 de equivalentes basado en los equivalentes totales del prolongador de cadena; (b.1.3.) unidades prolongadoras de cadena cíclicas diferentes de las unidades prolongadoras de cadena b.1.2. en una cantidad de aproximadamente el 8% a aproximadamente el 15% del porcentaje de equivalentes basado en los equivalentes totales del prolongador de cadena y (b.1.1.) unidades prolongadoras de cadena de butanodiol en una cantidad que completa el equilibrio del prolongador de cadena.

60 Los TPU de acuerdo con la invención tienen un valor de turbidez menor de aproximadamente el 30 por ciento, preferiblemente menor de aproximadamente el 20% y, más preferiblemente, menor de aproximadamente el 10%. Se prefiere que los TPU de acuerdo con la invención tengan una dureza mayor de aproximadamente 80A (medida usando la escala Shore A) y menor de aproximadamente 75D (medida usando la escala Shore D) y, más preferiblemente,  
65 mayor de aproximadamente 85A y menor de aproximadamente 100A.

En otra realización preferida, el TPU comprende: (a.) unidades de segmento blando de policaprolactona diol en una cantidad de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 60 por ciento en peso basado en el peso del TPU total

y (b.) unidades de segmento duro en una cantidad de aproximadamente el 60 a aproximadamente el 40 por ciento en peso basado en el peso del TPU total, segmentos duros que comprenden unidades estructurales de: (b.1) prolongador de cadena y (b.2) 4,4'-diisocianotodifenilmetano ("MDI"); en el que las unidades prolongadoras de cadena comprenden: (b.1.1.) unidades prolongadoras de cadena de butanodiol en una cantidad de aproximadamente el 80% a aproximadamente el 90% del porcentaje de equivalentes basado en los equivalentes totales del prolongador de cadena; (b.1.2.) unidades prolongadoras de cadena de 1,3-propanodiol ("PDO"), en una cantidad de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 15% del porcentaje de equivalentes basado en los equivalentes totales del prolongador de cadena; (b.1.3.) unidades prolongadoras de cadena de ciclohexano dimetanol ("CHDM") en una cantidad de aproximadamente el 5% a aproximadamente el 15% del porcentaje de equivalentes basado en los equivalentes totales del prolongador de cadena; y en el que el índice es de aproximadamente 0,99 a aproximadamente 1,05.

En otra realización, la invención es un artículo vaciado, un artículo moldeado por inyección, un adhesivo, un artículo extruido, un recubrimiento, una película o un sellador que se prepara a partir de TPU como se ha descrito anteriormente.

Como se usa en este documento y generalmente en esta área de la tecnología, cuando los TPU se dice que "comprenden" o "contienen" cantidades de los componentes reactantes (por ejemplo, diisocianato diol, y prolongador de cadena), sus unidades estructurales o simplemente sus "unidades", se refiere al hecho de que el TPU contiene el producto de reacción o remanente de ese reactante en forma polimerizada.

Como saben los expertos en este campo, los dos componentes principales de los TPU se denominan segmento duro y segmento blando. El "segmento duro" es la combinación de los componentes diisocianato y prolongador de cadena y el "segmento blando" es el equilibrio del TPU y, en la presente invención, es el componente diol. En los TPU de acuerdo con la presente invención, el segmento duro constituye preferiblemente al menos aproximadamente el 30 por ciento en peso (% p) del polímero basado en el peso total de los segmentos duro y blando, preferiblemente al menos aproximadamente el 35% p y, más preferiblemente, al menos aproximadamente el 40% p. En los TPU de acuerdo con la presente invención, el segmento duro deseablemente constituye hasta e incluye aproximadamente el 70% p, preferiblemente hasta e incluyendo aproximadamente el 65% p y, más preferiblemente, hasta e incluyendo aproximadamente el 60%. Estos niveles se usan para proporcionar productos de acuerdo con esta invención que tienen durezas Shore D no mayores de aproximadamente 75, preferiblemente no mayores de aproximadamente 60 y, más preferiblemente, no mayores de aproximadamente 55 y de al menos aproximadamente 30, preferiblemente al menos aproximadamente 35 y, más preferiblemente, al menos aproximadamente 40.

Los diisocianatos adecuados para su uso en la preparación del segmento duro de los TPU de acuerdo con la invención se conocen bien en la técnica e incluyen diisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos y combinaciones de los mismos. Una unidad estructural derivada de diisocianato (-OCN-RNCO-) se representa mediante la siguiente fórmula:



donde R es un grupo alquileo, cicloalquileo o arileno. Los ejemplos representativos de estos diisocianatos pueden encontrarse en las Patentes de Estados Unidos 4.385.133; 4.522.975 y 5.167.899, cuyos contenidos se incorporan en ese documento por referencia. Los diisocianatos preferidos incluyen 4,4'-diisocianatodifenilmetano, diisocianato de p-fenileno, 1,3-bis (isocianatometil)-ciclohexano, 1,4-diisocianato-ciclohexano, diisocianato de hexametileno, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenilo, 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano y diisocianato de 2,4-tolueno. Los más preferidos son 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano y 4,4'-diisocianato-difenilmetano. El más preferido es 4,4'-diisocianatodifenilmetano ("MDI").

Dependiendo del diisocianato, los dioles y los prolongadores de cadena de acuerdo con la presente invención, la cantidad de diisocianato incorporado en el TPU se selecciona para proporcionar el "índice" deseado. Como saben los expertos en esta área, "el índice" es la proporción molar de las unidades funcionales de isocianato respecto a la suma de las unidades funcionales reactivas con isocianato (normalmente diol de poliéster más prolongadores de cadena). Para los polímeros de acuerdo con la presente invención, esta proporción es preferiblemente al menos aproximadamente 0,95 partes de unidades de isocianato por una parte de unidades reactivas con isocianato (es decir, aproximadamente 0,95:1 o aproximadamente "0,95"), y, más preferiblemente, al menos de aproximadamente 0,99. Preferiblemente, para los polímeros de acuerdo con la presente invención, esta proporción es hasta e incluyendo aproximadamente 1,10:1 ("1,10"), más preferiblemente hasta e incluyendo aproximadamente 1,08, más preferiblemente hasta e incluyendo aproximadamente 1,05, más preferiblemente hasta e incluyendo aproximadamente 1,01. Como saben los expertos en esta área de la tecnología, la cantidad de diisocianato a usar en la preparación del TPU se calcula después conociendo el porcentaje deseado de segmentos duros y blandos, el índice del TPU y los pesos equivalentes del diisocianato, dioles y prolongador o prolongadores de cadena que se están usando para preparar las composiciones de acuerdo con la presente invención.

Los dioles usados en la preparación de poliuretanos termoplásticos se conocen bien en la técnica y no requieren una descripción detallada aquí. Los dioles útiles en la presente invención son compuestos que contienen un promedio

## ES 2 342 618 T3

de aproximadamente dos grupos reactivos con isocianato, generalmente grupos hidrogeno activos, tales como -OH, aminas primarias o secundarias y/o -SH. Los ejemplos representativos de dioles adecuados se conocen generalmente y se describen en publicaciones tales como High Polymers, Vol. XVI; "Polyurethanes, Chemistry and Technology", de Saunders y Frisch, Interscience Publishers, Nueva York, Vol. I, pág. 32-42, 44-54 (1962) y Vol. II, pág. 5-6, 198-199 (1964); Organic Polymer Chemistry de K. J. Saunders, Chapman y Hall, Londres, pág. 323-325 (1973); y Developments in Polyurethanes, Vol. I, J. M. Burst, ed., Applied Science Publishers, pág. 1-76 (1978). Los ejemplos representativos de dioles adecuados incluyen poliéster, polilactona, poliéter, poliolefina, policarbonato dioles y otros diversos dioles.

Los dioles de poliéster adecuados incluyen los grupos de dioles mencionados como poliéster, dioles de poliéster alifáticos, policaprolactona dioles y dioles de poliéster aromáticos. Los dioles de poliéster adecuados para su uso en los TPU de la presente invención están disponibles en el mercado y pueden prepararse también para combinaciones específicas de costes y propiedades por técnicas conocidas.

Se entenderá que incluyen poliésteres prolongadores de cadena preparados a partir de un glicol (por ejemplo, etilen y/o propilenglicol) y un ácido dicarboxílico saturado (por ejemplo, ácido adípico así como policaprolactonadioles). A modo de ejemplo no limitante cabe mencionar poli(etilen adipato) glicol, poli(propilen adipato) glicol, poli(butilen adipato) glicol, poli(neopentil sebacato) glicol, etc.

Los dioles de poliéster adecuados incluyen aquellos que pueden obtenerse haciendo reaccionar dichos dioles como 1,4-butanodiol, hidroquinona bis(2-hidroxietil) éter, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 2-metil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 1,5-pentanodiol, tiodiglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, neopentil glicol, 1,2-dimetil-1,2-ciclopentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,2-dimetil-1,2-ciclohexanodiol, glicerol, trimetilol propano, tremetilol etano, 1,2,4-butanodiol, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, anhidroanheptitol, manitol, sorbitol, metil-glucósido, y similares con ácidos dicarboxílicos tales como ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido malónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetracloroftálico y ácido cloréndico; pueden usarse también los anhídridos de ácido, ésteres de alquilo y haluros de ácido de estos ácidos.

Los dioles de poliéster adecuados típicamente tienen un peso molecular de al menos aproximadamente 300, preferiblemente al menos aproximadamente 500, más preferiblemente al menos aproximadamente 1.000 y, más preferiblemente, al menos aproximadamente 1.500 y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 1800 Da y, preferiblemente, no mayor de 8.000, más preferiblemente no mayor de 5.000, más preferiblemente no mayor de 3.000 y lo más preferiblemente no mayor de 2.500 Da y, más preferiblemente aún, tienen un peso molecular de aproximadamente 2.000.

Un diol de poliéster preferido es una policaprolactona ("PCL") diol. Las unidades estructurales resultantes de dioles PCL adecuados para su uso en la preparación de TPU de acuerdo con la presente invención están representadas preferiblemente por la siguiente fórmula general:



Donde cada n es independientemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 90, R1 es un radical de tipo alquilo, arilo o (poli)éter, con un peso molecular menos de 1.000 Dalton.

El peso molecular de la PCL es preferiblemente de al menos 500, más preferiblemente al menos 1.000 y, más preferiblemente, al menos 1.500 y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 1.800 Dalton, y preferiblemente no mayor de 800, más preferiblemente no mayor de 5.000, más preferiblemente no mayor de 3.000 y lo más preferiblemente no mayor de 2.500 Dalton. Estos PCL dioles generalmente se conocen bien en la industria y están disponibles en el mercado. Las PCL incluyen los policaprolactona dioles comerciales con marca "Tone" disponibles en el mercado en The Dow Chemical Company.

Los tipos de adipato conocidos de dioles de poliéster son adecuados también para su uso en la preparación de TPU de acuerdo con la presente invención. Los adipato dioles preferidos se representan mediante la siguiente fórmula general:



donde n es de aproximadamente 2 a aproximadamente 40 y R<sub>2</sub> representa la unidad o unidades estructurales de uno o más diol o dioles (incluyendo mezclas de dos o más) tales como 1,4-butanodiol usado para preparar el diol.

El peso molecular del adipato diol es preferiblemente al menos 300, más preferiblemente al menos 600, más preferiblemente al menos 1.000 Dalton, más preferiblemente al menos aproximadamente 1.500 y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 1.800 y preferiblemente no mayor de 8.000, más preferiblemente no mayor de 5.000 y lo más preferiblemente no mayor de 3.000 Dalton. Los ejemplos de adipato dioles disponibles en el mercado incluyen las calidades de adipato diol de marca Fomrez producido por Crompton, tal como Fomrez 44-58 o Fomrez 44-57.

Los dioles de poliéter preferidos para su uso en la preparación de TPU de acuerdo con la presente invención son los poli(oxipropilen)-poli(oxietilen) glicoles que se denominan también dioles de óxido de propileno/óxido de etileno o dioles "EO-PO". Estos dioles de poliéter se conocen bien para la preparación de poliuretanos y muchos tipos adecuados de estos dioles de poliéter están disponibles en el mercado.

Los poli(oxipropilen)-poli(oxietilen) dioles adecuados para su uso en las composiciones de acuerdo con la presente invención pueden ser: (1) un diol "protegido terminalmente" o "protegidos en el extremo" en el que un poli(oxipropilen) glicol se hace reaccionar adicionalmente con óxido de etileno dando lugar a bloques del grupo oxietileno en cada extremo del diol o (2) un poli(oxipropilen)-poli(oxietilen) glicol más aleatorio en el que los reactantes óxido de propileno y óxido de etileno se introducen juntos o en partes alternas. La preparación de ambos tipos de dioles se describe en "Poliurethanes, Chemistry and Technology", Part 1. Chemistry, de J. H. Saunders y K. C. Frisch, Interscience, Nueva York, 1962, pag. 36-37. La técnica de protección del extremo se describe adicionalmente en "Advances in Urethane Science and Technology" de K. C. Frisch y S. L. Reegan, Technomic Publishing Company, Westport, Conn. 1973, pág. 188-193. El peso molecular del diol de poliéter generalmente es al menos aproximadamente 500, preferiblemente al menos aproximadamente 1.000, más preferiblemente al menos aproximadamente 1.500 y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 1.800 Dalton y preferiblemente no mayor de aproximadamente 8.000, más preferiblemente no mayor de aproximadamente 5.000, más preferiblemente no mayor de aproximadamente 3.000 y lo más preferiblemente no mayor de aproximadamente 2.500 Dalton.

Como saben los expertos en el área de los TPU, el diol o dioles usados como el componente del segmento blando en ocasiones pueden contener cantidades minoritarias (preferiblemente menos de aproximadamente el 10 por ciento en moles, más preferiblemente menos de aproximadamente el 5 por ciento en moles) de un reactante de funcionalidad superior, tal como un triol, como una impureza o para propósitos de modificación de las propiedades, tal como una modificación del flujo o de la procesabilidad. Sin embargo, para los TPU preferidos de acuerdo con la presente invención, no se añade un poliol de funcionalidad superior ni está contenido en el diol de segmento blando.

El segmento duro del TPU de la presente invención contiene unidades estructurales de al menos tres prolongadores de cadena. La cantidad global del componente prolongador de cadena se incorpora en el TPU en cantidades determinadas por la selección de los componentes reactantes específicos, las cantidades deseadas de los segmentos duro y blando y el índice suficiente para proporcionar buenas propiedades mecánicas, tal como módulo y resistencia a desgarro. El componente prolongador de cadena en ocasiones puede contener una cantidad minoritaria (preferiblemente menor de aproximadamente el 10 por ciento en moles, más preferiblemente menor de aproximadamente el 5 por ciento en moles) de un reactante de funcionalidad superior, tal como un triol, como una impureza o para propósitos de modificación de las propiedades tal como modificación del flujo o de la procesabilidad. Sin embargo, para los TPU preferidos de acuerdo con la presente invención, no se añade un prolongador de cadena de funcionalidad superior ni está contenido en el prolongador o prolongadores de cadena.

El primer prolongador de cadena es 1,4-butanodiol ("butanodiol" o "BDO"). Una unidad estructural del prolongador de cadena BDO se representa mediante la siguiente fórmula:



El prolongador de cadena de butanodiol se incorpora en el TPU en cantidades suficientes para proporcionar buenas propiedades mecánicas, tales como módulo y resistencia a desgarro. Éste generalmente está a niveles de al menos aproximadamente un 30 por ciento de equivalentes (% eq.) basado en los equivalentes totales de todos los prolongadores de cadena, preferiblemente al menos aproximadamente el 60% eq., más preferiblemente al menos aproximadamente el 70% eq. y, más preferiblemente, al menos aproximadamente el 80% eq. El prolongador de cadena de butanodiol se incorpora en el TPU hasta niveles donde tiende a ocurrir la segregación de fases del segmento duro y/o las propiedades de transmisión de luz se ven afectadas, que es generalmente a niveles menores de o iguales a aproximadamente el 96% eq., preferiblemente menores de o iguales a aproximadamente el 93% eq., preferiblemente menores de o iguales a aproximadamente el 90% eq. basado en los equivalentes totales de todo el prolongador de cadena.

El segundo prolongador de cadena es un prolongador de cadena lineal distinto de 1,4-butanodiol. Estos prolongadores de cadena son generalmente diol, diamina o compuestos de amino alcohol caracterizados por tener un peso molecular de no más de 400 Dalton. Este contexto, por lineal se entiende un compuesto prolongador de cadena que no es cíclico y que no tiene una ramificación de cadena de alquilo desde un carbono terciario. Una unidad estructural del prolongador de cadena lineal está representada por la siguiente fórmula:



El segundo prolongador de cadena lineal se incorpora en el TPU en cantidades suficientes para proporcionar, junto con los otros prolongadores, una mejora significativa en la transparencia. Esto en general es a niveles de al menos aproximadamente el 2 por ciento de equivalentes (% eq.) basado en los equivalentes totales de todos los prolongadores de cadena, más preferiblemente al menos aproximadamente el 5% eq. y, más preferiblemente, al menos aproximadamente el 8% eq. El segundo prolongador de cadena lineal se incorpora en el TPU hasta niveles donde tiende a ocurrir la pérdida de propiedades mecánicas tales como módulo, que es generalmente a niveles menores de o iguales a

## ES 2 342 618 T3

aproximadamente el 35% eq., preferiblemente menores de o iguales a aproximadamente el 20% eq., y preferiblemente menores de o iguales a aproximadamente el 15% eq. basado en todos equivalentes totales del prolongador de cadena.

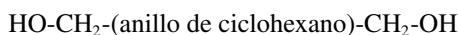
Los segundos prolongadores de cadena lineales adecuados incluyen etilenglicol y dietilenglicol; etilenglicol y 1,3-propano diol; 1,6-hexanodiol; 1,5-heptanodiol; o dietilenglicol o trietilenglicol y 1,3-propanodiol o una combinación de los mismos. Cuando el prolongador de cadena es un diol, el producto resultante es un TPU. Como se ha mencionado anteriormente, cuando el prolongador de cadena es una diamina o un amino alcohol, el producto resultante es técnicamente una TPUU.

El tercer prolongador de cadena es un prolongador de cadena cíclico. Estos prolongadores de cadena son también generalmente compuestos de diol, diamina o amino alcohol, caracterizados por tener un peso molecular de no más de 400 Dalton. En ese contexto, por "cíclico" se entiende que la molécula tiene una estructura de anillo de 5 a 8 miembros con ramificaciones hidroxil-alquilo. Las unidades estructurales del prolongador de cadena cíclico se representan mediante las siguientes fórmulas:



donde R y R' son cadenas de alquilo de uno a cinco carbonos y el anillo tiene de 5 a 8 miembros, preferiblemente todos carbonos, e incluyendo dichas unidades estructurales donde una o ambos -OH terminales pueden sustituirse por -NH<sub>2</sub>.

Una unidad estructural de ciclohexanodimetanol (CHDM), un prolongador de cadena cíclico preferido, se representa mediante la siguiente fórmula:



El prolongador de cadena cíclico se incorpora en el TPU en cantidades suficientes para proporcionar, junto con los otros prolongadores, una mejora significativa en la transparencia. Esto generalmente es a niveles de al menos aproximadamente el 2 por ciento de equivalentes (% eq.) basado en los equivalentes totales de todos los prolongadores de cadena, más preferiblemente al menos aproximadamente el 5% eq. y, más preferiblemente, al menos aproximadamente el 8% eq. El prolongador de cadena cíclico se incorpora en el TPU hasta niveles donde tiende a ocurrir la pérdida de las propiedades mecánicas, tales como el módulo, que es generalmente a niveles menores de o iguales a aproximadamente el 35% eq., preferiblemente menores de o iguales a aproximadamente el 20% eq. y, más preferiblemente, menores de o iguales a aproximadamente el 15% eq., basado en los equivalentes totales del prolongador de cadena.

Los prolongadores de cadena cíclicos adecuados incluyen ciclohexano dimetanol ("CHDM"), e hidroquinona bis-2-hidroxietil éter (HQEE). Cuando el prolongador de cadena es un diol, el producto resultante es un TPU. Como se ha mencionado anteriormente, cuando el prolongador de cadena es una diamina o un amino alcohol, el producto resultante es una TPUU.

Los TPU de acuerdo con la presente invención pueden fabricarse mediante los procesos usados habitualmente para preparar estos tipos de polímero tales como por extrusión reactiva y otros métodos conocidos generalmente por los expertos en la materia. El TPU preferido se prepara a partir de materiales de partida en las cantidades prescritas anteriormente y es eficaz para producir un TPU extruible o moldeable por inyección que es preferiblemente elastomérico.

Los TPU preferidos de acuerdo con la presente invención se caracterizan también por tener una dureza, medida mediante el ensayo Shore usado habitualmente, usando la escala Shore A, de al menos aproximadamente 80 (es decir, aproximadamente 80A), preferiblemente al menos 85A y, más preferiblemente, al menos 90A. Los TPU preferidos de acuerdo con la presente invención se caracterizan adicionalmente por tener una dureza menor de o igual a aproximadamente 75D (medida mediante la escala Shore D), preferiblemente menor de o igual a aproximadamente 100A y, más preferiblemente, menor de o igual a aproximadamente 90A.

Los TPU preferidos de acuerdo con la invención se caracterizan adicionalmente por tener buenas propiedades ópticas y preferiblemente tienen una baja turbidez relativa. Preferiblemente, la turbidez, medida por ASTM D 1003-95 usando el instrumento Hunterlab Colorquest, es menor de aproximadamente el 30%, preferiblemente menor de aproximadamente el 20%, y, más preferiblemente, menor de aproximadamente el 10%.

El TPU o la TPUU de la presente invención es útil, por ejemplo, en partes exteriores de prendas de calzado y otras aplicaciones donde la transparencia es importante como en un recubrimiento, una película, un sellador, así como en diversos artículos incluyendo artículos vaciados, artículos moldeados por inyección y artículos extruidos tales como suelas de zapato, cubre-mangueras, tubos, ruedecillas y como una capa de barrera para batas hospitalarias.

Los siguientes ejemplos son para propósitos ilustrativos únicamente y no pretenden limitar el alcance de esta invención. En esta y las siguientes tablas y experimentos, las cantidades de los componentes reactantes mostradas se indican en peso o porcentajes de equivalentes de reactantes usados para preparar el material y que dan como resultado que generalmente se incorporen las mismas cantidades del reactante o unidad estructural en el polímero.

## Ejemplos

Los niveles indicados de materias primas se proporcionaron desde tanques usando tubos, bombas y caudalímetros para controlar el flujo y proporcionar las proporciones apropiadas al cuello de suministro de una extrusora.

El diisocianato es MDI, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, obtenido como ISONATE 125M MDI (un nombre comercial de The Dow Chemical Company).

El diol usado en los experimentos es una policaprolactona diol disponible en el mercado en The Dow Chemical Company preparada por la reacción de e-caprolactona usando 1,4-butanodiol como iniciador y que tiene un peso molecular de 2.000.

El BDO es 1,4-butanodiol obtenido en BASF Corporation.

El segundo prolongador de cadena lineal es PDO, 1,3-propanodiol (99,7%) obtenido en Shell Chemical Company.

El prolongador de cadena cíclico, CHDM, es 1,4-ciclohexanodimetanol obtenido como CHDM-D en Eastman Chemical Company.

El catalizador es octoato estannoso obtenido como Dabco T-9 en Air Products & Chemical, Inc y se usó a un nivel del 0,02 por ciento.

El paquete estabilizador es el antioxidante IRGANOX 1010 (una marca comercial de Ciba-Geigy) usado a un nivel del 0,2 por ciento basado en el peso de TPU. La cera ADVAWAX 280 se usó a un nivel del 0,25 por ciento basado en el peso del TPU.

El índice diana (proporción equivalente:equivalente del diisocianato a los equivalentes totales de diol y prolongador de cadena) era 1,03:1.

Los componentes se secaron y se inyectaron directamente en las cantidades mostradas en la Tabla 1 a continuación en el cuello de alimentación de una extrusora de doble tornillo y se permitió que reaccionaran totalmente a temperaturas de hasta 220°C. El extruido se hizo pasar a través de un troquel y posteriormente se cortó con agua para formar gránulos. El agua se retiró usando una secadora centrífuga de la que el material se transfirió a un desecador de secado a 80°C y se secó antes del procesamiento. Los materiales se moldean después por inyección a 220°C en placas que tenían un espesor de 6,25 mm y una anchura de 87,5 mm por una longitud de 162,5 mm) y estas placas se diseñaron para turbidez usando un instrumento Hunterlab Colorquest y los datos se presentan en %. Los calibrados se realizaron en el Hunterlab Colorquest antes de su uso.

En estas composiciones resumidas en la tabla 1 a continuación, los porcentajes en peso indicados (% p) de los componentes están basados en el peso total del TPU. Se muestran también las proporciones de equivalentes (base eq.) de los componentes de la composición de TPU, donde el componente diol se ha calculado como un equivalente y los equivalentes del resto de los componentes se muestran como su proporción con respecto a un equivalente de diol. Los porcentajes de equivalentes de prolongador de cadena (% eq.) se dan también basándose en los equivalentes totales del prolongador de cadena.

## ES 2 342 618 T3

|                                                                    | Comp A    | Comp B    | Comp C    | Comp D    | Comp E    | Ejemplo 1 |
|--------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| MDI                                                                |           |           |           |           |           |           |
| Base % p/eq.                                                       | 33,8/4,70 | 33,8/4,70 | 33,9/4,70 | 33,6/4,70 | 33,4/4,70 | 38,0/6,03 |
| Diol                                                               |           |           |           |           |           |           |
| Base % p/eq.                                                       | 56,7/1,00 | 56,9/1,00 | 56,5/1,00 | 56,4/1,00 | 56,1/1,00 | 50,2/1,00 |
| BDO                                                                |           |           |           |           |           |           |
| Base % p/eq.                                                       | 9,5/3,67  | 8,5/3,29  | 7,5/2,91  | 8,4/3,28  | 7,4/2,90  | 9,0/3,97  |
| % eq. basado en prolong. de cadena                                 | 100*      | 90*       | 80*       | 90*       | 80*       | 80*       |
| PDO                                                                |           |           |           |           |           |           |
| Base % p/eq.                                                       |           | 0,8/0,37  | 1,6/0,74  |           |           | 1,0/0,5   |
| % eq. basado en prolong. de cadena                                 |           | 10%*      | 20%*      |           |           | 10%*      |
| CHDM                                                               |           |           |           |           |           |           |
| Base % p/eq.                                                       |           |           |           | 1,5/0,37  | 3,0/0,74  | 1,8/0,5   |
| % eq. basado en prolong. de cadena                                 |           |           |           | 10%*      | 20%*      | 10%*      |
| Turbidez                                                           | 36        | 32        | 28        | 9,8       | 9,4       | 3,6       |
| Shore A                                                            | 92        | 91        |           |           |           | 94        |
| Resistencia a tracción                                             | 6710      | 6620      | 5730      | 7150      | 5560      | 6220      |
| % Alargamiento                                                     | 530       | 500       | 560       | 510       | 590       | 400       |
| Módulo al 100%                                                     | 1080      | 1030      | 990       | 990       | 930       | 1570      |
| Módulo al 300%                                                     | 2190      | 2120      | 1780      | 2120      | 1630      | 4390      |
| *Basado en los equivalentes totales de los prolongadores de cadena |           |           |           |           |           |           |

Los datos mostrados anteriormente demuestran el efecto sorprendente de la combinación de BDO, PDO y CHDM. El uso del segundo prolongador de cadena lineal solo (Composiciones Comparativas B y C) tiene poco efecto sobre el nivel de turbidez de TPU comparado con el uso de BDO solo. La combinación de prolongadores de cadena CHDM y BDO en las Composiciones Comparativas D y E proporciona generalmente buenos valores de turbidez, aunque aumentar el nivel de CHDM del 10% al 20% del número total de moles del prolongador de cadena no provoca una mejora en la transparencia. Sin embargo, una mezcla de BDO con un 10% de PDO y un 10% de CHDM reduce sorprendentemente la turbidez incluso aún más.

# REIVINDICACIONES

1. Un poliuretano termoplástico (TPU) que tiene un valor de turbidez de menos del 30% medido por ASTM D1003-95 que comprende unidades estructurales de segmento blando y unidades estructurales de segmento duro **caracterizado** porque comprende:

a. unidades de segmento blando en una cantidad del 30 al 70 por ciento en peso basado en el peso de TPU total y

b. unidades de segmento duro en una cantidad del 30 al 70 por ciento en peso basado en el peso de TPU total, segmento duro que comprende unidades estructurales de: b.1 prolongador de cadena y b.2 diisocianato; en el que las unidades prolongadoras de cadena comprenden:

b.1.1. unidades prolongadoras de cadena de butanodiol en una cantidad del 30% al 96% del porcentaje de equivalentes basado en los equivalentes totales del prolongador de cadena;

b.1.2. segundas unidades prolongadoras de cadena lineales distintas de butanodiol, prolongador de cadena que tiene un peso molecular de menos de 400 Dalton, en una cantidad del 2% al 35% del porcentaje de equivalentes basado en los equivalentes totales del prolongador de cadena;

b.1.3. unidades prolongadoras de cadena cíclicas diferentes de las unidades prolongadoras de cadena b.1.2 y que tienen un peso molecular de menos de 400 Dalton, en una cantidad del 2% al 35% del porcentaje de equivalentes basado en los equivalentes totales del prolongador de cadena;

en el que el índice es de 0,95 a 1,10.

2. El TPU de la reivindicación 1 en el que las segundas unidades prolongadoras de cadena b.1.2 se seleccionan entre el grupo que consiste en unidades de etilenglicol, dietilenglicol, 1,3-propanodiol, etilendiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, etanolamina y mezclas de dos o más de estos.

3. El TPU de la reivindicación 1 en el que las segundas unidades prolongadoras de cadena lineales son 1,3-propanodiol ("PDO").

4. El TPU de la reivindicación 1 en el que las unidades prolongadoras de cadena cíclicas b.1.3 se seleccionan entre el grupo que consiste en unidades de ciclohexano dimetanol ("CHDM"), hidroquinona bis-2-hidroxietil éter (HQEE) y mezclas de estos.

5. El TPU de la reivindicación 1 en el que las unidades prolongadoras de cadena lineales cíclicas son unidades de CHDM.

6. El TPU de la reivindicación 1 que comprende:

b.1.1. unidades prolongadoras de cadena de butanodiol en una cantidad del 60% al 90% del porcentaje de equivalentes basado en los equivalentes totales del prolongador de cadena;

b.1.2. unidades prolongadoras de cadena lineal distintas de butanodiol, en una cantidad del 5% al 20% del porcentaje de equivalentes basado en los equivalentes totales del prolongador de cadena; y

b.1.3. unidades prolongadoras de cadena cíclicas diferentes de las unidades prolongadores de cadena b.1.2, en una cantidad del 5% al 20% del porcentaje de equivalentes basado en los equivalentes totales del prolongador de cadena.

7. El TPU de la reivindicación 1 que comprende:

b.1.2. unidades prolongadoras de cadena lineales distintas de butanodiol, en una cantidad del 8% al 15% del porcentaje de equivalentes basado en los equivalentes totales del prolongador de cadena;

b.1.3. unidades prolongadoras de cadena cíclicas distintas del prolongador de cadena b.1.2 en una cantidad del 8% al 15% del porcentaje de equivalentes basado en los equivalentes totales del prolongador de cadena; y

b.1.1. unidades prolongadoras de cadena de butanodiol en una cantidad que completa el equilibrio del prolongador de cadena.

8. El TPU de la reivindicación 1 que tiene un valor de turbidez de menos del 20%.

## ES 2 342 618 T3

9. El TPU de la reivindicación 1 que tiene un valor de turbidez de menos del 10%.

10. El TPU de la reivindicación 1 que tiene una dureza mayor de 80A (medida usando la escala Shore A) y menor de aproximadamente 75D (medida usando la escala Shore D).

11. El TPU de la reivindicación 1 que tiene una dureza mayor de 85A y menor de 100A.

12. El TPU de la reivindicación 1 en el que las unidades de segmento blando son unidades de policaprolactona diol.

13. El TPU de la reivindicación 1 que comprende:

a. unidades de segmento blando de policaprolactona diol en una cantidad del 40 al 60 por ciento en peso basado en el peso de TPU total y

b. unidades de segmento duro en una cantidad del 60 al 40 por ciento en peso basado en el peso de TPU total, segmento duro que comprende unidades estructurales de: (b.1) prolongador de cadena y (b.2) 4,4'-diisocianatodifenilmetano ("MDI"); en el que las unidades prolongadoras de cadena comprenden:

b.1.1. unidades prolongadoras de cadena de butanodiol en una cantidad del 80% al 90% del porcentaje de equivalentes basado en los equivalentes totales del prolongador de cadena;

b.1.2. unidades prolongadoras de cadena de 1,3-propanodiol, en una cantidad del 5% al 15% del porcentaje de equivalentes basado en los equivalentes totales del prolongador de cadena;

b.1.3. unidades prolongadoras de cadena de ciclohexano dimetanol ("CHDM") en una cantidad del 5% al 15% del porcentaje de equivalentes basado en los equivalentes totales del prolongador de cadena;

en el que el índice es de 0,99 a 1,05.

14. El TPU de la reivindicación 1 que es un artículo vaciado, un artículo moldeado por inyección, un adhesivo, un artículo extruido, un recubrimiento, una película o un sellador.