

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 988 209**

51 Int. Cl.:

C08G 18/61 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.02.2019** **PCT/US2019/017234**
87 Fecha y número de publicación internacional: **29.08.2019** **WO19164684**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.02.2019** **E 19706352 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2024** **EP 3759151**

54 Título: **Composición de poliuretano termoplástico**

30 Prioridad:

26.02.2018 EP 18382113

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SALVATELLA RADRESA, DANIEL y
PIEDRA CLEMENTE, TRINIDAD

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 2 988 209 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 descripción descrita se refiere a una nueva composición de poliuretano termoplástico que tiene una compresión remanente inesperadamente baja.

10 Antecedentes

La “compresión remanente” de un poliuretano termoplástico es una medida de la capacidad del material para resistir la deformación permanente después de ser comprimido. Por lo general, se expresa como un porcentaje de la compresión original una vez que se ha permitido que el material se recupere de la fuerza aplicada. Una menor compresión remanente es importante para los materiales de poliuretano termoplástico utilizados en aplicaciones sometidas a una compresión prolongada, de modo que el material no se aplane permanentemente después de haber sido sometido repetida o continuamente a una fuerza de compresión. Un material de poliuretano termoplástico de compresión remanente reducida es útil en cualquier aplicación en la que el material vaya a estar sujeto a compresión, por ejemplo, pisos, calzado, mantas de impresión, juntas, sellos, esponjas, espumas, alambres y cables, cintas transportadoras, así como otras aplicaciones.

El documento JP S61 168615A se refiere a un poliuretano termoplástico (TPU), adecuado para un medio de registro magnético, en donde (c) se usa un poliol de policaprolactona (SPG-PCL) iniciado por espiroglicol como componente de poliol.

El documento US 2014/342110 A1 se refiere a un TPU que muestra una alta resistencia al desgarrar, una baja compresión remanente y una procesabilidad superior, aplicable, por ejemplo, en calzado, juntas o sellos.

El documento US 5 599 874 A se refiere a composiciones elastoméricas de TPU que forman artículos moldeables por inyección, que tienen una alta resistencia al desgaste y una baja compresión remanente.

La presente invención proporciona una composición de poliuretano termoplástico que tiene una compresión remanente inesperadamente reducida.

35 Resumen de la invención

La presente invención es una composición de poliuretano termoplástico tal como se expone en las reivindicaciones adjuntas. Las composiciones de la presente invención muestran un % de endurecimiento por compresión inesperadamente inferior en comparación con las composiciones preparadas a partir de diferentes componentes.

40 Descripción detallada de la invención

Las composiciones de poliuretano termoplástico de la presente invención comprenden el producto de reacción de (a) un poliisocianato, (b) un extensor de cadena que comprende bis (2-hidroxietil) éter de hidroquinona y (c) un componente de poliol que comprende un poliol de policaprolactona iniciado por espiroglicol y un poliol de polisiloxano. En una realización, la composición de poliuretano termoplástico comprende el producto de reacción de (a) un poliisocianato, (b) un extensor de cadena que consiste en bis (2-hidroxietil) éter de hidroquinona y (c) un componente de poliol que comprende un poliol de policaprolactona iniciado por espiroglicol y un poliol de polisiloxano.

50 Poliisocianato

Las composiciones de TPU descritas en la presente memoria se preparan usando un poliisocianato, que puede seleccionarse entre uno o más poliisocianatos o diisocianatos. Los ejemplos de poliisocianatos útiles incluyen diisocianatos aromáticos tales como 4,4'-metilendibis(isocianato de fenilo) (MDI), diisocianato de m-xileno (XDI), fenileno-1,4-diisocianato, naftaleno-1,5-diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenilendiisocianato (TODI), 1,5-naftaleno diisocianato (NDI) y diisocianato de tolueno (TDI); así como diisocianatos alifáticos como diisocianato de hexametileno (HDI), 1,4-bis(isocianometil)ciclohexano (H6XDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 1,4-ciclohexilo (CHDI), decano-1,10-diisocianato, diisocianato de lisina (LDI), diisocianato de 1,4-butano (BDI), diisocianato de isoforona (PDI) y dicitohexilmetano-4,4'-diisocianato (H12MDI). Pueden usarse mezclas de dos o más poliisocianatos. En algunas realizaciones, el poliisocianato comprende o consiste en MDI. En algunas realizaciones, el poliisocianato comprende o consiste en HDI.

Extensor de cadena

Las composiciones de TPU descritas también incluyen un extensor de cadena. A menudo, los extensores de cadena utilizados para fabricar poliuretanos termoplásticos incluyen compuestos polihidroxilados relativamente pequeños, por

ejemplo glicoles alifáticos inferiores o de cadena corta que tienen de 2 a 20, o de 2 a 12, o de 2 a 10 átomos de carbono, tales como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol (BDO), 1,6-hexanodiol (HDO), 1,3-butanodiol, 1,5-butanodiol, pentanodiol, neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM), 2,2-bis [4- (2-hidroxietoxi) fenil] propano (HEPP), hexametilendiol, heptanodiol, nonanodiol, dodecanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, etilendiamina, butanodiamina, hexametildiamina e hidroxietil resorcinol (HER) y similares, así como mezclas de los mismos. Se ha descubierto que el uso del bis (2-hidroxietil) éter de hidroquinona, también conocido como bis (2-hidroxietil) éter de hidroquinona (HQEE), en combinación con el poliol de policaprolactona descrito en la presente memoria proporciona un % de endurecimiento por compresión inesperadamente inferior al de otros materiales de poliuretano termoplástico similares. El componente extensor de cadena comprende bis (2-hidroxietil) éter de hidroquinona. En algunas realizaciones, el componente extensor de cadena consiste en bis (2-hidroxietil) éter de hidroquinona y está libre de todos los demás extensores de cadena de glicol.

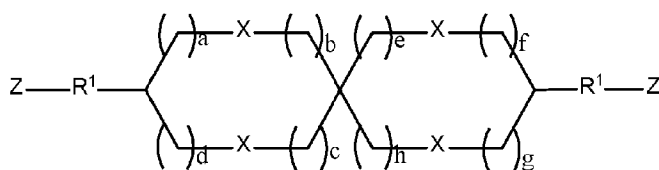
Componente de poliol

Las composiciones de poliuretano termoplástico de la presente invención se preparan usando un componente de poliol que comprende un poliol de policaprolactona iniciado por espiroglicol. El poliol de policaprolactona iniciado por espiroglicol comprende el producto de reacción de un monómero de caprolactona con un diol espirocíclico saturado sustituido con alquileo, una diamina espirocíclica saturada sustituida con alquileo, o una combinación de los mismos.

Los polioles de policaprolactona iniciados con espiroglicol útiles en la presente invención se fabrican a partir de monómeros de caprolactona tales como ϵ -caprolactona o 2-oxepanona y un iniciador bifuncional que comprende un diol espirocíclico saturado sustituido con alquileo, una diamina espirocíclica saturada sustituida con alquileo, o una combinación de los mismos, en el que el compuesto espirocíclico sustituido con alquileo contiene dos anillos que contienen de 5 a 7 átomos por anillo, y en el que 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 en la que la amina es una amina primaria o secundaria.

En una realización, el compuesto espirocíclico sustituido con alquileo comprende un diol espirocíclico saturado sustituido con alquileo, una diamina espirocíclica saturada sustituida con alquileo, o una combinación de los mismos y 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 una realización, el compuesto espirocíclico sustituido con alquileo 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 alquileo 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 alquileo es un espiroheterociclo que contiene 2 heteroátomos en cada anillo y los heteroátomos son oxígeno.

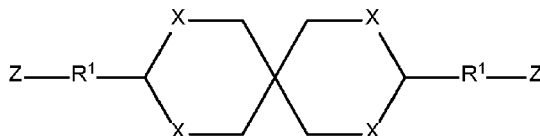
En una realización, el compuesto espirocíclico sustituido con alquileo tiene una fórmula estructural:



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 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. 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 dialquileo 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 alquileo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, Z es -OH o NH₂, y 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 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 dialquileo 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 alquileo 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 dialquileo 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 alquileo tiene una fórmula estructural:

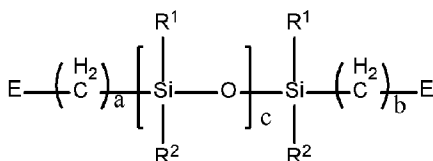


en donde cada X se selecciona independientemente de O, CHR², NR², S, PR², en donde cada R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono, cada R¹ es un alquileo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y cada Z se selecciona de -OH o -NHR³ en donde R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a aproximadamente 6 átomos de carbono. En 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.

Las composiciones de poliuretano termoplástico de la presente invención comprenden además un poliol de polisiloxano. Los polisiloxano polioles adecuados incluyen polisiloxanos terminados en α-ω-hidroxi o amina o ácido carboxílico o tior o epoxi. Los ejemplos incluyen poli(dimetilsiloxano) terminado con un grupo hidroxilo o amina o ácido carboxílico o tior o epoxi. En algunas realizaciones, los polisiloxano polioles son polisiloxanos terminados en hidroxilo. En algunas realizaciones, los polisiloxano polioles tienen un peso molecular promedio en número en el intervalo de 300 a 5.000 o de 400 a 3.000.

Los polisiloxano polioles pueden obtenerse mediante la reacción de deshidrogenación entre un hidruro de polisiloxano y un alcohol polihídrico alifático o alcohol de polioxialquileo para introducir los grupos hidroxi alcohólicos en la cadena principal del polisiloxano.

En algunas realizaciones, los polisiloxanos se pueden representar por uno o más compuestos que tienen la siguiente fórmula:



en la que: cada R¹ y R² son independientemente un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, un bencilo o un grupo fenilo; cada E es OH o NHR³ donde R³ es hidrógeno, un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo de 5 a 8 átomos de carbono; a y b son cada uno independientemente un número entero de 2 a 8; c es un número entero de 3 a 50. En polisiloxanos que contienen amina, al menos uno de los grupos E es NHR³. En los polisiloxanos que contienen hidroxilo, al menos uno de los grupos E es OH. En algunas realizaciones, tanto R¹ como R² son grupos metilo.

Los ejemplos adecuados incluyen poli(dimetilsiloxano) terminado en α,ω-hidroxipropilo y poli(dimetilsiloxano) terminado en α,ω-aminopropilo, ambos son materiales comercialmente disponibles. Los ejemplos adicionales incluyen copolímeros de los materiales de poli(dimetilsiloxano) con un poli(óxido de alquileo). El polisiloxano comprende dihidroxipolidimetilsiloxano. En una realización, el polisiloxano consiste en dihidroxipolidimetilsiloxano.

El componente de poliol comprende una mezcla del poliol de policaprolactona iniciado por espiroglicol y el poliol de polisiloxano. En una realización, el componente de poliol consiste en una mezcla del poliol de policaprolactona iniciado por espiroglicol y el poliol de polisiloxano.

En algunas realizaciones, el componente de poliol puede incluir otros polioles conocidos, tales como polioles de poliéster, polioles de poliéter o polioles de policarbonato. Sin embargo, en algunas realizaciones, el componente de poliol está libre de otros polioles de poliéster, polioles de poliéter o polioles de policarbonato.

El componente de poliisocianato y el componente extensor de cadena de la presente invención constituyen el "segmento duro" del poliuretano termoplástico. Los poliuretanos termoplásticos de la invención tienen un contenido de segmentos duros del 20 % en peso al 50 % en peso basado en el peso total de todos los reactivos. En algunas realizaciones de la presente invención, las composiciones de poliuretano termoplástico tienen un contenido de

segmentos duros de, por ejemplo, del 20 % en peso al 45 % en peso, o incluso más del 25 % en peso al 40 % en peso, o incluso más, del 25 % en peso al 38 % en peso basado en el peso total de todos los reactivos.

5 Para preparar la composición de poliuretano termoplástico de la presente invención, los tres reactivos (el componente de polioli, el poliisocianato y el extensor de cadena de bencenoglicol) se pueden hacer reaccionar juntos. Puede usarse cualquier proceso conocido para hacer reaccionar los tres reactivos para fabricar el poliuretano termoplástico de la presente 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
10 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 1,05.

El TPU 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
15 diisocianatos para formar una solución de prepolimerización que tiene en la misma poliisocianato libre o sin reaccionar. 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
20 aproximadamente 0,96 a aproximadamente 1,02 e incluso de aproximadamente 0,97 a aproximadamente 1,05. 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
25 longitud y diámetro de al menos 20 y, en algunas realizaciones, al menos 25.

El proceso descrito para preparar el TPU de la invención incluye tanto el proceso de “prepolimerización” como el proceso “directo”, ya sea de forma discontinua o continua. Es decir, en algunas realizaciones, el TPU puede prepararse haciendo reaccionar juntos los componentes en un proceso de polimerización “directo” en donde se agregan juntos de forma simultánea o prácticamente simultánea todos los componentes, incluidos los reactivos, a un extrusor calentado y se hacen reaccionar para formar el TPU. Sin embargo, en otras realizaciones el TPU puede prepararse haciendo reaccionar primero el componente poliisocianato con alguna parte del componente polioli para formar un prepolímero y luego terminar la reacción haciendo reaccionar el prepolímero con los reactivos restantes,
30 dando lugar al TPU.

Se describe un método para fabricar un poliuretano termoplástico que comprende hacer reaccionar (a) un poliisocianato, (b) un componente extensor de cadena que comprende o consiste en bis (2-hidroxietil) éter de hidroquinona y (c) un componente de polioli que comprende un polioli de policaprolactona iniciado por espiroglicol que es el producto de reacción de un monómero de caprolactona con un compuesto espirocíclico sustituido con alquileo,
40 en donde compuesto espirocíclico sustituido con alquileo contiene dos anillos que contienen de 5 a 7 átomos por anillo, y en el que cada anillo está sustituido con un grupo alquileo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, terminados en un grupo hidroxilo o una amina donde la amina es una amina primaria o secundaria.

También se describe un método para fabricar un poliuretano termoplástico que comprende hacer reaccionar (a) un poliisocianato, (b) un componente extensor de cadena que comprende o consiste en bis (2-hidroxietil) éter de hidroquinona y (c) un componente de polioli que comprende un polioli de polisiloxano y un polioli de policaprolactona iniciado por espiroglicol que es el producto de reacción de un monómero de caprolactona con un compuesto espirocíclico sustituido con alquileo, en donde compuesto espirocíclico sustituido con alquileo contiene dos anillos
45 que contienen de 5 a 7 átomos por anillo, y en el que cada anillo está sustituido con un grupo alquileo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, terminados en un grupo hidroxilo o una amina donde la amina es una amina primaria o secundaria.

Después de salir del extrusor, la composición normalmente se granula y se almacena en empaques a prueba de humedad y finalmente se vende en forma de gránulo. Debe entenderse que la composición no siempre necesitaría granularse, sino que se podría extruir directamente desde el extrusor de reacción a través de una boquilla en un perfil de producto final.
55

Opcionalmente, puede resultar deseable utilizar catalizadores tales como carboxilatos de estaño y de otros metales, así como aminas terciarias. Ejemplos de catalizadores adecuados, que en particular aceleran la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos y los grupos hidroxilo de los polioles y extensores de cadena, son las aminas terciarias convencionales conocidas de la técnica anterior, por ejemplo, trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)etanol, diazabiciclo[2,2,2]octano y compuestos similares, y también en particular compuestos organometálicos, tales como ésteres titánicos, compuestos de hierro, por ejemplo, acetilacetato férrico, compuestos de estaño, por ejemplo, diacetato de estaño, dioctoato de estaño o dilaurato de estaño, o las sales de dialquilestaño de ácidos carboxílicos alifáticos, por ejemplo, diacetato de dibutilestaño, dilaurato
60 65

de dibutylestano o compuestos similares, propionato fenilmercúrico, octoato de plomo, acetilacetato de hierro, acetilacetato de magnesio, o compuestos de bismuto tales como octoato de bismuto, laurato de bismuto y similares..

5 Pueden estar presentes varios tipos de componentes opcionales durante la reacción de polimerización y/o incorporarse a la composición de poliuretano termoplástico descrita en la presente memoria. Estos incluyen, pero no se limitan a, antioxidantes, biocidas, compatibilizadores, aditivos antiestáticos electrodisipativos, agentes de relleno/refuerzo, retardantes de llama y fuego, fungicidas, modificadores de impacto, pigmentos, colorantes, plastificantes, polímeros, modificadores de la reología, aditivos antideslizantes y estabilizadores UV. Todos los aditivos descritos anteriormente pueden utilizarse en una cantidad efectiva habitual para estas sustancias. Estos aditivos
10 adicionales pueden incorporarse a los componentes de, o a la mezcla de reacción para, la preparación de la composición de poliuretano termoplástico, o después de hacer la composición de poliuretano termoplástico. En otro proceso, todos los materiales pueden mezclarse con la composición de poliuretano termoplástico y luego fundirse o pueden incorporarse directamente a la masa fundida de la composición de poliuretano termoplástico.

15 Las composiciones de poliuretano termoplástico de la invención y toda mezcla de las mismas pueden conformarse en películas monocapa o multicapa. Estas películas pueden formarse mediante cualquiera de las técnicas convencionales conocidas en la técnica, incluidas extrusión, coextrusión, recubrimiento por extrusión, laminación, soplado y moldeo o cualquier combinación de las mismas.

20 Las composiciones de poliuretano termoplástico de la invención o cualquier mezcla de las mismas también pueden utilizarse para preparar productos moldeados utilizando cualquier proceso de moldeo conocido actualmente en la técnica o desarrollado de aquí en adelante. Los procesos de moldeo 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
25 rotacional, extrusión de láminas, moldeo rotacional, técnicas de pulverización, termoformado, 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.

30 La composición de poliuretano termoplástico de la presente invención también puede utilizarse para fabricar un artículo por extrusión. Es decir, la invención contempla un artículo que se fabrica forzando el paso del TPU fundido por una matriz para conformar una forma de sección transversal fija.

La invención también comprende un método para reducir la compresión remanente de un poliuretano termoplástico o
35 un artículo que comprende preparar una composición de poliuretano termoplástico que comprende (a) un poliisocianato, (b) un componente extensor de cadena que comprende bis (2-hidroxietil) éter de hidroquinona y (c) un componente de poliol, que comprende un poliol de policaprolactona iniciado por espiroglicol que es el producto de reacción de un monómero de caprolactona con un compuesto espirocíclico sustituido con alquileo, en el que el compuesto espirocíclico sustituido con alquileo contiene dos anillos que contiene de 5 a 7 átomos por anillo, y donde
40 cada anillo está sustituido con un grupo alquileo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, terminado con un grupo hidroxilo o una amina donde la amina es una amina primaria o secundaria. El componente de poliol comprende además un poliol de polisiloxano y el poliol de polisiloxano comprende dihidroxipolidimetilsiloxano. La composición de poliuretano termoplástico tiene un contenido de segmentos duros del 20 % en peso al 50 % en peso basado en el peso total de todos los reactivos, en donde (a) y (b) forman el segmento duro. En una realización, la invención
45 comprende un método para reducir la compresión remanente de un poliuretano termoplástico o un artículo que comprende preparar una composición de poliuretano termoplástico que comprende (a) un poliisocianato, (b) un componente extensor de cadena que consiste en bis (2-hidroxietil) éter de hidroquinona y (c) un componente de poliol que comprende un poliol de policaprolactona iniciado en espiroglicol que es el producto de reacción de un monómero de policaprolactona con un compuesto espirocíclico sustituido con alquileo, en el que el compuesto espirocíclico
50 sustituido con alquileo contiene dos anillos que contienen de 5 a 7 átomos por anillo, y en los que cada anillo está sustituido con un grupo alquileo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, terminado con un grupo hidroxilo o una amina donde la amina es una amina primaria o secundaria. En esta realización, el componente de poliol comprende además un poliol de polisiloxano y el poliol de polisiloxano comprende dihidroxipolidimetilsiloxano. La composición de poliuretano termoplástico tiene un contenido de segmentos duros del 20 % en peso al 50 % en peso basado en el
55 peso total de todos los reactivos, en donde (a) y (b) forman el segmento duro.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los ejemplos que siguen. En los ejemplos, SPG-PCL se refiere a un poliol de poliéster iniciado por espiroglicol formado a partir de la polimerización por apertura de anillo del monómero de caprolactona épsilon y el espiroglicol, que tiene la fórmula:



, BDO-PCL se refiere a una policaprolactona formada a partir de la polimerización por apertura de anillo de épsilon, caprolactona y butanodiol, PDMS se refiere al dihidroxipolidimetilsiloxano, HQEE se refiere a un extensor de cadena de bis (2-hidroxietil) éter de hidroquinona, BDO se refiere al extensor de cadena de 1,4-butanodiol, MDI se refiere al 4,4'-metilenbis (isocianato de fenilo), HDI se refiere a diisocianato de hexametileno y H6XDI se refiere a 1,4-bis (isocianatometil) ciclohexano (H6XDI).

Se formó una serie de composiciones comparativas de poliuretano termoplástico haciendo reaccionar los componentes indicados en la tabla 1.

Tabla 1

	A	B	C	D	E
Tipo de poliéster	SPG-PCL	SPG-PCL	BDO-PCL	BDO-PCL	BDO-PCL
Poliéster MW ¹	3000	3000	2000	2000	2000
Polisiloxano poliol	PDMS	PDMS	PDMS	PDMS	PDMS
Extensor de cadena	BDO	HDO	HQEE	BDO	HQEE
Diisocianato	MDI	MDI	MDI	MDI	H6XDI
Segmento duro % en peso	39	39	38	52	39
Catalizador ² (ppm)	25	25	25	100	100
¹ Teórico					
² Neodecanoato de bismuto					

Se formó una serie de composiciones de la invención de poliuretano termoplástico haciendo reaccionar los componentes indicados en la tabla 2.

Tabla 2

	1	2	3*	4	5	6
Tipo de poliéster	SPG-PCL	SPG-PCL	SPG-PCL	SPG-PCL	SPG-PCL	SPG-PCL
Poliéster MW	3000	3000	3000	2000	3000	3000
Polisiloxano poliol	PDMS	PDMS		PDMS	PDMS	PDMS
Extensor de cadena	HQEE	HQEE	HQEE	HQEE	HQEE	HQEE
Diisocianato	MDI	HDI	MDI	MDI	MDI	H6XDI
Segmento duro % en peso	39	39	39	39	31	39
Catalizador (ppm)	25	100	25	25	25	100
*no según la invención						

Las composiciones a modo de ejemplo preparadas anteriormente se evaluaron para determinar el % de compresión remanente según la norma ASTM D395. Los resultados se resumen en la tabla 3.

Tabla 3

Compresión remanente en	A	B	C	D	E	1	2	3	4	5	6
% 100 °C durante 70 horas	62	53	39	48	56	37	35	36	36	38	36
% 125 °C durante 22 horas	88	63	52	65	80	35	33	34	35	37	46

Los ejemplos de la invención consistentemente reducen inesperadamente la compresión que las formulaciones comparables.

Todos los valores de peso molecular proporcionados en la presente memoria son pesos moleculares promedio en peso a menos que se indique lo contrario. Todos los valores de peso molecular se han determinado mediante el índice de hidroxilo según la norma análisis ASTM D4274-99 a menos que se indique lo contrario.

Como se emplea en la presente memoria, 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.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

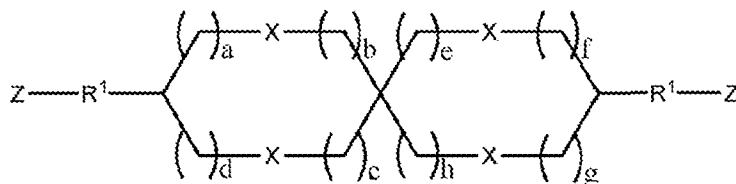
55

60

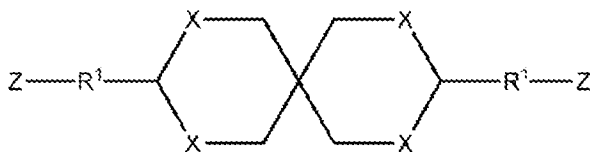
65

REIVINDICACIONES

1. Una composición de poliuretano termoplástico que comprende el producto de reacción de (a) un poliisocianato, (b) un componente extensor de cadena que comprende el bis (2-hidroxietil) éter de hidroquinona y (c) un componente de poliol que comprende un poliol de policaprolactona iniciado por espiroglicol y un poliol de polisiloxano, en donde el poliol de policaprolactona iniciado por espiroglicol es el producto de reacción de un monómero de caprolactona con un compuesto espirocíclico sustituido con alquileo, 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 en un grupo hidroxilo o una amina, donde la amina es una amina primaria o secundaria y el polisiloxano poliol comprende dihidroxipolidimetilsiloxano, y en donde la composición de poliuretano termoplástico tiene un contenido de segmentos duros del 20 % en peso al 50 % en peso basado en el peso total de todos los reactivos, en donde (a) y (b) constituyen el segmento duro.
2. La composición de poliuretano termoplástico de la reivindicación 1, en donde el compuesto espirocíclico sustituido con alquileo comprende un diol espirocíclico saturado sustituido con alquileo.
3. La composición de poliuretano termoplástico de la reivindicación 1, en donde el compuesto espirocíclico sustituido con alquileo comprende una diamina espirocíclica saturada sustituida con alquileo.
4. La composición de poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, 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.
5. La composición de poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la fórmula estructural del compuesto espirocíclico sustituido con alquileo 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 alrededor de 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 alrededor de 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.
6. La composición de poliuretano termoplástico de la reivindicación 5, en donde a es igual a g, b es igual a h, c es igual a e y d es igual a f.
 7. La composición de poliuretano termoplástico de la reivindicación 5, en donde el compuesto espirocíclico sustituido con alquileo 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.
 8. La composición de poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la fórmula estructural del compuesto espirocíclico sustituido con alquileo es:

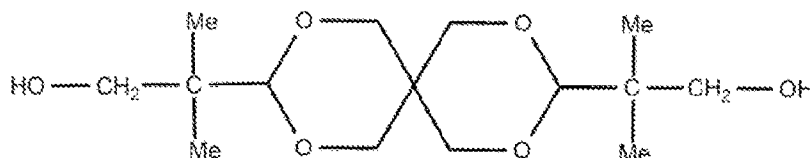


- en donde cada X se selecciona independientemente de O, CHR², NR², S, PR², en donde cada R² representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a alrededor de 6 átomos de carbono, cada R¹ es un alquileo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono y cada Z se selecciona de -OH o -NHR³ en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

R³ representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a alrededor de 6 átomos de carbono.

9. La composición de poliuretano termoplástico de la reivindicación 8, en donde X es O, R¹ es 1,1-dimetiletilo, y Z es -OH.

10. La composición de poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el componente de polioliol del polioliol de policaprolactona iniciado por espiroglicol es



11. La composición de poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el poliisocianato es 4,4'-metilenbis(isocianato de fenilo).

12. La composición de poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el poliisocianato es diisocianato de hexametileno.

13. Un artículo que tiene una compresión remanente reducida, en donde el artículo comprende la composición de poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

14. El artículo de la reivindicación 13, en donde el poliuretano termoplástico tiene una dureza Shore A de 85A a 95A.

15. Un método para reducir la compresión remanente de un poliuretano termoplástico que comprende:

preparar una composición de poliuretano termoplástico que comprende (a) un poliisocianato, (b) un componente extensor de cadena que comprende el bis (2-hidroxietil) éter de hidroquinona y (c) un componente de polioliol que comprende un polioliol de policaprolactona iniciado por espiroglicol y un polioliol de polisiloxano, en donde el polioliol de policaprolactona iniciado por espiroglicol es el producto de reacción de un monómero de caprolactona con un compuesto espirocíclico sustituido con alquileo, 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 en un grupo hidroxilo o una amina, donde la amina es una amina primaria o secundaria y el polisiloxano polioliol comprende dihidroxipolidimetilsiloxano, y en donde la composición de poliuretano termoplástico tiene un contenido de segmentos duros del 20 % en peso al 50 % en peso basado en el peso total de todos los reactivos, en donde (a) y (b) constituyen el segmento duro.