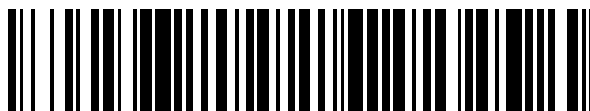


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 295**

51 Int. Cl.:

**B29L 23/00** (2006.01)  
**B29C 45/72** (2006.01)  
**B29L 7/00** (2006.01)  
**B29C 47/00** (2006.01)  
**B29K 75/00** (2006.01)  
**C08G 18/66** (2006.01)  
**C08G 18/76** (2006.01)  
**C08G 18/42** (2006.01)  
**B29C 45/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA  
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.02.2010 PCT/US2010/025301**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.09.2010 WO10107562**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2010 E 10705766 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **04.03.2020 EP 2408831**

54 Título: **Poliuretano termoplástico con tendencia reducida a florescer**

30 Prioridad:

**18.03.2009 US 161162 P**

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

**03.08.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FARKAS, JULIUS y  
JACOBS, CHARLES P.**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 626 295 T5

## DESCRIPCIÓN

Poliuretano termoplástico con tendencia reducida a florescer

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a poliuretanos termoplásticos (PUT) que ofrecen características de florescencia reducidas.

10 **Antecedentes de la invención**

Los polímeros de PUT se fabrican típicamente haciendo reaccionar (1) un poliéter terminado en hidroxilo o un poliéster terminado en hidroxilo, (2) un prolongador de cadena y (3) un compuesto de isocianato. En la bibliografía se divulgan diversos tipos de compuestos para cada uno de los tres reactivos. Los polímeros de PUT fabricados a partir de estos tres reactivos encuentran uso en diversos campos donde los productos se fabrican por tratamiento en estado fundido del PUT y que se transforman en diversas formas para producir los artículos deseados mediante procedimientos tales como extrusión y moldeo.

PUT son polímeros segmentados que tienen segmentos blandos y segmentos duros. Esta característica explica sus excelentes propiedades elásticas. Los segmentos blandos se derivan del poliéter o poliéster terminado en hidroxilo y los segmentos duros se derivan del isocianato y del prolongador de cadena. El prolongador de cadena es típicamente uno de una diversidad de glicoles, tales como 1,4-butanoglicol.

La patente de EE. UU. n.º 5.959.059 divulga un PUT fabricado a partir de un poliéter terminado en hidroxilo, un prolongador de cadena de glicol y un diisocianato. Este PUT se describe como útil para fabricar fibras, núcleos de bolas de golf, ruedas recreativas y otros usos.

La florescencia es un problema que se observa con frecuencia en artículos fabricados con poliuretanos termoplásticos. La florescencia es algo que también se denomina "turbidez superficial" o "vaho superficial". La florescencia es indeseable porque puede destruir las características estéticas de la superficie de los artículos fabricados con polímeros que florescen. Es particularmente indeseable que la florescencia se produzca en artículos donde se desea claridad. La florescencia es también indeseable porque puede reducir la capacidad de un artículo fabricado con el polímero de florescencia de unirse con seguridad a otro artículo con adhesivos. La florescencia se ha reconocido desde hace mucho como un problema grave en algunas aplicaciones y se ha buscado durante años un medio eficaz para aliviarlo.

La patente de EE. UU. n.º 5.491.211 divulga una composición de poliuretano termoplástico que se ha presentado libre de florescencia. Se ha indicado que este objetivo se consigue mediante la inclusión de un compuesto monofuncional que es reactivo con isocianatos en la composición del poliuretano termoplástico. La patente de EE. UU. n.º 5.491.211 divulga específicamente el uso de alcoholes monofuncionales que contienen al menos 14 átomos de carbono, tales como 1-tetradecanol, 1-octadecanol o 1-docosanol, con el fin de controlar la florescencia.

El documento D1 (WO 2007/029382) divulga una resina de urea en polvo de poliuretano termoplástico. La resina contiene un poliuretano termoplástico que comprende el producto de reacción de la mezcla de polioli poliéster, diisocianato de hexametileno y una mezcla de 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol como prolongador de cadena de glicol.

El documento D2 (EP 1 932 863) divulga un poliuretano termoplástico que comprende el producto de la reacción de un polioli poliéster, un diisocianato de 4,4'-difenilmetano y un 1,4-butanodiol.

El documento D3 (EP 0 748 829) divulga un poliuretano termoplástico y un artículo moldeado obtenido del mismo.

El documento D4 (WO 2010/031792) desvela un poliuretano termoplástico que se obtiene a partir de un poliisocianato y un diol poliéster. Para la fabricación del diol poliéster, se usan ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácidos sebácicos junto con dioles alifáticos.

55 **Sumario de la Invención**

La invención objeto se refiere a un poliuretano termoplástico que tiene una tendencia muy reducida a florescer. Reducir la tendencia de un polímero a florescer es altamente deseable en aplicaciones donde se desea una alta claridad porque la florescencia provoca que los artículos fabricados con polímeros que florescen sean de apariencia turbia o nebulosa. La florescencia también puede reducir la capacidad de un artículo fabricado con el polímero que floresce de unirse con seguridad a otro artículo con un adhesivo.

La presente invención divulga un poliuretano termoplástico que está comprendido del producto de la reacción de (1) un intermedio de un poliéster terminado en hidroxilo, (2) un poliisocianato y (3) un prolongador de cadena de glicol; en donde (i) el intermedio de poliéster terminado en hidroxilo (1) se sintetiza a partir de 1,3-propilenglicol y un ácido adípico; en donde 1,3-propilenglicol representa al menos el 70 por ciento en peso del componente de glicol usado

en la síntesis de dicho intermedio de poliéster terminado en hidroxilo, (ii) el intermedio de poliéster terminado en hidroxilo (1) tiene un peso molecular promedio en número que está dentro del intervalo de 500 a 10000 Daltons, (iii) el prolongador de cadena de glicol (3) es 1,4-butanodiol y en donde el poliuretano termoplástico incluye segmentos duros que son el producto de la reacción del poliisocianato y el prolongador de cadena de glicol.

5 Las composiciones de poliuretano termoplástico de esta invención no requieren un compuesto monofuncional que sea reactivo con isocianatos, tales como alcoholes monofuncionales de alquileno que tienen al menos 14 átomos de carbono, para controlar la fluorescencia.

10 Se divulga además un procedimiento para la fabricación de un artículo moldeado que comprende (a) calentar una composición de poliuretano termoplástico a una temperatura que está por encima del punto de fusión de la composición de poliuretano termoplástico, en donde la composición de poliuretano termoplástico es el producto de la reacción de (1) un intermedio de un poliéster terminado en hidroxilo, (2) un poliisocianato y (3) un prolongador de cadena de glicol; en donde el intermedio de poliéster terminado en hidroxilo está comprendido de unidades de repetición que se derivan de 1,3-propilenglicol y un ácido dicarboxílico; en donde el intermedio de poliéster terminado en hidroxilo tiene un peso molecular promedio en número que está dentro del intervalo de 500 a 10000 Daltons; y en donde el poliuretano termoplástico incluye segmentos duros que son el producto de la reacción del poliisocianato y el prolongador de cadena de glicol; (b) inyectar la composición de poliuretano termoplástico en un molde; (c) enfriar la composición de poliuretano termoplástico en el molde a una temperatura que esté por debajo del punto de fusión de la composición de poliuretano termoplástico para producir el artículo moldeado; y (d) retirar el artículo moldeado del molde.

25 La presente invención divulga además un procedimiento para la fabricación de artículos extruidos, tales como fibras, láminas, películas, tubos y tubos flexibles, que comprende (a) calentar la composición de poliuretano termoplástico como se especifica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 a una temperatura que está por encima del punto de fusión de la composición de poliuretano termoplástico, (b) extruir la composición de poliuretano termoplástico en la forma deseada del artículo extruido; y (c) enfriar la composición de poliuretano termoplástico a una temperatura que esté por debajo del punto de fusión de la composición de poliuretano termoplástico para producir el artículo extruido. Tal procedimiento de extrusión es de un valor particular en la fabricación de tubos transparentes y tubos flexibles para transportar aceites vegetales, otros líquidos comestibles y otros líquidos orgánicos. El procedimiento de extrusión puede ser un procedimiento de extrusión de perfil.

30 La composición de poliuretano termoplástico se puede moldear por soplado en un artículo de fabricación deseado. Por ejemplo, la composición de poliuretano se puede moldear por soplado en botellas transparentes.

35 En otra realización de la presente invención, se divulga un zapato que tiene una parte superior y una suela. En este zapato, la suela está comprendida del uretano termoplástico especificado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7. En otra realización de la invención, se divulga una película transparente o un tubo transparente. La película transparente o el tubo transparente de la invención están comprendidos del uretano termoplástico especificado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7. Las realizaciones preferentes se evidencian de las reivindicaciones dependientes.

### Descripción detallada de la invención

45 El poliuretano termoplástico de esta invención es el producto de la reacción de (1) un intermedio de un poliéster terminado en hidroxilo, (2) un poliisocianato y (3) un prolongador de cadena de glicol. La técnica bajo la cual estos reactivos se polimerizan para sintetizar el poliuretano termoplástico se realiza utilizando equipamiento, catalizadores y procedimientos convencionales. Sin embargo, es importante que el intermedio de poliéster terminado en hidroxilo esté comprendido de unidades de repetición que se deriven de 1,3-propilenglicol y un ácido dicarboxílico, siendo dicho ácido dicarboxílico, ácido adípico.

50 El intermedio de poliéster terminado en hidroxilo tendrá un peso molecular promedio en número que está dentro del intervalo de 500 a 10000 Daltons.

55 El intermedio terminado en hidroxilo usado en la fabricación del poliuretano termoplástico es un intermedio de poliéster terminado en hidroxilo que está comprendido de unidades de repetición que se derivan del 1,3-propanoglicol y un ácido dicarboxílico. El 1,3-propanoglicol representa al menos un 70 por ciento en peso del componente de glicol usado en la síntesis del intermedio de poliéster terminado en hidroxilo. Típicamente, El 1,3-propanoglicol representará al menos un 80 por ciento en peso del componente de glicol usado en la síntesis del intermedio de poliéster terminado en hidroxilo y representará preferentemente al menos un 90 por ciento en peso del componente de glicol. Normalmente, es mas preferente que el 1,3-propanoglicol represente al menos un 95 por ciento en peso del componente de glicol usado en la síntesis del intermedio de poliéster terminado en hidroxilo.

65 El ácido dicarboxílico usado en la fabricación del intermedio de poliéster terminado en hidroxilo es ácido adípico. También se pueden usar anhídridos de los ácidos dicarboxílicos anteriores para sintetizar el intermedio mediante una reacción de transesterificación.

5 El intermedio de poliéster terminado en hidroxilo usado en la fabricación de los poliuretanos termoplásticos de la presente invención tendrá un peso molecular promedio en número (Mn), determinado por el ensayo de los grupos funcionales terminales, que está dentro del intervalo de 500 a 10000 Daltons, típicamente de 750 a 4000 Daltons, deseablemente de 1000 a 3000 Daltons, más preferentemente de 1000 a 2500 Daltons. Puede usarse una mezcla de dos o más intermedios de poliéster terminados en hidroxilo para fabricar el PUT de la presente invención.

El prolongador de cadena de glicol usado en la fabricación del poliuretano termoplástico de la presente invención es 1,4-butanodiol

10 El poliisocianato usado en la síntesis del poliuretano termoplástico es preferentemente un diisocianato. Aunque se pueden utilizar diisocianatos alifáticos, son altamente preferentes los diisocianatos aromáticos. Además, el uso de compuestos isocianato multifuncionales, es decir, triisocianatos, etc., que provocan reticulación, se evitan generalmente y por lo tanto la cantidad usada, en su caso, en general, es menos de un 4 por ciento en moles y preferentemente menos de un 2 por ciento en moles basado en el total de moles de todos los diversos isocianatos usados. Diisocianatos adecuados incluyen los diisocianatos aromáticos, tales como, 4,4'-metilénbis-(fenilisocianato) (MDI), 2,4'-metilénbis-(fenilisocianato), m-xilileno diisocianato (XDI), m-tetrametilxilileno diisocianato (TMXDI), diisocianato de 1,4-fenileno (PPDI), 1,5-naftaleno diisocianato (NDI), difenilmetano-3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato (TODI) y tolueno diisocianato (TDI). Ejemplos de diisocianatos alifáticos adecuados incluyen diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 1,4-ciclohexilo (CHDI), diisocianato de hexametileno (HDI), 1,6-diisocianato-2,2,4,4-tetrametilhexano (TMDI), 1,3-bis (isocianato-metil) ciclohexano (HXDI), 1,6-hexano diisocianato (HDI), 1,10-decano diisocianato y trans-diciclohexilmetano diisocianato (HMDI). Un diisocianato de uso común es 4,4'-metilénbis (isocianato de fenilo) (MDI). También se pueden usar dímeros y trímeros de los diisocianatos anteriores, así como una mezcla de dos o más diisocianatos.

25 El poliisocianato usado en la presente invención puede estar en forma de un polímero de bajo peso molecular o un oligómero que está tapado en el extremo con un isocianato. Por ejemplo, el intermedio de poliéster terminado en hidroxilo descrito anteriormente se puede hacer reaccionar con un compuesto que contiene isocianato para crear un extremo de un polímero de bajo peso molecular tapado con isocianato. En la técnica del PUT, tales materiales se denominan normalmente pre-polímeros. Dichos pre-polímeros tienen un peso molecular promedio en número (Mn) que está dentro del intervalo de 500 a 10000 Daltons.

La relación molar del uno o más diisocianatos, en general es de 0,95 a 1,05 y preferentemente de 0,98 a 1,03 moles por mol del total de moles del uno o más intermedios de poliéster terminados en hidroxilo y el uno o más prolongadores de cadena de glicol.

35 El procedimiento para producir el polímero de PUT de la presente invención puede utilizar un equipo de fabricación de PUT convencional. El intermedio de poliéster terminado en hidroxilo, el diisocianato y el prolongador de cadena, como se ha señalado anteriormente, en general, se añaden juntos y se hacen reaccionar de acuerdo con cualquier procedimiento de reacción de uretano convencional. Preferentemente, los componentes formadores de PUT de la presente invención se polimerizan en estado fundido en una mezcladora adecuada, tal como una mezcladora interna conocida como mezcladora Banbury, o preferentemente una extrusora. En el procedimiento preferente, el intermedio de poliéster terminado en hidroxilo se mezcla con el prolongador de cadena de glicol y se añade a la extrusora como una mezcla. El diisocianato se añade por separado a la extrusora. Las temperaturas de partida del procesamiento o polimerización adecuadas del diisocianato son de 100 °C a 200 °C, y preferentemente de 100 °C a 150 °C. Las temperaturas de partida de procesamiento o polimerización adecuadas de la mezcla del intermedio de poliéster terminado en hidroxilo y el prolongador de cadena son de 100 °C a 220 °C, y preferentemente de 150 °C a 200 °C. Los tiempos de mezcla adecuados, a fin de permitir que los diversos componentes reaccionen y formen los polímeros de PUT de la presente invención son en general de 2 a 10 minutos, y preferentemente de 3 a 5 minutos.

50 El procedimiento preferente para producir el PUT de la presente invención es el procedimiento denominado procedimiento de polimerización de una sola etapa. En el procedimiento de polimerización de una sola etapa que generalmente ocurre in situ, se produce una reacción simultánea entre tres componentes, es decir, el uno o más intermedios de poliéster terminados en hidroxilo, el glicol y el diisocianato. La reacción se inicia en general a una temperatura de entre 90 °C a 120 °C. En la medida en que la reacción es exotérmica, la temperatura de reacción aumenta en general de 220 °C a 250 °C. En los casos donde se usa etilenglicol como prolongador de cadena, es importante limitar la temperatura de esta reacción exotérmica hasta un máximo de 235 °C para evitar niveles indeseados de formación de espuma. El polímero de PUT saldrá de la extrusora de reacción y se peletizará. Los microgránulos de PUT se almacenan normalmente en un vaso caliente para continuar la reacción y secar los microgránulos de PUT.

60 A menudo, es deseable utilizar catalizadores tales como carboxilatos de estaño y otros carboxilatos metálicos así como aminas terciarias. Ejemplos de catalizadores de carboxilatos metálicos incluyen octoato de estaño, dilaurato de dibutilestaño, propionato fenil mercúrico, octoato de plomo, acetilacetato de hierro, acetilacetato de magnesio y similares. Ejemplos de catalizadores de amina terciaria incluyen trietilendiamina y similares. La cantidad del uno o más catalizadores es baja, en general de 50 a 100 partes en peso por millón de partes en peso del polímero de PUT final formado.

El peso molecular medio ponderado (Mp) del polímero de PUT de la presente invención oscila entre 90000 a 600000 Daltons, preferentemente entre 100000 a 300000 Daltons y más preferentemente entre 120000 a 250000 Daltons. El Mp del polímero de PUT se mide de acuerdo con la cromatografía de permeación en gel (CPG) en función del criterio estándar de poliestireno.

5 Cuando se desea un polímero de PUT de mayor peso molecular, se puede lograr usando una pequeña cantidad de un agente de reticulación que tiene una funcionalidad media mayor a un 2 para inducir la reticulación. La cantidad de agente de reticulación usada es preferentemente menos de un 2 por ciento del total de los moles del prolongador de cadena, y más preferentemente, menos de un 1 por ciento en moles. Un procedimiento particularmente deseable para aumentar el peso molecular en el polímero de PUT preferente es reemplazar menos de un 1 por ciento en moles del prolongador de cadena con trimetilolpropano (TMP).

15 La reticulación se consigue añadiendo un agente de reticulación que tiene una funcionalidad media mayor a 2 junto con el intermedio terminado en hidroxilo, el compuesto de isocianato y el prolongador de cadena en la mezcla de reacción para fabricar el polímero de PUT. La cantidad de agente de reticulación usado en la mezcla de reacción para fabricar el polímero de PUT dependerá del peso molecular deseado y de la efectividad del agente de reticulación particular usado. Generalmente, se usa menos de un 2 por ciento en moles, y preferentemente menos de un 1 por ciento en moles, basado en el total de los moles del prolongador de cadena usados en la fabricación del polímero de PUT. Niveles de agente de reticulación mayores a un 2 por ciento en moles, basados en el total de los moles del prolongador de cadena serían difíciles para el procedimiento de fusión. Por lo tanto, el nivel del agente de reticulación usado es de un 0,05 por ciento en moles a un 2 por ciento en moles basado en el total de los moles de componentes de hidroxilo.

25 Los agentes de reticulación pueden ser cualquier material monomérico u oligomérico que tengan una funcionalidad media mayor a 2 y tengan la capacidad de reticular el polímero de PUT. Dichos materiales son bien conocidos en la técnica de poliuretanos termoestables. Agentes de reticulación preferentes incluyen trimetilolpropano (TMP) y pentaeritritol. Se ha descubierto que el trimetilolpropano es particularmente un agente de reticulación deseable.

30 Los polímeros de PUT de la presente invención se pueden mezclar con diversos aditivos convencionales o agentes de preparación de compuestos, tales como cargas, prolongadores, pigmentos, lubricantes, absorbedores de UV y similares. Sin embargo, los PUT de la presente invención no contienen normalmente plastificantes. Las cargas que se pueden usar incluyen talco, silicatos, arcillas, carbonato de calcio y similares. El nivel de aditivos convencionales dependerá de las propiedades finales y del coste de la aplicación de uso final deseada, como conocen bien los expertos en la técnica de preparación de compuestos de PUT. Los aditivos se pueden añadir durante la reacción para formar el PUT, pero se añaden normalmente en una segunda etapa de preparación de compuestos.

40 El polímero de PUT de la presente invención tiene un punto de fusión alto de al menos 170 °C, preferentemente, de al menos 185 °C, y lo más preferente, de al menos 200 °C. Los PUT de la presente invención tendrán típicamente un punto de fusión que está dentro del intervalo de 170 °C a 240 °C y tendrán más típicamente un punto de fusión que está dentro del intervalo de 185 °C a 220 °C. Los PUT de la presente invención tendrán preferentemente un punto de fusión que está dentro del intervalo de 200 °C a 220 °C. Un punto de fusión alto es importante en aplicaciones que usan fibras hiladas en estado fundido con otras fibras sintéticas, tales como poliéster. Determinadas aplicaciones de recubrimiento en estado fundido requieren también de un PUT de alto punto de fusión para soportar el procedimiento de fabricación, especialmente aquellas aplicaciones que requieren el uso de polímeros fluorados. El punto de fusión del polímero de PUT se puede medir de acuerdo con la norma ASTM D-3417-99 usando un calorímetro diferencial de barrido (CDB). Sin embargo, en el caso de polímeros muy blandos, el procedimiento de Kopfler se puede usar para medir el punto de fusión del PUT.

50 La dureza de los polímeros de PUT de la presente invención puede oscilar de ser extremadamente blanda (dureza Shore A de aproximadamente 20) a relativamente dura (dureza Shore D de aproximadamente 80) medida de acuerdo con la norma ASTM D2240. Los polímeros de PUT de la presente invención tendrán típicamente una dureza Shore A que está dentro del intervalo de 30 a 70 y tendrán más típicamente una dureza Shore A que está dentro del intervalo de 35 a 60. El PUT puede hacerse más blando incluyendo un plastificante, tal como un plastificante de ftalato en la composición de PUT. Sin embargo, se debe tener cuidado para impedir el uso de plastificantes que comprometan la claridad en aplicaciones donde es deseable que el producto sea transparente.

60 Se pueden incluir otros aditivos convencionales en las composiciones de PUT de la presente invención. Entre estos otros aditivos convencionales están, por ejemplo, antioxidantes, agentes antiozono, agentes antihidrólisis, coadyuvantes de extrusión, estabilizadores de UV, terminadores de cadena, estabilizadores de luz, colorantes y retardantes de llama. Estos aditivos y su uso en composiciones de poliuretano son generalmente conocidos. Típicamente, estos aditivos se usan en cantidades que consiguen un efecto deseado. Cantidades excesivas de aditivos pueden reducir otras propiedades de la composición de poliuretano más allá de los límites deseados.

65 Los antioxidantes evitan o terminan típicamente, las reacciones de oxidación que dan lugar a la degradación del artículo de poliuretano a lo largo del tiempo de vida del artículo. Antioxidantes típicos incluyen cetonas, aldehídos y arilaminas, así como compuestos fenólicos. Ejemplos específicos de compuestos incluyen etilenbis(oxietileno)bis(3-t-

butil-4-hidroxi-5-metilcinamato y tetrakis[metilen(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinnamato)]metano. Ejemplos de antioxidantes comerciales adecuados incluyen Irganox 1010, Irganox 1098, Irganox 565, e Irganox 1035 (Ciba-Geigy Corp., Ardsley, N.Y.).

5 Los agentes antiozono evitan o reducen los daños causados por el ozono y los agentes antihidrólisis evitan o reducen el daño por el agua y otros compuestos de hidrólisis. Ejemplos de antiozonantes adecuados incluyen derivados de p-fenilendiamina. Agentes antihidrólisis incluyen, por ejemplo, Stabaxol P y Stabaxol P-200 (Rhein Chemie, Trenton, N.J.).

10 Los coadyuvantes de extrusión facilitan el movimiento del poliuretano a través de la extrusora. Ceras, tales como Wax E (Hoechst-Celanese Corp., Chatham, N.J.), Acrawax (Lonza Inc., Fair Lawn, NJ) y polietileno oxidado 629A (Allied-Signal Inc., Morristown, N.J.), son coadyuvantes de extrusión adecuados. Estos coadyuvantes de extrusión también pueden actuar como agentes desmoldantes o se pueden añadir agentes desmoldantes adicionales a la composición.

15 Los terminadores de cadena se usan para controlar el peso molecular. Ejemplos de terminadores de cadena incluyen compuestos de monoalcohol que tienen 8 o más átomos de carbono.

20 Los estabilizadores de luz evitan o reducen la degradación de un producto polimérico debido a la luz visible o ultravioleta. Ejemplos de estabilizadores de luz adecuados incluyen benzotriazol, tal como Tinuvin P, y estabilizadores de luz de amina impedida, tales como Tinuvin 770.

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos. A menos que se indique específicamente lo contrario, las partes y porcentajes se dan en peso.

25 **Ejemplo 1 y ejemplo comparativo 2**

Los PUT fabricados en este experimento se fabricaron todos usando el mismo procedimiento general. El procedimiento usado implicaba calentar una mezcla de intermedio de poliéster terminado en hidroxilo, prolongador de cadena y diisocianato por separado hasta aproximadamente 150 °C y mezclar luego los ingredientes. Las reacciones fueron exotérmicas y la temperatura aumentó en el intervalo de aproximadamente 200 °C a 250 °C en aproximadamente 1 a 5 minutos, tiempo durante el cual se llevó a cabo la polimerización según lo demuestra un aumento de la viscosidad. El intermedio terminado en hidroxilo usado en la fabricación de PUT en el ejemplo 1 fue poli(1,3-propilendipato)glicol y el intermedio terminado en hidroxilo usado en el ejemplo comparativo 2 fue poli(1,4-butilendipato)glicol. El prolongador de cadena usado en la fabricación de ambos polímeros fue 1,4-butanodiol y el diisocianato usado en la fabricación de ambos polímeros fue 4,4'-metilendis-(fenilisocianato).

El poliuretano termoplástico preparado tanto en el ejemplo 1 como en el ejemplo comparativo 2 se extruyó en hojas. Las hojas se envejecieron durante un período de aproximadamente 4 años. La hoja fabricada en el ejemplo 1 no contenía esencialmente fluorescencia. Sin embargo, La hoja fabricada en el ejemplo 2 mostraba fluorescencia intensa. De hecho, la fluorescencia se retiró de la hoja fabricada en el ejemplo comparativo 2 frotando la hoja con la punta de un dedo. En cualquier caso, este experimento muestra que la fluorescencia se eliminó esencialmente utilizando poli(1,3-propilendipato)glicol como el intermedio de poliéster terminado en hidroxilo.

45 **Ejemplos 3-5 y ejemplos comparativos 6-7**

Los PUT fabricados en este experimento se fabricaron todos usando el mismo procedimiento general. El procedimiento usado implicaba calentar una mezcla de intermedio de poliéster terminado en hidroxilo, prolongador de cadena y diisocianato por separado hasta aproximadamente 150 °C y mezclar luego los ingredientes. Las reacciones eran exotérmicas y la temperatura aumentó en el intervalo de aproximadamente 200 °C a 250 °C en aproximadamente 1 a 5 minutos, tiempo durante el cual se llevó a cabo la polimerización según lo demuestra un aumento de la viscosidad. El polioliol y el prolongador de cadena utilizados en la síntesis de estos PUT se identifican en la Tabla 1.

55

Tabla 1

Ejemplo	3	4	5	6	7
poliol	PDOA	PDOA	PDOA	BDOA	BDOA
Prolongador de cadena	BDO	BDO	PDO	BDO	BDO
Dureza Shore A (norma ASTM D2240)	79	85	86	75	85
Resistencia al desgarro en la rotura (PSI) <sup>1</sup>	6100	7600	7500	5500	7000

# ES 2 626 295 T5

(continuación)

Ejemplo	3	4	5	6	7
Alargamiento (norma ASTM D412)	510 %	540 %	555 %	680 %	550 %
Resistencia al desgarro en el pantalón (lb/in) <sup>2</sup>	105	135	165	100	130
Florescencia después de 1 mes	ninguna	ninguna	ninguna	media	suave
Florescencia después de 3 meses	ninguna	ninguna	ninguna	intensa	media
Florescencia después de 9 meses	ninguna	ninguna	ninguna	-	-
* Comparativo 1 ASTM D412 (1 PSI = 6,894 kPa) 2 ASTM D470 (1 lb/in = 0,175 N/mm) BDOA = poli(tetrametilenadipato)glicol PDOA = poli(trimetilenadipato)glicol BDO = 1,4-butanodiol PDO = 1,3-propanodiol					

Como se puede ver de la Tabla 1, las muestras de PUT preparadas con poli(trimetilenadipato)glicol no florecieron. Sin embargo, las muestras preparadas utilizando poli(tetrametilenadipato)glicol mostraron una fluorescencia de media a intensa después de ser envejecidas únicamente durante 3 meses.

5

## REIVINDICACIONES

1. Un poliuretano termoplástico que está comprendido del producto de la reacción de (1) un intermedio de un poliéster terminado en hidroxilo, (2) un poliisocianato y (3) un prolongador de cadena de glicol; en donde
- 5 (i) el intermedio de poliéster terminado en hidroxilo (1) se sintetiza a partir de 1,3-propilenglicol y ácido adípico, en donde el 1,3-propilenglicol representa al menos el 70 por ciento en peso del componente de glicol usado para sintetizar dicho intermedio de poliéster terminado en hidroxilo
- 10 (ii) el intermedio de poliéster terminado en hidroxilo (1) tiene un peso molecular promedio en número que está dentro del intervalo de 500 a 10000 Daltons;
- (iii) el prolongador de cadena de glicol (3) es 1,4-butanodiol; y
- en donde el poliuretano termoplástico incluye segmentos duros que son el producto de reacción del poliisocianato y el extensor de la cadena de glicol.
- 15 2. El poliuretano termoplástico especificado en la reivindicación 1, en donde el intermedio del poliéster terminado en hidroxilo es poli(1,3-propilendipato)glicol.
3. El poliuretano termoplástico especificado en la reivindicación 1, en donde el poliisocianato es un diisocianato seleccionado entre un diisocianato alifático y un diisocianato aromático.
- 20 4. El poliuretano termoplástico especificado en la reivindicación 3, en donde el diisocianato aromático se selecciona entre el grupo que consiste en 4,4'-metileno bis-(fenilisocianato), m-xileno diisocianato, diisocianato de 1,4-fenileno, 1,5-naftaleno diisocianato, difenilmetano-3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato y tolueno diisocianato y en donde el diisocianato alifático se selecciona entre el grupo que consiste en diisocianato de isoforona, diisocianato de 1,4-ciclohexilo, 1,10-decano diisocianato, dicitclohexilmetano-4,4'-diisocianato y 1,6-hexano diisocianato.
- 25 5. El poliuretano termoplástico especificado en la reivindicación 1, en donde el intermedio del poliéster terminado en hidroxilo es poli(1,3-propilendipato)glicol, en donde el prolongador de cadena de glicol es 1,4-butanodiol y en donde el poliisocianato es 4,4'-metileno bis-(fenilisocianato).
- 30 6. El poliuretano termoplástico especificado en la reivindicación 5, en donde el intermedio del poliéster terminado en hidroxilo tiene un peso molecular promedio en número que está dentro del intervalo de 1000 a 4000 Daltons.
- 35 7. El poliuretano termoplástico especificado en la reivindicación 6, en donde el poliuretano termoplástico tiene un peso molecular medio ponderado de al menos 100000 Daltons; y en donde los segmentos duros representan de un 10 por ciento en peso a un 40 por ciento en peso del total del peso del poliuretano termoplástico.
- 40 8. Un procedimiento para la fabricación de un artículo extruido que comprende (a) calentar una composición de poliuretano termoplástico como se especifica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 a una temperatura que está por encima del punto de fusión de la composición de poliuretano termoplástico; (b) extruir la composición de poliuretano termoplástico en la forma deseada del artículo extruido; y (c) enfriar la composición de poliuretano termoplástico a una temperatura que está por debajo del punto de fusión de la composición de poliuretano termoplástico para producir el artículo extruido.
- 45 9. Un procedimiento como se especifica en la reivindicación 8, en donde el artículo extruido es una película transparente o un tubo transparente.
- 50 10. Una película transparente o un tubo transparente que está comprendido del uretano termoplástico especificado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
11. Un zapato que tiene una parte superior y una suela, en donde la suela está comprendida del uretano termoplástico especificado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.