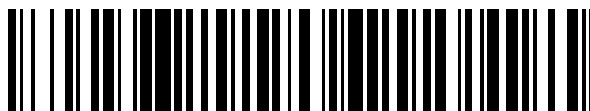


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 427 566**

51 Int. Cl.:

C08G 18/40 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2006 E 06815292 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013 EP 1937743**

54 Título: **Poliuretano termoplástico que contiene unidades estructurales de poliéster y poliéter dioles**

30 Prioridad:

30.09.2005 US 722853 P

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

31.10.2013

73 Titular/es:

**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.
(100.0%)**

**LEGAL DEPARTMENT 9911 BRECKSVILLE ROAD
CLEVELAND, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

**SONNENSCHNEIDER, MARK F.;
COX, J. MARK;
VAN DER WAL, HANNO R. y
WENDT, BENJAMIN L.**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 427 566 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 que contiene unidades estructurales de poliéster y poliéter dioles

5 Esta invención se refiere a poliuretanos termoplásticos (PUT) mejorados con combinaciones ventajosas de propiedades físicas y que preferentemente son elastoméricos, preferentemente son transparentes y contienen unidades estructurales formadas de una combinación de una cantidad de un poliéster diol y una cantidad de un poliéter diol que tienen un contenido de oxietileno definido.

10 Como es bien sabido en este ámbito tecnológico, los PUT se preparan haciendo reaccionar compuestos de diisocianato, dioles poliméricos y extensores de la cadena difuncionales. Como se utiliza en este documento, a menos que se limite exclusivamente de forma expresa o por el contexto a los productos uretano de dioles y extensores de la cadena sólo con restos reactivos hidroxilo, el término PUT también se refiere a las ureas de poliuretano termoplástico o "UPUT" algo menos preferidas preparadas haciendo reaccionar compuestos de diisocianato con una amina en lugar o además de los compuestos extensores de la cadena que contienen hidroxilo.

15 En la patente de Estados Unidos (USP) 4.124.572, se preparan elastómeros de PUT utilizando poliéster polioles y poliéter polioles que contienen del 25 al 60% en peso de poli(oxietileno) para mejorar las propiedades de tracción y la moldeabilidad por inyección. No obstante, no se desvela nada acerca de la mejora de la resistencia a la humedad y de las propiedades de transmisión óptica/de la luz de estos PUT y siempre es deseable mejorar la combinación de propiedades físicas y de transparencia óptica de los PUT que incluyen una absorción reducida de agua y resistencia a la humedad.

20 El documento de Estados Unidos 4.379.904 desvela elastómeros de poliuretano que son el producto de reacción de 4,4'-metilen-bis(fenil-isocianato), un diol polimérico y un extensor, y un polímero seleccionado entre polioxipropileno-polioxietileno glicoles que tienen un peso molecular de 3500 a 4500 y un contenido de óxido de etileno del 10 al 60% en peso, polioxipropileno-polioxietileno trioles que tienen un peso molecular de 3500 a 4500 y un contenido de óxido de etileno del 10 al 40% en peso y sus mezclas.

30 La presente invención proporciona un poliuretano termoplástico (PUT) mejorado que comprende: a) del 30 aproximadamente al 55% en peso aproximadamente en función del PUT total del segmento duro que comprende unidades estructurales de (i) diisocianato y (ii) extensores de la cadena; b) del 45 aproximadamente al 70% en peso aproximadamente en función del PUT total del segmento blando que comprende unidades estructurales de (i) poliéster diol que tiene un peso molecular entre 300 aproximadamente y 8000 aproximadamente en una cantidad entre el 20 aproximadamente y el 80% en peso en función del peso total del segmento blando de PUT y (ii) poli(oxipropileno)-poli(oxietileno) glicol poliéter diol que tiene un peso molecular entre 1500 aproximadamente y 2500 aproximadamente en una cantidad entre el 20 aproximadamente y el 80% en peso aproximadamente en función del peso total del segmento blando de PUT, donde el contenido de grupos oxietileno es inferior al 25% en peso del peso total del poliéter diol; donde el "índice" está entre 0,95 aproximadamente y 1,10 aproximadamente, y

40 preferentemente está entre 0,99 aproximadamente y 1,08 aproximadamente.

En uno de los aspectos preferidos de la presente invención, el segmento duro del PUT está entre el 35 aproximadamente y el 50% en peso aproximadamente en función del PUT total y en otro, comprende unidades estructurales de 4,4'-diisocianatodifenilmetano como diisocianato y 1,4-butanodiol como extensor de la cadena. En otras realizaciones preferidas alternativas e independientes, el segmento blando comprende entre el 30

45 aproximadamente y el 70% en peso de poliéster diol en función del peso total del segmento blando de PUT y el poliéster diol es un policaprolactona diol que tiene un peso molecular entre 1500 aproximadamente y 3000 aproximadamente. En otras realizaciones preferidas alternativas e independientes relacionadas con el poliéter diol, tiene un peso molecular entre 1500 aproximadamente y 2500 aproximadamente, tiene un contenido de grupos oxietileno entre el 5 aproximadamente y el 20% en peso aproximadamente; y/o es un poli(oxipropileno) glicol que ha reaccionado con óxido de etileno para proporcionar bloques de grupos de oxietileno "bloqueados" o "desactivados" en cada extremo del diol.

50 En PUT preferidos de acuerdo con la invención, la dureza Shore A está en el intervalo entre 60 aproximadamente y 98 aproximadamente y más preferentemente en el intervalo entre 70 aproximadamente y 90 aproximadamente. En otras realizaciones, la invención también consiste en artículos moldeados por inyección (incluyendo suelas de zapatos) o películas extrudidas.

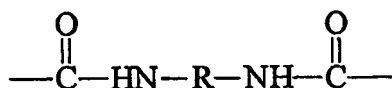
60 En los PUT mejorados de acuerdo con la presente invención, el componente poliéster diol proporciona combinaciones ventajosas de propiedades de resistencia a la temperatura y a la hidrólisis para ofrecer un polímero que tiene buenos tiempos de moldeo de piezas, menos absorción de agua en equilibrio y de este modo unas propiedades físicas más constantes que PUT por lo demás similares a base de mezclas de poliéster/poliéter diol que tienen más OE. Además, el uso de un poliéter diol con un contenido de óxido de etileno mínimo preferentemente proporciona PUT transparentes y mantiene las resistencias térmica, a la humedad y química, tiempos de moldeo

65 rápidos y propiedades de tracción similares a las obtenidas únicamente con los componentes diol más caros poli(tetrametileno glicol) (PT-MEG), polibutilenadipato, o policaprolactona.

Como se utiliza en este documento y en general en este ámbito tecnológico, cuando se indica que los PUT “comprenden” o “contienen” cantidades de los componentes reactivos o de sus unidades estructurales (por ejemplo, diisocianato, diol, y extensor de la cadena), esto se refiere a que el PUT contiene el producto de reacción o el remanente de ese reactivo en forma polimerizada.

Como es sabido por los expertos en la materia, los dos componentes principales de los PUT se denominan segmento duro y segmento blando. El “segmento duro” es la combinación de los componentes diisocianato y extensor de la cadena y el “segmento blando” corresponde al resto del PUT y, en la presente invención es el componente de mezcla diol. En los PUT de acuerdo con la presente invención, el segmento duro preferentemente constituye al menos el 30 por ciento en peso aproximadamente (% en peso) del polímero en función del peso total de los segmentos duro y blando, preferentemente de al menos el 35% en peso, y más preferentemente de al menos el 40% en peso. En los PUT de acuerdo con la presente invención, de manera deseable el segmento duro constituye hasta y que incluye el 55% en peso aproximadamente, preferentemente hasta y que incluye el 50% en peso aproximadamente.

Los diisocianatos adecuados para su utilización en la preparación del segmento duro de los PUT de acuerdo con esta invención son muy conocidos en la materia e incluyen diisocianatos aromáticos, alifáticos, y cicloalifáticos y sus combinaciones. Una unidad estructural derivada del diisocianato (—OCN—R—NCO—) está representada mediante la fórmula siguiente:



donde R es un grupo alquileo, cicloalquileo, o un grupo arileno. Los ejemplos representativos de estos diisocianatos pueden encontrarse en las Patentes de Estados Unidos N° 4.385.133, 4.522.975 y 5.167.899. Los diisocianatos preferidos incluyen 4,4'-diisocianato-difenilmetano, diisocianato de *p*-fenileno, 1,3-bis(isocianatometil)-ciclohexano, 1,4-diisocianato-ciclohexano, diisocianato de hexametileno, 1,5-diisocianato de 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'-diisocianato-difenilmetano.

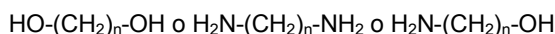
La cantidad de diisocianato a incorporar en total en el PUT y con respecto a la cantidad de los otros reactivos puede variar en un intervalo relativamente amplio, pero se determina para proporcionar (junto con el extensor de la cadena) el nivel general de dureza deseado. Los productos de acuerdo con esta invención se caracterizan por tener preferentemente una dureza Shore A en el intervalo de 60 a 98. En general, se prefiere que el PUT tenga una dureza Shore A no superior a 98 aproximadamente, preferentemente no superior a 95 aproximadamente y más preferentemente no superior a 90 aproximadamente. Preferentemente, la dureza Shore A es de al menos 60 aproximadamente, preferentemente de al menos 65 aproximadamente, y más preferentemente de al menos 70 aproximadamente.

Dependiendo del diisocianato, de los dioles y de los extensores de la cadena específicos de acuerdo con la presente invención, la cantidad de diisocianato incorporado al PUT se selecciona para que proporcione el “índice” deseado. Como es sabido por los expertos en la materia, el “índice” es la relación molar de las unidades funcionales isocianato a la suma de las unidades funcionales reactivas con el isocianato (normalmente poliéster diol más extensores de la cadena). Para los polímeros de acuerdo con la presente invención, esta relación es preferentemente de al menos 0,95 partes de unidades isocianato aproximadamente por parte de unidades reactivas con el isocianato (es decir, 0,95:1 aproximadamente o “0,95” aproximadamente), y más preferentemente de al menos 0,99 aproximadamente. Preferentemente, para los polímeros de acuerdo con la presente invención, esta relación es de hasta y que incluye 1,10:1 aproximadamente (“1,10”), más preferentemente hasta y que incluye 1,08 aproximadamente, más preferentemente hasta y que incluye 1,05 aproximadamente, lo más preferentemente hasta y que incluye 1,01 aproximadamente. Como es sabido por los expertos en este ámbito tecnológico, la cantidad de diisocianato a utilizar en la preparación de PUT se calcula conociendo el porcentaje deseado del segmento duro y blando, el índice del PUT y los pesos equivalentes del isocianato, dioles y extensor(es) de la cadena que se van a utilizar para preparar las composiciones de acuerdo con la presente invención.

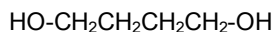
El otro componente principal del segmento duro de los PUT de la presente invención es de al menos un extensor de la cadena, extensores de la cadena del PUT que son muy conocidos en este ámbito tecnológico. Como es sabido, cuando el extensor de la cadena es un diol, el producto resultante es un PUT, que son los productos preferidos de acuerdo con la presente invención. Cuando el extensor de la cadena es una diamina o un aminoalcohol, el producto resultante técnicamente es un UPUT.

Los extensores de la cadena lineales preferidos en general son compuestos diol o compuestos amina o aminoalcohol difuncionales caracterizados por tener un peso molecular no superior a 400 Dalton. En este contexto, por “lineal” se quiere decir un compuesto extensor de la cadena que no es cíclico ni tiene ramificaciones de cadenas

alquílicas en un carbono terciario. Los extensores de la cadena preferidos están representados mediante la fórmula siguiente:



5 Un extensor de la cadena lineal preferido es 1,4-butanodiol ("butanodiol" o "BDO"). Un extensor de la cadena BDO está representado mediante la siguiente fórmula:



10 Otros extensores de la cadena lineales preferidos incluyen etilenglicol y dietilenglicol; etilenglicol y 1,3-propanodiol, 1,6-hexanodiol; 1,5-heptanodiol; o dietilenglicol o trietilenglicol y 1,3-propanodiol o una de sus combinaciones.

15 También se prefieren los extensores de la cadena cíclicos que generalmente son compuestos de diol, diamina o aminoalcohol caracterizados por tener un peso molecular no superior a 400 Dalton. En este contexto, por "cíclico" se entiende que la molécula tiene una estructura anular de 5 a 8 miembros con ramificaciones hidroxil-alquilo. Los extensores de la cadena cíclicos están representados por las siguientes fórmulas:



20 donde R y R' son cadenas alquílicas de uno a cinco carbonos y el anillo tiene de 5 a 8 miembros, preferentemente todos ellos carbonos y que incluyen aquellas unidades estructurales donde uno o ambos -OH terminales se puede sustituir por -NH₂. Los extensores de la cadena cíclicos adecuados incluyen 1,4-ciclohexanodimetanol ("CHDM"), y 1,4-dihidroxiciclohexano. Un extensor de la cadena cíclico preferido, el CHDM, está representado por la siguiente fórmula:



30 Los extensores de la cadena adecuados también incluyen extensores de la cadena aromáticos que generalmente son compuestos de diol, diamina o aminoalcohol caracterizados por tener un peso molecular no superior a 400 Dalton. En este contexto, por aromático se entiende que la molécula tiene una estructura anular insaturada de 5 a 8 miembros con ramificaciones hidroxil-alquilo. Los extensores de la cadena aromáticos están representados por las siguientes fórmulas:



35 donde R y R' son cadenas alquílicas de uno a cinco carbonos y el anillo tiene de 5 a 8 miembros, preferentemente todos ellos carbonos y que incluyen aquellas unidades estructurales donde uno o ambos -OH terminales se puede sustituir por -NH₂. Los extensores de la cadena aromáticos adecuados incluyen hidroquinona bis 2-hidroxietiléter (HQEE) y etoxilatos de tipo bisfenol, como el di-hidroxietiléter de bisfenol A.

40 El extensor(es) de la cadena se incorpora en el PUT en cantidades determinadas mediante la selección de los componentes reactivos definidos, las cantidades deseadas de los segmentos duro y blando y el índice suficiente para proporcionar unas buenas propiedades mecánicas, tales como el módulo y la resistencia a la rotura. El componente extensor de la cadena en ocasiones puede contener una pequeña cantidad (preferentemente inferior al 10% molar aproximadamente, más preferentemente inferior al 5% molar aproximadamente) de un reactivo funcional superior, tal como un triol, en forma de impureza o con el fin de modificar las propiedades tales como la modificación del flujo o de la procesabilidad. No obstante, para los PUT preferidos de acuerdo con la presente invención, en el extensor(es) de la cadena no se añaden o no están contenidos extensores de la cadena funcionales superiores.

50 El segmento blando de los PUT de acuerdo con la presente invención es una mezcla de unidades estructurales a base de poliéster diol y poliéter diol(es) que tienen un contenido bajo de oxietileno definido. El poliéster diol se utiliza en la preparación (y está contenido en) el segmento blando de PUT preferidos de acuerdo con la presente invención en cantidades de al menos el 20% en peso aproximadamente en función de los dioles totales del segmento blando (20% en peso), preferentemente de al menos el 30% en peso aproximadamente, preferentemente de al menos el 40% en peso aproximadamente, preferentemente de al menos el 45% en peso aproximadamente del poliéster diol en función de los reactivos diol totales utilizados en la preparación del segmento blando. Dichos segmentos blandos de los PUT preferidos en general se preparan utilizando, y por tanto contienen, un poliéster diol en cantidades de hasta y que incluyen el 80% en peso aproximadamente, preferentemente hasta y que incluyen el 70% en peso aproximadamente, más preferentemente hasta y que incluyen el 60% en peso aproximadamente y lo más preferentemente hasta y que incluyen el 55% en peso aproximadamente de poliéster diol en función de la cantidad total de reactivos del segmento blando.

65 De la misma manera, el poliéter diol se utiliza en la preparación, y está contenido en, el segmento blando de los PUT preferidos en cantidades de al menos el 20% en peso aproximadamente en función de los dioles totales del segmento blando (20% en peso), preferentemente de al menos el 30% en peso aproximadamente, más

preferentemente de al menos el 40% en peso aproximadamente, y lo más preferentemente de al menos el 45% en peso aproximadamente del poliéter diol. Dichos PUT preferidos tienen un segmento blando preparado a partir de y que contiene un poliéter diol en cantidades de hasta y que incluyen el 80% en peso aproximadamente, preferentemente hasta y que incluyen el 70% en peso aproximadamente, más preferentemente hasta y que incluyen el 60% en peso aproximadamente y lo más preferentemente hasta y que incluyen el 55% en peso aproximadamente de poliéter diol.

Los poliéster dioles utilizados en la preparación de poliuretanos termoplásticos son muy conocidos en la materia y no requieren una descripción detallada en este documento. Los poliéster dioles adecuados incluyen los grupos de dioles denominados poliéster dioles alifáticos, policaprolactona dioles y poliéster dioles aromáticos. Los poliéster dioles adecuados para su utilización en los PUT de la presente invención están disponibles en el mercado y también se pueden preparar para combinaciones específicas de costes y propiedades mediante técnicas conocidas.

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

Los poliéster dioles adecuados incluyen aquellos que se pueden obtener haciendo reaccionar dioles tales 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, tioglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, neopentilglicol, 1,2-dimetil-1,2-ciclopentanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,2-dimetil-1,2-ciclohexanodiol, glicerol, trimetilol propano, trimetilol etano, 1,2,4-butanotriol, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, anhidronaheptitol, 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 tetraclorofáltico y ácido cloréndico; también se pueden utilizar los anhídridos de ácido, ésteres de alquilo y haluros de ácido de estos ácidos.

Los poliéster dioles adecuados normalmente tienen un peso molecular de al menos 300 aproximadamente, preferentemente de al menos 500 aproximadamente, más preferentemente de al menos 1000 aproximadamente y más preferentemente de al menos 1500 aproximadamente y lo más preferentemente de al menos 1800 Dalton aproximadamente, y preferentemente no superior a 8000, más preferentemente no superior a 5000, más preferentemente no superior a 3000 y lo más preferentemente no superior a 2500 Dalton y lo más preferentemente tienen un peso molecular de 2000 aproximadamente.

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



donde cada n es independientemente de 3 aproximadamente a 90 aproximadamente, R₁ es un tipo de radical alquilo, arilo o (poli-)éter, con un peso molecular inferior a 1000 Da.

El peso molecular de la PCL preferentemente es de al menos 500, más preferentemente de al menos 1000, y más preferentemente de al menos 1500 y lo más preferentemente de al menos 1800 Dalton aproximadamente, y preferentemente no superior a 8000, más preferentemente no superior a 5000, más preferentemente no superior a 3000 y lo más preferentemente no superior a 2500 Dalton. Estos PCL dioles en general son muy conocidos en la industria y los PCL disponibles en el mercado incluyen la marca comercial "Tone" de policaprolactona dioles disponibles en el mercado en The Dow Chemical Company.

Los poliéster dioles de tipo adipato conocidos también son adecuados para su utilización en la preparación de los PUT de acuerdo con la presente invención. Los adipato dioles preferidos están representados mediante la siguiente fórmula general:



donde n es de 2 aproximadamente a 40 aproximadamente, y R₂ representa la(s) unidad(es) estructural(es) de uno o más diol(es) (incluyendo mezclas de dos o más) tales como 1,4-butanodiol utilizadas para preparar el diol.

El peso molecular del adipato diol es preferentemente de al menos 300, más preferentemente de al menos 600, más preferentemente de al menos 1000 Dalton, más preferentemente de al menos 1500 aproximadamente y lo más preferentemente de al menos 1800 aproximadamente, y preferentemente no superior a 8000, más preferentemente no superior a 5000, y lo más preferentemente no superior a 3000 Dalton. Los ejemplos de adipato dioles disponibles en el mercado incluyen las calidades de la marca Fomrez de adipato diol producido por Crompton tal como Fomrez 44-56 o Fomrez 44-57.

Los poliéter dioles preferidos para su utilización en la preparación de los PUT de acuerdo con la presente invención son los poli(oxipropileno)-poli(oxietileno) glicoles que también se denominan dioles de óxido de propileno/óxido de etileno o dioles de "OE-OP". Estos poliéter dioles son muy conocidos para la preparación de poliuretanos y en el mercado se encuentran disponibles muchos tipos adecuados de estos poliéter dioles.

Los poli(oxipropileno)-poli(oxietileno) glicoles adecuados para su utilización en las composiciones de acuerdo con la presente invención pueden ser: (1) un diol "bloqueado" o "desactivado en los extremos" en el que además se hace reaccionar un poli(oxipropileno) glicol con óxido de etileno dando lugar a bloques de grupos oxietileno en cada extremo del diol o (2) un poli(oxipropileno)-poli(oxietileno) glicol más aleatorio en el que los reactivos óxido de propileno y óxido de etileno se introducen juntos o en partes alternadas. La preparación de los dos tipos de dioles se describe en "Poliurethanes: Chemistry and Technology," Parte 1. Chemistry, de J. H. Saunders y K. C. Frisch, Interscience, Nueva York, 1962, pp. 36-37. La técnica de desactivación de los extremos se describe con detalle en "Advances in Urethane Science and Technology" de K. C. Frisch y S. L. Reegan, Technomic Publishing Company, Westport, Conn. 1973, pp. 188-193. El peso molecular del poliéter diol es de al menos 1500 aproximadamente y lo más preferentemente de al menos 1800 Dalton aproximadamente, y no superior a 2500 Dalton aproximadamente.

Se ha encontrado que para equilibrar las propiedades y en particular para reducir la absorción de humedad del PUT, es importante que el contenido de grupos oxietileno del poliéter diol sea inferior al 25% en peso aproximadamente del peso total del poliéter diol (< 25% en peso) y preferentemente que sea inferior o igual al 20% en peso aproximadamente, prefiriéndose niveles inferiores para los dioles de menor peso molecular. Para un diol con un peso molecular de 2000, el contenido preferido de grupos oxietileno es de al menos el 5% en peso aproximadamente, preferentemente de al menos el 10% en peso aproximadamente, y más preferentemente de al menos el 12% en peso aproximadamente.

Como es sabido por aquellos con conocimientos prácticos en materia de PUT, los dioles utilizados como componente del segmento blando en ocasiones pueden contener pequeñas cantidades (preferentemente menos del 10% molar aproximadamente, más preferentemente menos del 5% molar aproximadamente) de un poliol funcional superior, tal como un triol, en forma de impureza o con el fin de modificar las propiedades tales como la modificación del flujo o de la procesabilidad. No obstante, para los PUT preferidos de acuerdo con la presente invención, en el segmento blando no se añaden o no están contenidos polioles funcionales superiores.

Según se desee, se puede o se puede no utilizar un catalizador. Algunos ejemplos de catalizadores útiles son N-metil-morfolina, N-etil-morfolina, trietilamina, trietilendiamina (Dabco), N,N'-bis(2-hidroxiopropil)-2-metil-piperacina, dimetiletanolamina, aminoalcoholes terciarios, ésteraminas terciarias, octoato estannoso, dilaurato de dibutilestano y similares.

Como también es sabido por los profesionales de este sector, en la preparación de los productos de PUT de acuerdo con la presente invención se pueden emplear pequeñas cantidades de terminador(es) de la cadena o agente(s) de detención de la cadena. Los agentes de detención de la cadena preferidos incluyen alcoholes monohídricos, incluidos pero no limitados a alcohol estearílico y butil carbitol (2-(2-butoxi)etanol). Estos se utilizan en concentraciones muy bajas de entre 0,0005 aproximadamente y 0,05 equivalentes aproximadamente por equivalente de diisocianato. Véase también las enseñanzas acerca de la terminación de la cadena de las patentes de Estados Unidos N° 3.761.439 y 4.098.772, que se incorporan en este documento como referencia.

Los PUT se pueden fabricar mediante procesos utilizados habitualmente para la preparación de estos polímeros. El producto de PUT se puede preparar mediante extrusión reactiva y otros métodos conocidos de forma general por los expertos en la materia. El PUT preferido se prepara con materiales de partida en cantidades como las indicadas anteriormente y eficaces para producir un PUT extrudible o moldeable por inyección preferentemente elastomérico y que preferentemente tiene una T_g inferior a 25 °C aproximadamente, preferentemente inferior a 10 °C aproximadamente, y más preferentemente inferior a 0 °C aproximadamente. Como se utiliza en este documento, la T_g se mide con un Sistema de Expansión Reométrico Avanzado (*Advanced Rheometric Expansion System*, "ARES") a través de un ensayo de pasos dinámicos de temperaturas (DTS). El DTS se debe realizar en una placa con geometría paralela entre -50 °C y 180 °C con unos pasos de temperatura de 5 °C y un tiempo de inmersión de 30 segundos. En este ensayo se debe determinar una deformación aceptable para materiales individuales dentro de la región lineal para la tensión y deformación mediante un ensayo de barrido de la deformación y la frecuencia debe ser de 1,0 rad/s aproximadamente.

El PUT de la presente invención es útil, por ejemplo, en piezas exteriores de calzado y otras aplicaciones donde son importantes el módulo, la resistencia a la abrasión, la dureza y la retención de propiedades en condiciones húmedas o mojadas tales como un recubrimiento, una película, o un sellante, así como en una variedad de artículos que incluyen artículos fundidos, artículos moldeados por inyección y artículos extrudidos, tales como películas o láminas para estampado, corte, moldeo y/o termoformado en artículos tales como suelas de zapatos y otras aplicaciones para calzado, revestimiento de mangueras, tubos, ruedas giratorias, y como capa de barrera para batas de hospital.

Las siguientes composiciones experimentales son únicamente para fines ilustrativos y no están destinadas a limitar

el alcance de esta invención. Todos los porcentajes son porcentajes en peso a menos que se indique lo contrario.

Salvo que se indique expresamente otra cosa, en los siguientes Experimentos, los siguientes materiales enumerados de a(i) a c, a continuación, fueron los materiales utilizados para preparar las composiciones experimentales de acuerdo con los procedimientos descritos a continuación y resumidos en las siguientes Tablas:

a(i) MDI - 4,4'-diisocianato-difenilmetano, obtenido como ISONATE 125M MDI (una marca comercial de The Dow Chemical Company).

a(ii) Extensor de la cadena - butanodiol ("BDO") - 1,4-butanodiol obtenido en BASF Corporation.

b.1) Poliéster diol - policaprolactona diol ("PCL") preparado mediante la reacción de condensación de ϵ -caprolactona y que tiene un peso molecular de 2000.

b.2) Poliéter diol - óxido de polipropileno-b-óxido de polietileno poliéter diol de un peso molecular 2000 ("bloqueado" o "desactivado" con OE al 12%).

c) Catalizador - octoato estañoso obtenido como Dabco T-9 de Air Products & Chemical, Inc.

Experimentos 1 a 3

El MDI se mantuvo en un congelador hasta su uso (para reducir al mínimo la formación de dímeros) y se dejó que alcanzara la temperatura ambiente en condiciones secas. Todos los demás materiales se secaron antes de su uso en un horno de vacío calentado. Las síntesis de laboratorio se realizaron en un mezclador dispersivo Haake (recipiente de mezcla de 70 cm³) con la viscosidad de los principios que reaccionan medida con un dispositivo calibrado de medición del esfuerzo de torsión. La estequiometría se siguió estrictamente con un exceso equivalente al 5% de MDI. Se añadió MDI a un mezclador calentado a 110 °C y el MDI se dejó fundir. El diol o la mezcla de dioles a continuación se añadió lentamente al MDI con agitación (~40 rpm) junto con una pequeña cantidad de catalizador. Después el mezclador se calentó en atmósfera de nitrógeno a 150 °C y se dejó mezclar mientras se completaba la reacción prepolimérica entre el MDI y el diol. Al final de este período no se midió ningún aumento del esfuerzo de torsión, lo que indica que no se había producido la extensión de la cadena del polímero de uretano en un grado significativo. El polímero se terminó por adición lenta del extensor de la cadena BDO al pre-polímero mezclando continuamente. En ese punto el esfuerzo de torsión medido en el mezclador aumenta rápidamente a medida que se incrementa rápidamente la viscosidad del polímero en formación. A continuación la muestra se calienta con una mezcla rápida (~120 rpm) hasta que el esfuerzo de torsión medido desciende próximo a cero, lo que indica la distribución al azar de la longitud del segmento duro, por lo general entre 180 y 210 °C. Después de esto, el material se dejó enfriar en condiciones de mezcla moderadas hasta que el esfuerzo de torsión medido en el mezclador se incrementó significativamente, en general, a al menos 6 N·m aproximadamente, lo que indica que el PUT ha experimentado una recombinación y una reconstrucción del peso molecular muy sustanciales.

El polímero resultante posteriormente se cortó en piezas pequeñas, se secó, se moldeó por compresión, y a continuación se dejó en reposo a temperatura ambiente durante al menos 48 horas. La Tabla siguiente resume las composiciones de los polímeros experimentales y los resultados de su evaluación. Se realizaron los ensayos de tracción de estas muestras y de las otras composiciones experimentales para el módulo, la tensión a la rotura, el módulo del segmento, la tenacidad y la elongación a la rotura en una máquina de ensayo de la tracción Instron y se analizó usando la Serie 9 o el *software* Merlin suministrado por el fabricante. El ensayo para la dureza Shore se realizó en un durómetro. La T_g, cuando se mide, se mide con un sistema de expansión reométrico avanzado ("ARES") a través de un ensayo de pasos dinámicos de temperaturas (DTS) realizado en una placa con geometría paralela entre -50 °C y 180 °C con unos pasos de temperatura de 5 °C y un tiempo de inmersión de 30 segundos. En este ensayo se determina una deformación aceptable para materiales individuales dentro de la región lineal para la tensión y deformación mediante un ensayo de barrido de la deformación y la frecuencia fue de 1,0 rad/s aproximadamente.

En esta y las siguientes Tablas y Experimentos, las cantidades de los componentes reactivos mostradas son los porcentajes de reactivos indicados utilizados para preparar el material y que en general producen la misma cantidad proporcional del reactivo o unidad estructural a incorporar en el polímero.

Composición N°	1	2	3
Segmento duro, % en peso	35	40	45
Segmento blando, % en peso	65	60	55
Poliéster diol, % en peso (en base al segmento blando total)	50%	50%	50%
PM	2000	2000	2000
Poliéter diol, % en peso (en base al segmento blando total)	50%	50%	50%
PM	2000	2000	2000
% de OE	bloqueado, al 12%	bloqueado, al 12%	12%

ES 2 427 566 T3

Índice	1,05:1	1,05:1	1,05:1
Módulo (psi)	432	535	785
% de elongación hasta rotura	1600	1720	1400
Tenacidad (psi)	33.800	41.300	38.200
Dureza Shore A	86	90	95
T _g			-25 °C

Composiciones 4-9

Las siguientes composiciones se prepararon mediante el procedimiento utilizado para las composiciones experimentales 1-3 anteriores. En estas composiciones se modifican las proporciones relativas de dos componentes diol.

5

Composición N°	4*	5*	6	7	8	9*
Segmento duro, % en peso	40	40	40	40	40	40
Segmento blando, % en peso	60	60	60	60	60	60
Poliéster diol, % en peso	0	15	30	40	50	100
PM	2000	2000	2000	2000	2000	2000
Poliéter diol, % en peso	100%	85%	70%	60	50	0
PM	2000	2000	2000	2000	2000	2000
% de OE	bloqueado, al 12%		bloqueado, al 12%		bloqueado, al 12%	
Índice	1,05:1	1,05:1	1,05:1	1,05:1	1,05:1	1,05:1
Módulo (psi)	880	930	1800	1830	2420	900
Tensión hasta rotura (psi)	215	350	930	1860	3300	3500
Tenacidad (psi)	100	825	2700	8350	12000	12000
T _g			-30 °C	-29 °C		

* Composición Comparativa - no es un ejemplo de la presente invención.

Composiciones 10-13

- 10 Las siguientes composiciones experimentales se prepararon de la misma manera general que las composiciones experimentales anteriores excepto que se modifica la cantidad MDI/BDO del segmento duro y el poliéter diol es un diol de óxido de polipropileno bloqueado con OE al 20% que tiene un peso molecular de 1000. Estas composiciones experimentales muestran que se pueden producir muy buenos elastómeros usando un poliéter diol que es un diol de óxido de polipropileno bloqueado con oxietileno al 20%.

15

Composición N°	10	11	12	13
Segmento duro, % en peso	35	40	45	50
Segmento blando, % en peso	65	60	55	50
Poliéster diol, % en peso	50	50	50	50
PM	2000	2000	2000	2000
Poliéter diol, % en peso	50	50	50	50
PM	1000	1000	1000	1000
% de OE	bloqueado, al 20%		bloqueado, al 20%	
Índice	1,05:1	1,05:1	1,05:1	1,05:1
Elongación hasta rotura (%)	1080	1230	565	600
Tensión hasta rotura (psi)	500	1400	1300	2700
Tenacidad (psi)	3300	9500	5000	10700
Dureza Shore A	61	71	84	90

Experimentos de absorción de agua

- 20 Los experimentos siguientes comparan la absorción de agua de un elastómero de PUT de acuerdo con la invención con la absorción de un PUT por lo demás comparable, excepto porque se prepara con un poliéter diol de un mayor contenido de OE. La composición 1 anterior (35% de segmento duro, mezcla 50/50 de poliéter/poliéster) se compara con un material experimental (Composición N° 14) de aproximadamente el mismo valor de dureza Shore A, pero preparada con un poliéter diol OE-OP (2000 de molecular peso y bloqueada con OE al 40%). El método experimental utilizado fue el ASTM D 570-98, un método de ensayo convencional para la evaluación de la absorción
- 25 de agua por parte de plásticos durante la inmersión prolongada en agua desionizada a 25 °C. La muestra de plástico a someter a ensayo se sumergió en agua desionizada a 25 °C hasta alcanzar el equilibrio y el peso no varía al aumentar adicionalmente el período de inmersión. Se midió la ganancia en peso de agua de los materiales y se muestra en la Tabla a continuación. Como se muestra, la composición de acuerdo con la invención tenía menos absorción de agua y un menor contenido de agua en equilibrio que el PUT comparativo preparado con el poliéter diol
- 30 bloqueado con un mayor contenido de OE. Esto produce una mejora de las propiedades en condiciones de alta humedad o en condiciones de mojado que puede ser muy importante para la mayoría de las aplicaciones de los productos de PUT.

ES 2 427 566 T3

	Composición 1 (OP diol bloqueado con OE al 12%)		Composición Comparativa 14* (OP diol bloqueado con OE al 40%)	
Horas	Peso (gramos)	% de ganancia	Peso (gramos)	% de ganancia
0	15,828		13,446	
24	16,089	1,6	15,710	16,8
96	16,103	1,7	16,453	22,3

* Composición Comparativa - no es un ejemplo de la presente invención.

- 5 Las propiedades de tracción de estos materiales se sometieron a ensayo después de la inmersión y los resultados se muestran en la Tabla siguiente. En la Tabla se considera que está "seco" después de que el plástico se haya mantenido en las condiciones de acondicionamiento ASTM y "saturado" se refiere a las condiciones después de que el plástico se haya sumergido en el agua desionizada a 25 °C y no se produzca ningún cambio en la ganancia de peso al incrementar el tiempo de inmersión. Los datos muestran que el material de acuerdo con la presente invención retiene sus propiedades físicas mucho mejor que el material comparativo.

	Composición 1				Composición Comparativa 14*			
	Elongación hasta rotura (%)	Tenacidad (psi)	Tensión hasta rotura (psi)	Shore A	Elongación hasta rotura (%)	Tenacidad (psi)	Tensión hasta rotura (psi)	Shore A
Seco	2550	77400	7000	84	1940	49,300	5300	85
Saturado	2520	56200	4800	82	1750	24200	2500	67
% de retención de la propiedad	99	73	69	97,5	90	53	47	79

- 10 * Composición Comparativa - no es un ejemplo de la presente invención.

Composiciones experimentales 15-16

- 15 Estas composiciones experimentales comparan las propiedades de un elastómero de la presente invención con un elastómero comparativo preparado con un diol bloqueado con cantidades superiores de OE. Los polímeros se preparan generalmente de acuerdo con el proceso que se muestra para las composiciones 1-3 anteriores para obtener las composiciones que se muestran como 15 y 16 en la Tabla siguiente. Como se puede observar, 15 es un material MDI-BDO al 50% del segmento duro preparado con una mezcla 50/50 (en peso) de óxido de polipropileno bloqueado con OE al 20% que tiene un peso molecular de 1000 y policaprolactona con un peso molecular de 2000.
- 20 La composición experimental 16 es un material del segmento duro similar preparado con una mezcla 50/50 (en peso) de óxido de polipropileno bloqueado con OE al 40% que tiene un peso molecular de 1000 y policaprolactona con un peso molecular de 2000. Estos datos muestran que los elastómeros de la presente invención tienen propiedades de tracción superiores al material comparativo, en particular en términos de su módulo o sus propiedades de rigidez.

25

Composición N°	15	16*
Segmento duro, % en peso	50	50
Segmento blando, % en peso	50	50
Poliéster diol, % en peso	50	50
PM	2000	2000
Poliéter diol, % en peso	50	50
PM	1000	1000
% de OE	bloqueado, al 20%	bloqueado, al 40%
Índice	1,05:1	1,05:1
Elongación hasta rotura (%)	710	825
Módulo del segmento (psi @100%)	328	287
Módulo (psi)	4560	2547
Dureza Shore A	93	94

Los datos mostrados más arriba demuestran el efecto sorprendentemente optimizado de la combinación de poliéster y poliéter dioles.

REIVINDICACIONES

1. Un poliuretano termoplástico (PUT) mejorado que comprende:
 - 5 a) del 30 al 55% en peso en función del PUT total del segmento duro que comprende unidades estructurales de (i) diisocianato y (ii) extensores de la cadena;
 - b) del 45 al 70% en peso en función del PUT total del segmento blando que comprende unidades estructurales de:
 - 10 (i) poliéster diol que tiene un peso molecular entre 300 y 8000 en una cantidad entre el 20 y el 80% en peso en función del peso total del segmento blando de PUT y
 - (ii) poli(oxipropileno)-poli(oxietileno) glicol poliéter diol que tiene un peso molecular entre 1500 y 2500 en una cantidad entre el 20 y el 80% en peso en función del peso total del segmento blando de PUT, donde el contenido de grupos oxietileno es inferior al 25% en peso del peso total del poliéter diol;
 - 15 donde la relación molar de las unidades funcionales isocianato a la suma de las unidades funcionales reactivas con el isocianato está entre 0,95 y 1,10.
2. Un poliuretano termoplástico (PUT) mejorado de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende un segmento blando que comprende unidades estructurales de:
 - 20 (i) del 30 al 70% en peso de poliéster diol en función del peso total del segmento blando de PUT y
 - (ii) del 30 al 70% en peso de poli(oxipropileno)-poli(oxietileno) glicol poliéter diol en función del peso total del segmento blando de PUT.
3. Un poliuretano termoplástico (PUT) mejorado de acuerdo con la reivindicación 2, donde el poliéster diol es un policaprolactona diol que tiene un peso molecular entre 1500 y 3000.
4. Un poliuretano termoplástico (PUT) mejorado de acuerdo con la reivindicación 2, donde el contenido de grupos oxietileno en el poliéter diol está entre el 5 y el 20% en peso del peso total del poliéter diol.
- 30 5. Un poliuretano termoplástico (PUT) mejorado de acuerdo con la reivindicación 2, que comprende entre el 35 y el 50% en peso de segmento duro en función del PUT total.
6. Un poliuretano termoplástico (PUT) mejorado de acuerdo con la reivindicación 6, que comprende unidades estructurales de 4,4'-diisocianatodifenilmetano como diisocianato y 1,4-butanodiol como extensor de la cadena.
- 35 7. Un poliuretano termoplástico (PUT) mejorado de acuerdo con la reivindicación 1, donde el poli(oxipropileno)-poli(oxietileno) glicol poliéter diol es un poli(oxipropileno) glicol que ha reaccionado con óxido de etileno para proporcionar bloques de grupos de oxietileno "bloqueados" o "desactivados" en cada extremo del diol.
- 40 8. Un poliuretano termoplástico (PUT) mejorado de acuerdo con la reivindicación 1, donde la relación molar de las unidades funcionales isocianato a la suma de las unidades funcionales reactivas con el isocianato está entre 0,99 y 1,08.
9. Un poliuretano termoplástico (PUT) mejorado de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene una dureza Shore A en el intervalo entre 60 y 98.
- 45 10. Un poliuretano termoplástico (PUT) mejorado de acuerdo con la reivindicación 9, que tiene una dureza Shore A en el intervalo entre 70 y 90.