

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 467 369**

51 Int. Cl.:

B29K 221/00 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
B29C 45/00 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2007 E 07853220 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014 EP 2129700**

54 Título: **Poliuretano termoplástico de baja turbidez utilizando una mezcla de prolongadores de cadena que incluye 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol**

30 Prioridad:

29.03.2007 US 920642 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.06.2014

73 Titular/es:

**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.
(100.0%)
9911 BRECKSVILLE ROAD
CLEVELAND, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

**COX, JOHN MARK;
LERMA, FRANCISCO JR. y
SONNENSCHNEIN, MARK F.**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 467 369 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Poliuretano termoplástico de baja turbidez utilizando una mezcla de prolongadores de cadena que incluye 1,3- y 1,4-ciclohexanodimetanol

5 Esta invención se relaciona con poliuretanos termoplásticos.

10 Los elastómeros de poliuretanos termoplásticos ("PUT") son utilizados en una variedad de aplicaciones, tales como engranajes, cojinetes, juntas para maquinaria de precisión, partes para instrumentos electrónicos, suelas, cámaras y partes superiores para calzado deportivo y botas de esquiar, partes de automóviles, sellos, juntas y embalajes para sistemas de fluidos hidráulicos, así como otras aplicaciones. Los elastómeros de PUT son típicamente el producto de reacción de uno o más compuestos de diisocianato, uno o más dioles de alto peso equivalente y uno o más prolongadores de cadena.

15 Es a veces deseable que el elastómero de PUT exhiba buena claridad óptica, por razones funcionales o estéticas o ambas. Un ejemplo de esto son las aplicaciones de calzado deportivo, en las que a veces se desea que las partes superiores, las cámaras de aire o de gel y los elementos de las suelas (tales como tacos, por ejemplo) sean transparentes por razones de aspecto. Además de ser transparente, el elastómero de PUT debe satisfacer otros criterios de rendimiento para la aplicación particular. En aplicaciones de calzado deportivo, la resistencia a la abrasión y la permeabilidad a la humedad son atributos importantes. El elastómero de PUT debe también exhibir una dureza que sea adecuada para la aplicación a la que va destinado.

20 Se ha propuesto una amplia variedad de polioles, prolongadores de cadena y poliisocianatos para uso en aplicaciones de elastómeros de PUT. Véanse, v.g., las Patentes EE.UU. N° 3.214.411, 4.371.684, 4.980.445, 5.013.811, 5.648.447, 6.521.164 y 7.045.650, entre otras muchas. En algunos casos, se ha propuesto utilizar mezclas de polioles y/o prolongadores de cadena para preparar elastómeros de PUT. Por ejemplo, las Patentes EE.UU. N° 4.371.684 y 6.521.164 describen cada una el uso de mezclas de prolongadores de cadena particulares en la fabricación de elastómeros de PUT.

30 Muchas formulaciones de elastómeros de PUT de blandas a moderadamente duras (de una dureza con durómetro Shore A de 60 a una dureza con durómetro Shore D de aproximadamente 75) comercialmente utilizadas se basan en 1,4-butanodiol como prolongador de cadena. Los sistemas basados en 1,4-butanodiol proporcionan con frecuencia un buen equilibrio de propiedades a un coste razonable, en comparación con sistemas que se basan en otros prolongadores de cadena. Un problema de algunos sistemas basados en 1,4-butanodiol es que tienden a exhibir una cantidad significativa de turbidez, o pérdida de claridad óptica. El problema de la turbidez es particularmente grave en las partes más gruesas. A medida que la parte se hace más gruesa, la pérdida de claridad óptica es con frecuencia mayor de lo que se esperaría debido al mero aumento en el grosor de la parte. Sería deseable disponer de un elastómero de PUT que fuera económico, que tuviera buenas propiedades mecánicas y que exhibiera una buena claridad óptica. La dureza del elastómero de PUT es adecuadamente de entre una dureza con durómetro Shore A de 60 y una dureza con durómetro Shore D de 75.

45 Esta invención es un elastómero de poliuretano termoplástico (PUT) que es un polímero de (1) al menos un compuesto difuncional de alto peso equivalente, (2) una mezcla de prolongadores de cadena y (3) al menos un diisocianato, donde la mezcla de prolongadores de cadena incluye al menos un 60% molar de un diol o diamina acíclica que tiene un peso molecular de hasta 400 y al menos un 8% molar de una mezcla de isómeros de ciclohexanodimetanol (CHDM), incluyendo la mezcla de isómeros de ciclohexanodimetanol al menos un 20 por ciento en peso de cada de 1,3-ciclohexanodimetanol y 1,4-ciclohexanodimetanol.

50 Tal como se utiliza aquí, el término "poliuretano termoplástico" o "PUT" pretende ser una forma abreviada para incluir materiales que tienen grupos uretano (como los formados en la reacción de compuestos que contienen hidroxilo con compuestos que contienen isocianato), así como materiales que tienen grupos tanto uretano como urea (como los formados en la reacción de compuestos que contienen isocianato tanto con compuestos que contienen hidroxilo como con compuestos que contienen grupos amino primarios o secundarios).

55 En otra realización, la invención es un elastómero de PUT que es un polímero de (1) al menos un poli(caprolactona)diol de alto peso equivalente o una mezcla del mismo con uno o más de otros dioles de alto peso equivalente, (2) una mezcla de prolongadores de cadena que incluye al menos un 60% molar de 1,4-butanodiol y al menos un 8% molar de una mezcla de isómeros de ciclohexanodimetanol y (3) al menos un diisocianato, donde la mezcla de isómeros de ciclohexanodimetanol incluye al menos un 40 por ciento en peso de cada de 1,3-ciclohexanodimetanol y 1,4-ciclohexanodimetanol.

60 Los elastómeros de PUT de la invención tienen frecuentemente una mejor claridad óptica, particularmente cuando se moldean en partes más gruesas, que elastómeros de PUT similares que utilizan sólo 1,4-butanodiol como

prolongador de cadena.

La mezcla de prolongadores de cadena usada en la presente invención es una mezcla que contiene al menos dos componentes. El primer componente es un diol o diamina acíclica, que tiene un peso molecular de hasta 400 y preferiblemente de hasta 250. Se prefieren los prolongadores de cadena de diol. El prolongador de cadena de diol o diamina acíclica constituye al menos un 60 por ciento molar de la mezcla de prolongadores de cadena. En realizaciones preferidas, el prolongador de cadena de diol o diamina acíclica constituye al menos un 80 por ciento molar de la mezcla de prolongadores de cadena, y puede constituir hasta un 92% molar de la mezcla de prolongadores de cadena. Se puede usar una mezcla de dioles y diaminas acíclicas como primer componente de la mezcla de prolongadores de cadena.

Como ejemplos de prolongadores de cadena a base de dioles acíclicos, se incluyen, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y 1,5-heptanodiol. Como ejemplos de prolongadores de cadena a base de diaminas acíclicas, se incluyen etilendiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina y 1,6-hexanodiamina. El 1,4-butanodiol es el más preferido entre éstos.

El segundo componente de la mezcla de prolongadores de cadena es una mezcla de 1,3-ciclohexanodimetanol y 1,4-ciclohexanodimetanol. La razón de unidades de 1,3-ciclohexanodimetanol a unidades de 1,4-ciclohexanodimetanol puede variar de 20:80 a 80:20. Una razón preferida de éstas es de 65:35 a 35:65 en peso. Una razón más preferida es de 60:40 a 40:60 en peso. El 1,3-ciclohexanodimetanol y el 1,4-ciclohexanodimetanol pueden ser cada uno el isómero cis, el isómero trans o una mezcla de ambos isómeros cis y trans. La mezcla de ciclohexanodimetanoles más preferida contiene los cuatro de cis-1,3-ciclohexanodimetanol, trans-1,3-ciclohexanodimetanol, cis-1,4-ciclohexanodimetanol y trans-1,4-ciclohexanodimetanol, donde los isómeros 1,3 constituyen de un 40 a un 60% en peso de la mezcla y los isómeros 1,4 constituyen de un 60 a un 40% en peso de la mezcla.

La mezcla de ciclohexanodimetanoles constituye al menos un 8 por ciento molar de la mezcla de prolongadores de cadena. Puede constituir hasta un 40 por ciento molar de la mezcla de prolongadores de cadena. Preferiblemente constituye de un 8 a un 30 por ciento molar de la mezcla de prolongadores de cadena, e incluso más preferiblemente de un 10 a un 25 por ciento molar de la mezcla de prolongadores de cadena.

La mezcla de prolongadores de cadena puede además contener uno o más de otros dioles o diaminas cíclicas con pesos moleculares de hasta 400, preferiblemente de hasta 250. Éstos incluyen, por ejemplo, hidroquinona bis-2-hidroxietyl éter, piperazina, aminoetilpiperazina, isoforonodiamina, dietiltoluenodiamina y metilbis(anilina). Éstos pueden constituir hasta un 32% molar de la mezcla de prolongadores de cadena. Preferiblemente constituyen no más de un 12% molar de la mezcla de prolongadores de cadena.

Las mezclas de prolongadores de cadena más preferidas están constituidas sólo (aparte de cantidades menores de impurezas) por uno o más dioles acíclicos y la mezcla de ciclohexanodimetanoles. La mezcla de prolongadores de cadena más preferida contiene (aparte de cantidades menores de impurezas) sólo 1,4-butanodiol y la mezcla de ciclohexanodimetanoles.

El compuesto difuncional de alto peso equivalente es un material que tienen nominalmente 2,0 grupos reactivos con isocianato por molécula. Para los fines de esta invención, un compuesto difuncional "de alto peso equivalente" u otro material reactivo con isocianato es uno que tiene un peso equivalente por grupo reactivo con isocianato de al menos 300. Los grupos reactivos con isocianato pueden ser, por ejemplo, grupos hidroxilo, amino primario, amino secundario o tiol. Los grupos reactivos con isocianato de alto peso equivalente son preferiblemente grupos hidroxilo alifáticos. El peso equivalente de hidroxilo es preferiblemente de 300 a 2.000 y más preferiblemente de 500 a 1.200. En general, cuanto mayor sea el peso equivalente del compuesto difuncional, mayor será la cantidad de prolongador de cadena que se necesitará para obtener una dureza particular.

Se describen compuestos difuncionales de alto peso equivalente adecuados en publicaciones tales como High Polymers, Vol. XVI; "Polyurethanes, Chemistry and Technology", de Saunders y Frisch, Interscience Publishers, New York, Vol. I, pp. 32-42, 44-54 (1962), y Vol. II, pp. 5-6, 198-199 (1964); Organic Polymer Chemistry, de K.J. Saunders, Chapman y Hall, Londres, pp. 323-325 (1973); y Developments in Polyurethanes, Vol. I, J.M. Burst, ed., Applied Science Publishers, pp. 1-76 (1978). Estos materiales incluyen poliésteres (incluyendo polilactonas), poliéteres, policarbonatos y diversos otros tipos. En general, se prefieren los poliésteres y poliéteres, y sus mezclas, en base al rendimiento, al coste y a la disponibilidad.

Como poliésteres adecuados, se incluyen poliésteres alifáticos y poliésteres aromáticos. Los poliésteres alifáticos incluyen polímeros y copolímeros de una o más lactonas cíclicas (tales como la caprolactona); polímeros y copolímeros de ácidos hidroxialcanoicos, tales como el ácido láctico, el ácido 3-hidroxipropiónico o el ácido glicólico (o dímeros de dianhídridos cíclicos de los mismos, tales como lactida o glicolida); y poliésteres de tipo A-B que

corresponden al producto de reacción de uno o más glicoles con uno o más ácidos dicarboxílicos alifáticos. Los poliésteres aromáticos son generalmente poliésteres de tipo A-B que corresponden al producto de reacción de al menos un glicol con al menos un ácido carboxílico aromático. Por "correspondiente al producto de reacción de al menos un glicol y al menos un ácido dicarboxílico (alifático o aromático)", se quiere decir que el poliéster contiene unidades repetitivas correspondientes a la estructura de cada glicol (tras la eliminación del hidrógeno de cada hidroxilo) y unidades repetitivas correspondientes a la estructura del/de los ácido(s) dicarboxílico(s) (tras la eliminación del -OH de cada grupo ácido carboxílico). Este término no pretende limitar el poliéster a los producidos de cualquier modo particular. Como se discute más adelante, se pueden usar diversos esquemas sintéticos para producir un poliéster de tipo A-B. Por "glicol", se quiere decir un compuesto que tiene exactamente dos grupos hidroxilo/molécula y un peso molecular de hasta 300, preferiblemente de hasta 200 y más preferiblemente de hasta 100. Los poliésteres de tipo A-B pueden ser producidos con pequeñas cantidades de agentes ramificantes (típicamente polioles que tienen 3 o más grupos hidroxilo/molécula), aunque dichos agentes ramificantes deben ser usados en pequeñas proporciones.

Como ejemplos de poliésteres de tipo A-B alifáticos útiles, se incluyen los correspondientes al producto de reacción de un glicol, tal como 1,4-butanodiol, hidroquinona bis(2-hidroxietil) éter, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 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, 1,6-hexanodiol, 1,2-ciclohexanodiol o 1,2-dimetil-1,2-ciclohexanodiol, con un ácido dicarboxílico, tal como ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido malónico, ácido maleico o ácido fumárico. De estos poliésteres de tipo A-B alifáticos, se prefieren particularmente los basados en ácido adípico, tales como poli(adipato de propileno), poli(adipato de butileno) y poli(adipato de etileno). Como grados comerciales adecuados de poliésteres de adipato, se incluyen los vendidos por Crompton Chemicals bajo las marcas registradas Fomrez 44-56 y Fomrez 44-57.

Como ejemplos de poliésteres de tipo A-B aromáticos útiles, se incluyen los correspondientes al producto de reacción de un glicol, tal como 1,4-butanodiol, hidroquinona bis(2-hidroxietil) éter, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 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, 1,6-hexanodiol, 1,2-ciclohexanodiol y 1,2-dimetil-1,2-ciclohexanodiol, con un ácido dicarboxílico aromático, tal como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetracloroftálico y ácido cloréndico. Los polímeros de ácido isoftálico o ácido tereftálico con etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol y 1,4-butanodiol son tipos preferidos de poliésteres aromáticos A-B.

Se pueden usar diversos esquemas de reacción para formar poliésteres de tipo A-B. Uno o más diácidos como se ha descrito anteriormente pueden reaccionar directamente con uno o más glicoles como se ha descrito anteriormente para producir el poliéster. Alternativamente, se pueden usar anhídridos, ésteres de dialquilo y haluros de ácido de los ácidos dicarboxílicos mencionados anteriormente como materias primas en la reacción de polimerización, en lugar o además del propio ácido dicarboxílico. Es también posible en algunos casos formar oligómeros cíclicos del/de los glicol(es) y del/de los ácido(s) dicarboxílico(s) (o correspondiente(s) éster(es) de dialquilo o anhídrido(s)) y polimerizar el oligómero cíclico para formar el poliéster. Se pueden preparar los oligómeros cíclicos formando un polímero de bajo peso molecular a partir del/de los polioli(es) y del/de los ácido(s) dicarboxílico(s) (o correspondiente(s) éster(es) de dialquilo o anhídrido(s)) y despolimerizar el polímero de bajo peso molecular para formar el/los oligómero(s) cíclico(s). Los oligómeros cíclicos pueden ser un producto de reacción cíclico correspondiente al de una molécula de polioli y una molécula de ácido dicarboxílico, o pueden tener un mayor grado de polimerización.

Un poliéster especialmente preferido es una policaprolactona. Las policaprolactonas son de fácil adquisición comercial.

Otro tipo preferido de compuesto difuncional de alto peso equivalente es un poliéter diol. Son adecuados diversos tipos de poliéter dioles, incluyendo, por ejemplo, polímeros de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno y óxido de tetrametileno. Se pueden usar copolímeros de dos o más de éstos. Como poliéter dioles preferidos, se incluyen homopolímeros de óxido de propileno, copolímeros aleatorios de óxido de propileno y hasta un 20 por ciento en peso de óxido de etileno, copolímeros aleatorios de óxido de propileno-óxido de etileno que tienen remates terminales en los extremos de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de tetrametileno). Se describen poliéter dioles de estos tipos en "Polyurethanes: Chemistry and Technology", Part 1. Chemistry, de J. H. Saunders y K. C. Frisch, Interscience, New York, 1962, pp. 36-37, y "Advances in Urethane Science and Technology", de K. C. Frisch y S. L. Reegan, Technomic Publishing Company, Westport, Conn. 1973, pp. 188-193.

Ciertos poliéter dioles comerciales, particularmente polímeros y copolímeros de óxido de propileno, tienen a contener una cierta cantidad de impurezas monofuncionales, y por esa razón tienden a tener funcionalidades de hidroxilo reales que son algo inferiores a 2,0, tales como de 1,6 a 1,99. Estos poliéter dioles comerciales son

5 adecuados para uso aquí. En tal caso, está también dentro del alcance de la invención mezclar el poliéter diol con otro poliéter poliol de alto peso equivalente que tenga una funcionalidad nominal superior, particularmente uno que tenga una funcionalidad nominal de 3,0. Si se desea, se pueden seleccionar las proporciones relativas del diol y del poliol de funcionalidad superior de tal forma que la funcionalidad real media de la mezcla esté próxima a 2,0, tal como de 1,9 a 2,2 o de 1,9 a 2,05.

10 De forma similar, está dentro del alcance de la invención usar uno o más poliéter dioles que tengan bajos niveles de impurezas monofuncionales. Las impurezas monofuncionales tienen habitualmente grupos terminales insaturados. Por lo tanto, el nivel de impurezas monofuncionales en un poliéter diol o poliol puede ser expresado en términos de la cantidad de esa insaturación terminal. Si se desea, el poliéter diol o poliol puede tener no más de 0,02 miliequivalentes de insaturación terminal por gramo. La cantidad de insaturación terminal por gramo puede ser de no más de 0,01 meq/g, o de 0,002 a 0,008 meq/g. Se pueden preparar poliéter dioles y polioles que tengan dichos bajos niveles de insaturación usando una variedad de complejos de catalizadores de cianuro de doble metal (CDM) bien conocidos.

15 Los diisocianatos adecuados para uso en la preparación del segmento duro de los PUT según esta invención son bien conocidos en la técnica e incluyen diisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos y sus combinaciones. Se pueden encontrar ejemplos representativos de estos diisocianatos en las Patentes EE.UU. 4.385.133, 4.522.975 y 5.167.899. Como diisocianatos preferidos, se incluyen 4,4'-diisocianatodifenilmetano (4,4'-MDI), 2,4'-diisocianatodifenilmetano (2,4'-MDI), p-fenilendiisocianato, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,4-diisocianatociclohexano, hexametilendiisocianato, isoforonodiisocianato, 1,5-naftalendiisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenildiisocianato, 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, 2,6-toluendiisocianato y 2,4-toluendiisocianato. Son más preferidos el 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano y el 4,4'-diisocianatodifenilmetano. El más preferido es el 4,4'-MDI.

25 Además de los materiales anteriores, se puede usar una pequeña cantidad de entrecruzantes en la producción del elastómero de PUT. Estos materiales pueden ser utilizados en cantidades que no den lugar a la formación de geles durante la polimerización inicial o las operaciones siguientes de procesamiento en fusión. Los entrecruzantes son materiales que tienen tres o más grupos reactivos con isocianato por molécula y un peso equivalente por grupo reactivo con isocianato de menos de 300, preferiblemente de menos de 200 y especialmente de 30 a 150. Como ejemplos de entrecruzantes, se incluyen glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, tetraetilentriamina, sorbitol, glucosa, trietanolamina, dietanolamina, triisopropanolamina, diisopropanolamina y derivados alcoxilados de cualquiera de los anteriores.

35 Además, se pueden usar pequeñas cantidades de un material de alto peso equivalente que tenga 3 o más grupos reactivos con isocianato para producir el elastómero de PUT. Como se ha discutido anteriormente, éstas pueden ser añadidas en algunas realizaciones para compensar las impurezas monofuncionales que están presentes en algunos dioles. Se pueden usar también para modificar las propiedades reológicas del PUT fundido o con otros fines relacionados con el procesamiento. Estos materiales pueden ser usados en cantidades que no den lugar a la formación de geles durante la polimerización inicial o las operaciones siguientes de procesamiento en fusión. Se prefiere omitir estos materiales.

40 De forma similar, se pueden usar pequeñas cantidades de un poliisocianato que tenga 3 o más grupos isocianato para preparar el elastómero de PUT. Si llegan a estar presentes, estos materiales son adecuadamente utilizados en una cantidad tal que la funcionalidad isocianato media de todos los compuestos de isocianato no exceda de 2,3, preferiblemente de 2,1, grupos isocianato por molécula. Se prefiere omitir estos materiales.

45 Las proporciones de los componentes anteriores son seleccionadas conjuntamente para formar un polímero que sea tanto termoplástico como elastomérico. Los elastómeros de PUT pueden caracterizarse por su dureza con durómetro Shore. El elastómero de PUT tiene adecuadamente una dureza con durómetro Shore A de al menos 60. El elastómero de PUT puede tener una dureza con durómetro Shore D de hasta 75 o incluso superior. La dureza con durómetro Shore A del elastómero de PUT es para algunas aplicaciones preferiblemente de al menos 75 y más preferiblemente de al menos 80. Para algunas aplicaciones, se prefiere que la dureza con durómetro Shore A no sea mayor de 100, y es más preferible que no sea mayor de 95.

50 La dureza del elastómero de PUT se relaciona normalmente con su contenido en "segmentos duros". El contenido en "segmentos duros" se refiere a la proporción del elastómero de PUT que está constituida por isocianatos polimerizados, prolongadores de cadena y cualquier entrecruzante que pueda estar presente. El elastómero de PUT tiene generalmente una dureza Shore A como se ha descrito anteriormente cuando el contenido en segmentos duros es del 20 al 80% del peso total del elastómero de PUT (sin contar los aditivos que no forman parte del polímero de poliuretano). Es decir,

$$20\% \leq \frac{100\% \times (P_{PC} + P_I + P_{EC})}{P_{PC} + P_I + P_{EC} + P_{APE}} \leq 80\%$$

5 donde P_{PC} es el peso combinado de todos los prolongadores de cadena, P_I es el peso combinado de todos los compuestos de isocianato, P_{EC} es el peso combinado de todos los entrecruzantes (de haberlos) y P_{APE} es el peso combinado de todos los materiales reactivos con isocianato de alto peso equivalente. Preferiblemente, el contenido en segmentos duros es del 30 al 70% en peso. Un segmento duro especialmente preferido está en un 35 a un 55% en peso. Una ventaja de esta invención es que se puede obtener una buena claridad óptica incluso en elastómeros que tienen contenidos en segmentos duros algo elevados, tales como por encima del 35% en peso.

10 El contenido en segmentos blandos corresponde a la proporción de materiales reactivos con isocianato de alto peso equivalente usados para producir el elastómero de PUT, y es igual al 100% menos el contenido en segmentos duros. El contenido en segmentos blandos es, por lo tanto, generalmente de un 20 a un 80% en peso, más preferiblemente de un 30 a un 70% en peso y más preferiblemente de un 45 a un 65% en peso.

15 El índice de isocianato es la proporción de equivalentes de grupos isocianato por equivalente de grupos reactivos con isocianato en la mezcla reactiva usada para producir el elastómero de PUT. El índice de isocianato es preferiblemente de 0,95 a 1,20. Es más preferiblemente de hasta aproximadamente 1,08 inclusive, aún más preferiblemente de hasta aproximadamente 1,05 inclusive e incluso más preferiblemente de hasta aproximadamente 1,01 inclusive.

20 El elastómero de PUT de la invención es convenientemente preparado formando una mezcla de reacción que contiene el compuesto difuncional de alto peso equivalente, la mezcla de prolongadores de cadena y el diisocianato (y materiales reactivos eventuales tal como se ha descrito anteriormente, de haberlos), en condiciones tales que reaccionen para formar un polímero termoplástico de alto peso equivalente. Las condiciones para la reacción de dichos materiales de partida son bien conocidas y se describen, por ejemplo, en las Patentes EE.UU. N° 3.214.411, 4.371.684, 4.980.445, 5.013.811, 5.648.447, 6.521.164 y 7.045.650. Las condiciones de reacción incluyen la aplicación de calor para dirigir la reacción de polimerización, y pueden incluir la presencia de un catalizador de la polimerización. Los materiales pueden ser calentados por separado antes de hacer que reaccionen juntos para formar el elastómero de PUT. Los materiales de partida reaccionan preferiblemente en la ausencia substancial de agua, ya que el agua reaccionará con los diisocianatos para formar uniones de poliurea y generar dióxido de carbono.

25 Si se desea, se puede llevar a cabo la polimerización en etapas haciendo que primeramente reaccione el diisocianato con toda o una porción de la mezcla de prolongadores de cadena o el compuesto difuncional de alto peso equivalente para formar un prepolímero. Se hace entonces que el prepolímero reaccione con el resto de los materiales reactivos con isocianato para avanzar el prepolímero y formar el elastómero de PUT.

30 La polimerización es preferiblemente realizada en un procedimiento de extrusión reactiva. En dicho procedimiento, se cargan los materiales de partida en un dispositivo de extrusión (tal como un extrusor de una sola hélice o de doble hélice), que se calienta hasta la temperatura de polimerización. Los materiales de partida pueden ser precalentados hasta la temperatura de polimerización antes de cargarlos en el aparato. La mezcla de reacción pasa entonces a través de una zona calentada en la que tiene lugar la polimerización. Se extruye luego el polímero fundido a través de un troquel. En la mayoría de los casos, se enfriará y se le dará forma de láminas o de gránulos para uso en las posteriores operaciones de procesamiento en fusión, aunque es posible realizar la operación de procesamiento en fusión en combinación con la reacción de polimerización.

35 Diversos tipos de componentes eventuales pueden estar presentes durante la reacción de polimerización y/o ser incorporados al elastómero de PUT.

40 Es normalmente preferible incorporar uno o más antioxidantes al elastómero de PUT. Éstos pueden ser añadidos durante la reacción de polimerización o mezclados en el polímero previamente formado. Como antioxidantes adecuados, se incluyen tipos fenólicos, fosfitos orgánicos, fosfinas y fosfonitos, aminas bloqueadas, aminas orgánicas, compuestos organoazufrados, lactonas y compuestos de hidroxilamina. Para aplicaciones en las que se desea transparencia, el antioxidante es preferiblemente soluble en el elastómero de PUT o dispersable en el mismo en forma de gotitas o partículas muy finas. Se dispone comercialmente de muchos materiales antioxidantes adecuados. Éstos incluyen Irganox™ 1010, Irganox™ MD1024, Irgaphos™ 168 e Irgaphos™ 126, todos ellos de CIBA Specialty Chemicals.

45 Un estabilizador UV es otro aditivo preferido, particularmente en aplicaciones en las que se desea transparencia o en las que la parte estará expuesta a la luz solar o a otras fuentes de radiación ultravioleta. Los estabilizadores UV incluyen benzofenonas, benzotriazoles y benzoxazinonas substituidas, triazinas substituidas y aminas bloqueadas,

así como tipos de acrilato de difenilo. Estos materiales están comercializados por Cytek Industries, Ciba Specialty Chemicals y BASF, entre otros proveedores.

5 Pueden estar presentes uno o más catalizadores de la polimerización durante la reacción de polimerización. Los catalizadores para la reacción de un poliisocianato con compuestos polioliol y poliamina son bien conocidos e incluyen aminas terciarias, fosfinas terciarias, diversos quelatos metálicos, sales metálicas ácidas, bases fuertes, diversos alcoholatos y fenolatos metálicos y sales metálicas de ácidos orgánicos. Los catalizadores de mayor importancia son las aminas terciarias y los catalizadores de organoestaño. Se prefiere con frecuencia omitir dichos catalizadores, por al menos dos razones. En primer lugar, a menudo tienden a catalizar reacciones de despolimerización cuando el elastómero de PUT es procesado en fusión, lo que da lugar a una degradación del polímero y a pérdida de propiedades. En segundo lugar, los residuos de catalizadores pueden impartir un color no deseado al elastómero de PUT.

15 Se pueden incorporar cargas y agentes reforzantes al elastómero de PUT, pero éstos son preferiblemente omitidos cuando se desea una parte transparente. Las cargas incluyen una amplia gama de materiales particulados, incluyendo talco, mica, montmorillonita, mármol, granito, vidrio molido, carbonato de calcio, trihidrato de aluminio, carbón, aramida, sílice, silicoalúmina, zirconia, talco, bentonita, trióxido de antimonio, caolín, cenizas volantes basadas en carbón, nitruro de boro y diversos polímeros de poliuretano y/o poliurea termoendurecibles reciclados y remolidos. Los refuerzos incluyen materiales de elevada razón de aspectos, tales como plaquetas y fibras, que pueden ser de vidrio, carbón, aramida y diversos otros polímeros.

Otros aditivos eventuales incluyen aditivos de deslizamiento, agentes de liberación del molde, plastificantes, modificadores de la reología, colorantes y biocidas.

25 El elastómero de PUT de la invención es útil en una amplia gama de aplicaciones. Puede ser procesado fundido de una serie de formas para formar artículos con forma, tales como revestimientos, películas, selladores, engranajes, cojinetes, juntas para maquinaria de precisión, partes para instrumentos electrónicos, suelas, cámaras y partes superiores para calzado deportivo y botas de esquiar, partes de automóviles, sellos, juntas y embalajes para sistemas de fluidos hidráulicos, cubiertas de mangueras, tuberías, rueditas y capas de barrera para batas de hospital, así como otras muchas partes.

35 El elastómero de PUT de la invención es particularmente muy adecuado para aplicaciones en las que se necesita una buena transparencia óptica. Los elastómeros de PUT cuya cadena se prolonga sólo con 1,4-butanodiol a veces tienden a formar partes ópticamente turbias. Éste es especialmente el caso cuando se hacen partes más gruesas (~6 mm o más). Esas partes más gruesas tienden a ser significativamente menos transparentes de lo que se esperaría, en comparación con partes más finas hechas del mismo material. Con esta invención, disminuye o incluso se elimina la tendencia de las partes más gruesas a exhibir una transparencia desproporcionadamente baja. Como resultado, el elastómero de PUT de esta invención es especialmente útil para hacer partes que tienen un grosor de 6 mm o superior y que son altamente transparentes.

40 Se puede valorar la buena transparencia del elastómero de PUT de la invención, con fines comparativos, sobre partes moldeadas por inyección preparadas como sigue: Se seca el elastómero de PUT hasta menos de 200 ppm de humedad y se moldea luego por inyección en especímenes de 6,25 X 87,5 X 162 mm, usando una herramienta a 80°F (27°C). La temperatura del cilindro de la máquina de moldeo por inyección es de 220°C en la boquilla y de 190°C en la boca de alimentación, con un perfil de temperatura incremental de boca de alimentación a boquilla. La velocidad de inyección es de 25,4 mm/s y el tiempo de permanencia dentro del molde es de 110 segundos. Se evalúa convenientemente la transparencia de los especímenes así preparados según ASTM D 1003-95, usando un Instrumento Hunterlab Colorquest o dispositivo equivalente. Los elastómeros de PUT transparentes producidos y estudiados de este modo exhiben con frecuencia un % de turbidez de menos del 30%, a veces de menos del 20% y en casos preferidos del 10% o menos.

55 Si se desea, el elastómero de PUT de la invención puede ser usado como un componente de una mezcla polimérica que contiene al menos otro polímero orgánico. El otro polímero orgánico es preferiblemente miscible con el elastómero de PUT de la invención cuando se desean partes transparentes, pero el elastómero de PUT de la invención puede ser también utilizado en mezclas con otros polímeros con los que no es miscible. El/los otro(s) polímero(s) orgánico(s) en la mezcla puede(n) o no ser elastomérico(s).

Los siguientes ejemplos tienen únicamente fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de esta invención. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

60 **Ejemplos 1 y 2 y Muestra Comparativa A**

Se preparan los Ejemplos de elastómeros de PUT 1 y 2 y la Muestra Comparativa A a partir de las formulaciones

5 descritas en la Tabla 1. Se secan los componentes y se inyectan directamente en la boca de alimentación de un extrusor de doble hélice, donde se deja que reaccionen por completo a temperaturas de hasta 220°C. Se pasa el extrusionado a través de un troquel y se corta a continuación bajo agua para formar gránulos. Se elimina el agua de los gránulos usando una secadora centrífuga. Se transfieren los gránulos a una secadora desecante a 80°C y se secan hasta tener menos de 200 ppm de humedad. Se moldean entonces los materiales secos por inyección a 220°C en placas que tienen 6,25 mm de grosor por 87,5 mm de anchura por 162 mm de longitud, usando una herramienta a 80°F (27°C). La temperatura del cilindro de la máquina de moldeo por inyección es de 220°C en la boquilla y de 190°C en la boca de alimentación, con un perfil térmico incremental de boca de alimentación a boquilla. La velocidad de inyección es de 25,4 mm/s y el tiempo de permanencia dentro del molde es de 110 segundos. Se estudian las placas en cuanto a la turbidez usando un Instrumento Hunterlab Colorquest calibrado, según ASTM D 1003-95. Los resultados son como se indica en la Tabla 1.

Tabla 1

Materia prima	Partes en peso (equivalentes)		
	Ej. 1	Ej. 2	Muestra Comp. A
Poliéster diol ¹	500 (0,5)	500 (0,5)	500 (0,5)
Poliéter diol ²	500 (0,5)	500 (0,5)	500 (0,5)
1,4-Butanodiol	180 (4,0)	180 (4,0)	203 (4,5)
Mezcla CHDM ³	36 (0,5)	72 (1,0)	0 (0)
4,4'-MDI	687	749	687
Paquete de aditivos ⁴	42	44	14
% Segmentos duros	46,4	48,9	46,4
% Turbidez	16,2	15,0	73,5

¹Un policaprolactona diol de peso molecular 2.000. ²Un poli(óxido de propileno) nominalmente difuncional que tiene un 13% de remates terminales de poli(óxido de etileno) y un peso molecular de 2.000. ³Una mezcla de aproximadamente un 56% de 1,3-ciclohexanodimetanol y un 44% de 1,4-ciclohexanodimetanol. Tanto el 1,3- como el 1,4- ciclohexanodimetanol están presentes como mezclas de los isómeros cis- y trans. ⁴Una mezcla de un agente de deslizamiento, uno o más antioxidantes y uno o más estabilizadores UV.

15 Los datos de la Tabla 1 muestran que el uso de una mezcla de prolongadores de cadena que contiene aproximadamente de un 11 a un 20% en equivalentes de la mezcla de prolongadores de cadena 1,3- y 1,4-CHDM da como resultado un elastómero de PUT que tiene una mejora muy significativa en la claridad óptica (como indican valores inferiores de turbidez).

20 **Ejemplos 3-5 y Muestra Comparativa B**

25 Se preparan los Ejemplos de elastómeros de PUT 3-5 y la Muestra Comparativa B a partir de las formulaciones descritas en la Tabla 2, usando el método general descrito en los Ejemplos 1 y 2. Los resultados son como se indica en la Tabla 2.

Tabla 2

Materia prima	Partes en peso (equivalentes)			
	Ej. 3	Muestra Comp. B	Ej. 4	Ej. 5
Poliéster diol ¹	500 (0,5)	500 (0,5)	500 (0,5)	500 (0,5)
Poliéter diol ²	500 (0,5)	500 (0,5)	500 (0,5)	500 (0,5)
1,4-Butanodiol	113 (2,5)	110 (2,45)	203 (4,5)	203 (4,5)
Mezcla CHDM ³	29 (0,4)	0	36 (0,5)	51 (0,7)
4,4'-MDI	487	431	750	774 (6,17)
Paquete de aditivos ⁴	15	14	19	19
% Segmentos duros	38,2	34,8	49,2	50,2
% Turbidez	9	61	28,9	7,5
Dureza Shore A	85	86	93	94

¹Un policaprolactona diol de peso molecular 2.000. ²Un poli(óxido de propileno) nominalmente difuncional que tiene un 13% de remates terminales de poli(óxido de etileno) y un peso molecular de 2.000. ³Una mezcla de aproximadamente un 56% de 1,3-ciclohexanodimetanol y un 44% de 1,4-ciclohexanodimetanol. Tanto el 1,3- como el 1,4- ciclohexanodimetanol están presentes como mezclas de los isómeros cis y trans. ⁴Una mezcla de un agente de deslizamiento, uno o más antioxidantes y uno o más estabilizadores UV.

30 Todos los Ejemplos 3-5 tienen una claridad óptica substancialmente mejor que la Muestra Comparativa B, lo que

indica el efecto de la utilización de una mezcla de prolongadores de cadena que contiene un 10-15% en equivalentes de la mezcla de isómeros de CHDM. El Ejemplo 3 y la Muestra Comparativa B son polímeros más blandos que los Ejemplos 4 y 5 (dureza Shore A ~85 vs. ~95). Se observa, por lo tanto, el efecto sobre la claridad óptica en un rango de valores de dureza de los elastómeros y de niveles de segmento duro.

5

REIVINDICACIONES

1. Un elastómero de poliuretano termoplástico que es un polímero de (1) al menos un compuesto difuncional de alto peso equivalente que tiene nominalmente 2,0 grupos reactivos con isocianato por molécula y que tiene un peso equivalente por grupo reactivo con isocianato de al menos 300, (2) una mezcla de prolongadores de cadena y (3) al menos un diisocianato, donde la mezcla de prolongadores de cadena incluye al menos un 60% molar de un diol o diamina acíclica que tiene un peso molecular de hasta 400 y al menos un 8% molar de una mezcla de isómeros de ciclohexanodimetanol, incluyendo la mezcla de isómeros de ciclohexanodimetanol al menos un 20 por ciento en peso de cada de 1,3-ciclohexanodimetanol y 1,4-ciclohexanodimetanol, en base al peso de los isómeros de ciclohexanodimetanol.
2. El elastómero de poliuretano termoplástico de la reivindicación 1, donde la mezcla de isómeros de ciclohexanodimetanol incluye cis-1,3-ciclohexanodimetanol, trans-1,3-ciclohexanodimetanol, cis-1,4-ciclohexanodimetanol y trans-1,4-ciclohexanodimetanol.
3. El elastómero de poliuretano termoplástico de la reivindicación 1 ó 2, donde la mezcla de prolongadores de cadena incluye 1,4-butanodiol y la mezcla de isómeros de ciclohexanodimetanol.
4. El elastómero de poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde el compuesto difuncional de alto peso equivalente incluye un poliéster diol, un poliéter diol o una mezcla de éstos.
5. El elastómero de poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde el compuesto difuncional de alto peso equivalente incluye un poliéster diol de tipo A-B correspondiente a un producto de reacción de un glicol y ácido adípico.
6. El elastómero de poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, que tiene una dureza con durómetro Shore A de al menos 60 y una dureza con durómetro Shore D de hasta 75.
7. El elastómero de poliuretano termoplástico de la reivindicación 6, que tiene un contenido en segmentos duros del 35 al 55% en peso.
8. El elastómero de poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, que está en forma de un artículo moldeado por inyección o de un artículo extrusionado.
9. El elastómero de poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que exhibe un valor de turbidez no mayor del 30%, preferiblemente no mayor del 10%, medido usando un Instrumento Hunterlab Colorquest sobre especímenes de 6,25 X 87,5 X 162 mm, cuyos especímenes son moldeados por inyección utilizando una herramienta a 80°F (27°C), una temperatura del cilindro de la máquina de moldeo por inyección de 220°C en la boquilla y de 190°C en la boca de alimentación, con un perfil de temperatura incremental de la boca de alimentación a la boquilla, a una velocidad de inyección de 25,4 mm/s y con un tiempo de permanencia dentro del molde de 110 segundos.
10. El elastómero de poliuretano termoplástico de la reivindicación 1, que es un polímero de (1) al menos un poli(caprolactona)diol de alto peso equivalente o mezcla del mismo con uno o más de otros dioles de alto peso equivalente, (2) una mezcla de prolongadores de cadena que incluye al menos un 60% molar de 1,4-butanodiol y al menos un 8% molar de una mezcla de isómeros de ciclohexanodimetanol, y (3) al menos un diisocianato, donde la mezcla de isómeros de ciclohexanodimetanol incluye al menos un 40 por ciento en peso de cada de 1,3-ciclohexanodimetanol y 1,4-ciclohexanodimetanol.
11. El elastómero de poliuretano termoplástico de la reivindicación 10, donde la mezcla de isómeros de ciclohexanodimetanol incluye cis-1,3-ciclohexanodimetanol, trans-1,3-ciclohexanodimetanol, cis-1,4-ciclohexanodimetanol y trans-1,4-ciclohexanodimetanol.
12. El elastómero de poliuretano termoplástico de la reivindicación 11, que tiene una dureza con durómetro Shore A de al menos 60 y una dureza con durómetro Shore D de hasta 75.
13. El elastómero de poliuretano termoplástico de la reivindicación 12, que tiene un contenido en segmentos duros del 35 al 55% en peso.
14. El elastómero de poliuretano termoplástico de la reivindicación 13, que está en forma de un artículo moldeado por inyección o de un artículo extrusionado.
15. El elastómero de poliuretano termoplástico de la reivindicación 14, que exhibe un valor de turbidez no mayor del

ES 2 467 369 T3

- 30%, preferiblemente no mayor del 10%, medido usando un Instrumento Hunterlab Colorquest sobre especímenes de 6,25 X 87,5 X 162 mm, cuyos especímenes son moldeados por inyección utilizando una herramienta a 80°F (27°C), una temperatura del cilindro de la máquina de moldeo por inyección de 220°C en la boquilla y de 190°C en la boca de alimentación, con un perfil de temperatura incremental de la boca de alimentación a la boquilla, a una velocidad de inyección de 25,4 mm/s y con un tiempo de permanencia dentro del molde de 110 segundos.
- 5