

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 630 713**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/66** (2006.01)

**C08G 18/76** (2006.01)

**C08G 18/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.02.2014 PCT/US2014/014373**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.08.2014 WO14121174**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2014 E 14705001 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.04.2017 EP 2951224**

54 Título: **TPU hidrofóbico transparente**

30 Prioridad:

**04.02.2013 US 201361760352 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**23.08.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MELTZER, DONALD A.;  
KULKARNI, PALLAVI;  
WALDER, ANTHONY J. y  
FARKAS, JULIUS**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 630 713 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**

TPU hidrofóbico transparente

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un poliuretano termoplástico hidrofóbico (TPU) que tiene una claridad aumentada y una turbidez reducida. Los TPU hidrofóbicos de la presente invención tienen una gravedad específica más baja que el TPU hidrófilo comercial normal. Los TPU de la presente invención tienen varios usos en los procesos de  
10 moldeo y de extrusión para preparar una gran variedad de productos, incluyendo los productos para aplicaciones médicas.

**Antecedentes de la invención**

15 Los polímeros de TPU (poliuretano termoplástico) se preparan típicamente haciendo reaccionar (1) un poliéter terminado en hidroxilo o poliéster terminado en hidroxilo, (2) un prolongador de cadena, tal como un diol de cadena corta, y (3) un compuesto de isocianato. Diversos tipos de compuestos para cada uno de los tres reactivos se divulgan en la literatura. Los polímeros de TPU preparados a partir de estos tres reactivos se pueden usar en diversos campos en los que los productos se preparan procesando por fusión el TPU y formándolo en diversas  
20 formas para producir los artículos deseados mediante procesos tales como el moldeo y la extrusión.

Los TPU son polímeros segmentados que tienen segmentos blandos y segmentos duros. Esta característica tiene en cuenta sus excelentes propiedades elásticas. Los segmentos blandos se derivan del poliéter o poliéster terminado en hidroxilo (también denominado como poliol) y los segmentos duros se derivan del isocianato y del prolongador de  
25 cadena. El prolongador de cadena es típicamente uno de una variedad de glicoles de cadena corta, con 1,4 butano diol siendo el más común.

Los TPU son normalmente polímeros hidrófilos, con los que se usan un poliol de poliéter, tal como un glicol de polietileno, siendo el más hidrófilo. Los TPU que usan un poliol de poliéster, tales como los preparados con un poliol  
30 preparado a partir de ácido adípico reaccionado con 1,4-butano diol son también hidrófilos. Los TPU que son hidrofóbicos no son muy comunes.

El documento US 2009/0192262 A1 divulga un TPU hidrofóbico que usa un poliol de poliéster preparado con un ácido graso dimerizado. Los TPU preparados en el documento US 2009/0192262 A1 son opacos.  
35

El documento US 2010/0056682 A1 también divulga un TPU hidrofóbico que usa un poliol de poliéster preparado con un ácido graso dimerizado y aceite mineral como aditivo al TPU. Los TPU preparados en el documento US 2010/0056682 también son opacos.

40 Existe una necesidad de tener un TPU hidrofóbico que tenga una mayor claridad que los TPU hidrofóbicos de la técnica anterior.

**Sumario de la invención**

45 Los TPU hidrofóbicos de la presente invención comprenden el producto de reacción de:

- (a) al menos un poliol hidrofóbico, donde dicho poliol hidrofóbico es un poliol de poliéster diácido preparado con un ácido graso dimerizado que contiene de 26 a 44 átomos de carbono;
- 50 (b) al menos un prolongador de cadena de diol lineal que tiene de 10 a 14 átomos de carbono;
- (c) al menos un prolongador de cadena de diol ramificada que tiene de 8 a 12 átomos de carbono y donde al menos 2 átomos de carbono de dicho prolongador de cadena ramificada están en la ramificación, donde la relación de peso de dicho prolongador de cadena lineal respecto a dicho prolongador de cadena ramificada es de 70:30 a 85:15;
- (d) al menos un diisocianato; y
- 55 (e) opcionalmente al menos un catalizador de uretano.

En la realización más preferida, el poliol hidrofóbico se prepara con un ácido graso dimerizado que contiene 36 átomos de carbono reaccionados con 1,6- hexano diol para proporcionar un poliol de poliéster terminado en hidroxilo. Asimismo, en la realización más preferida, el prolongador de cadena de diol lineal es 1,12-dodecano diol  
60 (12 átomos de carbono). Se prefiere usar 2-butil-2-etil propano diol y/o 1,4-ciclohexano dimetanol como el prolongador de cadena de diol ramificada. Puede usarse una mezcla de dos o más prolongadores de cadena ramificada.

En la realización más preferida, el diisocianato usado es bis-(fenil isocianato) de 4,4'-metileno. Se usa un catalizador de uretano para los grados más blandos de TPU, tal como de dureza 70-90 Shore A. Para los grados más duros de TPU, tal como dureza 91 a 98 Shore A, un catalizador no es deseado.  
65

Los TPU hidrofóbicos de la presente invención tienen una gravedad específica baja (más baja que los TPU típicos) de 0,90 a 1,10 g/cm<sup>3</sup>, y preferentemente de 0,95 a 1,07 g/cm<sup>3</sup>.

5 El proceso para preparar el TPU hidrofóbico de la presente invención puede ser cualquiera de los procesos normales para preparar un TPU. Los tipos de procesos más comunes son el proceso de una etapa donde los reactivos se alimentan a una extrusora de doble husillo y la reacción se produce en la extrusora. El proceso más preferido es un proceso discontinuo donde al menos los dos prolongadores de cadena (prolongador de cadena lineal y prolongador de cadena ramificada) se mezclan entre sí y se calientan para formar una mezcla líquida homogénea transparente. El poliol hidrofóbico se añade al recipiente de reacción y la mezcla de prolongadores de cadena calentada se añade al recipiente de reacción y se mezcla con el poliol. El diisocianato se añade al recipiente de reacción para formar la mezcla de reacción y se deja que la reacción avance durante 1 a 3 minutos. Una vez que la temperatura de reacción alcance una temperatura de 80 °C a 100 °C y la mezcla de reacción esté aún en un estado vertible, la mezcla de reacción se transfiere a un depósito y el depósito que contiene la mezcla de reacción se transfiere a un horno calentado para completar la reacción. El horno se calienta normalmente a una temperatura de 120 °C a 130 °C y la reacción se completa en 3 a 5 horas.

El TPU completamente reaccionado mediante el proceso discontinuo descrito anteriormente se granula y los granulos se extruyen en forma de pellas para procesamiento adicional en diversos productos.

20 Los TPU hidrofóbicos de la invención se usan en productos donde es deseada una claridad aumentada, tales como las aplicaciones médicas, especialmente las aplicaciones médicas que tienen exposición a fluidos corporales.

25 Los procesos, polímeros y composiciones de la presente invención pueden adecuadamente comprender, consistir en, o consistir esencialmente en los reactivos, etapas de proceso y delineaciones de proceso descritos en el presente documento. La invención divulgada de manera ilustrativa en el presente documento puede practicarse en ausencia de cualquier reactivo o etapa de proceso que no se divulga específicamente en el presente documento.

### Descripción detallada

30 El primer reactivo necesario para preparar la composición de TPU de la presente invención es al menos un poliol hidrofóbico terminado en hidroxilo. El poliol hidrofóbico se prepara a partir de un ácido graso dimerizado o ésteres del mismo. El ácido graso dimerizado contiene de 26 a 44 átomos de carbono, preferentemente 36 átomos de carbono. El ácido graso dimerizado se hace reaccionar con un diol de cadena corta para crear el poliol hidrofóbico terminado en hidroxilo.

35 Los ácidos grasos dímeros (y ésteres de los mismos) son una clase muy conocida comercialmente disponible de ácidos dicarboxílicos (o ésteres). Ellos pueden, por ejemplo, prepararse dimerizando los ácidos monocarboxílicos alifáticos de cadena larga insaturados, normalmente de 13 a 22 átomos de carbono, o sus ésteres (alquil ésteres). El ácido graso dímero contendrá normalmente de 26 a 44 átomos de carbono, preferentemente de 36 a 44 átomos de carbono, y más preferentemente 36 átomos de carbono. Los ácidos grasos dímeros derivados de ácidos insaturados C<sub>18</sub>, que incluyen linoleico y linolénico son deseables particularmente para producir ácidos grasos dímeros C<sub>36</sub>.

40 Los ácidos grasos dímeros normalmente también contendrán proporciones de ácidos grasos trímeros (ácidos C<sub>54</sub> cuando se usan ácidos de partida C<sub>18</sub>), posiblemente incluso oligómeros superiores y también cantidades pequeñas de ácidos monómeros. Varios grados diferentes de ácidos dímeros están disponibles a través de fuentes comerciales y estos difieren entre sí, en primer lugar, en la cantidad de fracciones de ácido monobásico y trímero y el grado de insaturación. Los polioles de poliéster Priplast™ son ácidos grasos dimerizados C<sub>36</sub> ramificados que son particularmente útiles como el poliol hidrofóbico de la presente invención. Los polioles Priplast™ están comercialmente disponibles a través de Croda Uniqemna Inc. de Gouda, Países Bajos). El poliol hidrofóbico usado en la sintetización de los TPU de la presente invención tendrán típicamente un peso molecular promedio numérico en el intervalo de 1.000 a 8.000 Daltons, preferentemente de 1.500 a 4.000, y más preferentemente tienen un peso molecular promedio numérico de 2.000 a 3.000 Daltons.

50 Para obtener el poliol terminado en hidroxilo usado para preparar los TPU de la presente invención, se hace reaccionar el ácido graso dimerizado con un diol de cadena corta. Se usan los dioles de cadena corta que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, con 1,6-hexano diol siendo el más preferido.

55 El segundo ingrediente necesario para preparar TPU hidrofóbicos de claridad potenciada de la presente invención es una mezcla de prolongadores de cadena que tiene al menos dos prolongadores de cadena. El primer prolongador de cadena usado en la mezcla de prolongadores de cadena es al menos un prolongador de cadena de diol lineal que tiene de 10 a 14 átomos de carbono, preferentemente 12 átomos de carbono. El 1,12-dodecano diol es el prolongador de cadena lineal preferido. El uso del prolongador de cadena lineal como el único prolongador de cadena da buenas propiedades físicas pero no es transparente. Se requiere un segundo prolongador de cadena en la mezcla de prolongadores de cadena para mejorar la claridad y reducir la turbidez. El segundo prolongador de cadena usado en la mezcla de prolongadores de cadena es un prolongador de cadena de diol ramificada que tiene de 8 a 12 átomos de carbono, con al menos 2 de los átomos de carbono en la ramificación. Los prolongadores de

cadena de diol ramificada preferidos son 2-butil-2 etil propano diol y 1,4-ciclohexano dimetanol, y mezclas de los mismos. El uso del prolongador de cadena de diol ramificada como el único prolongador de cadena da una buena claridad pero no es estable y da lugar a un TPU adhesivo, que no es deseable.

5 El prolongador de cadena lineal preferido, 1,12-dodecano diol (DDO), no se fusiona hasta que alcance una temperatura de 85-90 °C. El punto de fusión de DDO es de una temperatura demasiado elevada para iniciar la reacción de proceso discontinuo, porque no habría suficiente tiempo para mezclar minuciosamente los reactivos antes de que los reactivos se vuelvan demasiado espesos de transferir fuera del recipiente de reacción. Un  
10 prolongador de cadena ramificada, tal como 2-butil-2-etil propano diol (BEPD), que tiene un punto de fusión de 45-50 °C, se añade al prolongador de cadena de DDO. Esto causa que la mezcla de prolongadores de cadena sea líquida a menos 70 °C, y preferentemente menos de 65 °C. Esto permite que la reacción del proceso discontinuo se inicie a 63-68 °C y permite de esta manera que durante un tiempo suficiente se mezclen los reactivos antes de que la reacción se vuelva demasiado espesa para verter el recipiente de reacción en el depósito.

15 No solo es importante que se use una mezcla de los dos prolongadores de cadena descritos anteriormente, sino que también es importante las relaciones de peso en las que se usan. La relación de peso del prolongador de cadena lineal respecto al prolongador de cadena ramificada es de 70:30 a 85:15, preferentemente una relación de peso de 75:25. Las relaciones de peso fuera del intervalo indicado anteriormente no da TPU aceptables que tengan claridad mejorada, turbidez reducida, y polímeros estables (no adhesivos). Al menos los dos prolongadores de cadena  
20 usados son miscibles a menos de 90 °C. El prolongador de cadena lineal no es un líquido a temperatura ambiente, pero cuando se calienta a su punto de fusión (<90 °C) en presencia del prolongador de cadena ramificada se obtiene un líquido miscible.

El tercer reactivo necesario para preparar TPU hidrofóbicos de claridad aumentada es al menos un diisocianato. Los  
25 diisocianatos adecuados incluyen diisocianatos aromáticos tales como: bis-(fenil isocianato) de 4,4'-metileno (MDI), diisocianato de m-xileno (XDI), fenilen-1,4-diisocianato, naftalen-1,5-diisocianato, difenilmetan-3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato, y diisocianato de tolueno (TDI); así como diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de isoforono (IPDI), diisocianato de 1,4-ciclohexilo (CHDI), decan-1,10-diisocianato, y dicitlohexilmetan-4,4'-diisocianato. Los dímeros y trímeros de los diisocianatos anteriores también pueden usarse así como puede usarse una mezcla de  
30 dos o más diisocianatos.

Los diisocianatos usados en la presente invención pueden estar en la forma de un polímero u oligómero de bajo peso molecular que tiene el extremo encapsulado con un isocianato. Por ejemplo, el polioli de ácido graso dimerizado terminado en hidroxilo descrito anteriormente puede hacerse reaccionar con el diisocianato para crear un polímero  
35 de bajo peso molecular con el extremo encapsulado con isocianato. En la técnica de TPU, dichos materiales se denominan normalmente como prepolímeros. Dichos prepolímeros tienen normalmente un peso molecular promedio numérico de 1.500 a 10.000 Daltons. Se prefiere usar el diisocianato directamente, en lugar de un prepolímero.

La relación molar del uno o más diisocianatos es de 0,95 a 1,05, preferentemente de 0,98 a 1,03, y más  
40 preferentemente de 0,99 a 1,01, por mol de los moles totales de uno o más poliols hidrofóbicos y de dos o más prolongadores de cadena.

Los reactivos (poliol, prolongadores de cadena, e isocianato) para preparar los TPU hidrofóbicos, deberían ser todos difuncionales. Las cantidades sustanciales de reactivos trifuncionales deberían evitarse para no crear un polímero  
45 termoestable. La cantidad de reactivos trifuncionales debería ser menor del 2 % molar, preferentemente menor del 1 % molar, y más preferentemente debería ser del 0 % molar (no presente). Los reactivos también deberían estar sustancialmente libres de humedad (agua). El nivel de agua debería ser menor del 0,5 % en peso, preferentemente menor del 0,05 % en peso. Los niveles de humedad más altos pueden causar reticulación y también pueden causar espumación en la reacción.

50 A menudo es deseable utilizar un catalizador para preparar TPU hidrofóbicos de grados más blandos. Los catalizadores son deseables para un TPU, que tiene una dureza de 90 Shore A o menor. Para TPU más duros que 90 Shore A, no se prefiere usar un catalizador. Los catalizadores adecuados son carboxilatos de metal así como aminas terciarias. Los ejemplos de catalizadores de carboxilatos de metal incluyen octoato de estaño, dilaurato de dibutil estaño, propionato de fenil mercurio, octoato de plomo, acetilacetato de hierro, acetilacetato de magnesio. Los ejemplos de catalizadores de amina terciaria incluyen diamina de trietileno. La cantidad de uno o más catalizadores es baja, normalmente de 50 a 100 partes en peso por partes por millón en peso del TPU formado.

Los procesos empleados para producir los TPU de la presente invención pueden utilizar un equipamiento de  
60 fabricación de TPU convencional. Los TPU pueden prepararse mediante el proceso continuo conocido como el proceso de una etapa o mediante el proceso discontinuo. En el proceso de una etapa, los reactivos se alimentan a una extrusora y la reacción se produce en la extrusora. El polioli hidrofóbico puede mezclarse con la mezcla de prolongadores de cadena antes de añadirse a la extrusora. El diisocianato se añade por separado a la extrusora. Toso los reactivos se calientan a una temperatura de 100 °C a 220 °C. Los reactivos se mezclan y se hacen reaccionar simultáneamente en la extrusora. El tiempo en la extrusora es normalmente de 2 a 10 minutos, preferentemente de 3 a 5 minutos. Al salir de la extrusora, el TPU se forma en pellas.

El proceso preferido para preparar el TPU hidrofóbico transparente es el proceso discontinuo. En el proceso discontinuo, la mezcla de prolongadores de cadena se forma y se calienta a una temperatura necesaria para licuar el prolongador de cadena lineal, normalmente de 80 °C a 110 °C. La mezcla de prolongadores de cadena forma una mezcla miscible. El polioli hidrofóbico (líquido viscoso espeso) se añade al recipiente de reacción seguido de la adición de la mezcla líquida de prolongadores de cadena. El polioli hidrofóbico se mezcla con la mezcla líquida de prolongadores de cadena en el recipiente de reacción. El diisocianato se fusiona y después se añade al recipiente de reacción y se inicia la reacción. La temperatura de inicio de la reacción es de 60 °C a 70 °C. Un catalizador, en caso de que se use, se añade después de añadir el diisocianato. La reacción se deja avanzar mientras se agita hasta que la temperatura de la reacción alcanza de 80 °C a 100 °C. La reacción en el recipiente de reacción normalmente requiere de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 minutos para alcanzar un estado espeso, pero aún vertible. Mientras aún está en un estado vertible, la mezcla de reacción se transfiere a un depósito. El contenedor con la mezcla de reacción dentro, normalmente una bandeja, se coloca en un medio calentado (horno) para completar la reacción para formar el TPU. El horno se calienta preferentemente a una temperatura de 120 °C a 130 °C y la reacción requerirá normalmente de 3 a 5 horas para completarse en el horno. Una vez que se forme completamente el TPU, el TPU en la forma de una torta se retira del contenedor y se granula y los granulos se extruyen en forma de pella.

Los polímeros de TPU hidrofóbico de la presente invención tendrán preferentemente una dureza de durómetro de 70 a 98 Shore A medida según la ASTM D2240, y más preferentemente de 75 a 95 Shore A. La dureza también puede medirse en una escala de Shore D. Normalmente se usa Shore D para materiales más duros y el valor de Shore D es normalmente 50 puntos menor del valor de Shore A. Por ejemplo, una 90 Shore A debería ser 40 Shore D. Esta correlación no se mantiene bien en los extremos de la escala, tal como una 98 Shore A. Los polímeros de TPU de la presente invención también tienen una gravedad específica más baja que el TPU hidrófilo normal. La gravedad específica será de 0,90 a 1,10 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente de 0,95 a 1,07 g/cm<sup>3</sup>. Los polímeros de TPU de la presente invención son polímeros sólidos, es decir, no son productos celulares como lo sería una espuma de poliuretano. Los polímeros de TPU de la presente invención tienen una claridad aumentada y turbidez reducida. Los valores de turbidez son normalmente menores del 50 %, y la claridad es suficiente para leer el tipo impreso de 10 puntos a través de una placa moldeada de 2,54 mm (100 mil) de espesor del polímero de TPU.

Los TPU de la presente invención tendrán un contenido de uretano de aproximadamente el 20 % a aproximadamente el 50 %. El % de contenido de uretano se refiere a la dureza y está definido por el peso de todos los prolongadores de cadena más el peso de isocianato dividido por el peso de polioli más los prolongadores de cadena más isocianato X 100 para llegar al % de contenido de uretano.

El peso molecular promedio ponderado (Pm) del TPU hidrofóbico transparente de la presente invención estará normalmente en el intervalo de 40.000 a 700.000 Daltons, preferentemente de 60.000 a 400.000, y más preferentemente de 80.000 a 300.000 Daltons. El Pm del polímero de TPU se mide según cromatografía de permeación en gel (GPC) contra los estándares de poliestireno.

Las composiciones de TPU de la presente invención pueden contener otros aditivos, tales como cargas, antioxidantes, colorantes, tal como se usan normalmente en el TPU. En algunas aplicaciones médicas, el sulfato de bario puede usarse para proporcionar mejor visibilidad de rayos X.

La invención se ilustra mediante los ejemplos siguientes que son meramente para el fin de ilustración. A menos que se indique específicamente lo contrario, las partes y los porcentajes se dan en peso.

### Ejemplos

Los siguientes Ejemplos 1-14 en la Tabla 1 usaron un proceso discontinuo de laboratorio descrito anteriormente para preparar los TPU de los ejemplos. Los ejemplos 1-11 son ejemplos comparativos y los Ejemplos 13-15 son ejemplos de la presente invención. El MDI se usó en todos los ejemplos como el diisocianato y se usó a un nivel que da una estequiometría de 1,0, es decir, un grupo isocianato para cada grupo hidroxilo en el polioli y el prolongador de cadena.

Tabla 1

Ej.	Polioli usado	Priplast™	Prolongador de cadena	de	Contenido de uretano (%)	de	Temperatura de inicio discontinua en °C	Dureza diana (Shore A)
1.	3196 <sup>1</sup>		DDO <sup>3</sup>		25		94	75A
2.	3196		DDO		35		84	85A
3.	3196		Pentanodiol		25		58	75A
4.	3196		Pentanodiol		35		58	85A

Ej.	Poliol usado Priplast™	Prolongador de cadena	Contenido de uretano (%)	Temperatura de inicio discontinua en °C	Dureza diana (Shore A)
5.	1838 <sup>2</sup>	BEPD <sup>4</sup>	25	51	75A
6.	1838	BEPD	45	51	95A
7.	1838	BEPD	46,5	55	95A
8.	3196	CHDM <sup>5</sup> /DDO 50:50	25	63	75A
9.	3196	CHDM/DDO 50:50	35	61	85A
10.	3196	CHDM/DDO 50:50	45	62	95A
11.	3196	BEPD/DDO 50:50	35	68	85A
12.	3196	BEPD/DDO 25:75	28,5	63	75A
13.	3196	BEPD/DDO 25:75	38,5	72	85A
14.	1838	BEPD/DDO 25:75	46,5	72	95A

<sup>1</sup>El Priplast™ 3196 es un ácido graso dímero C<sub>36</sub> con PM de 3.000 reaccionado con 1,6-hexano diol.  
<sup>2</sup>El Priplast™ 1838 es un ácido graso dímero C<sub>36</sub> con PM de 2.000 reaccionado con 1,6-hexano diol.  
<sup>3</sup>El DDO es 1,12 dodecano diol.  
<sup>4</sup>El BEPD es 2-butil-2-etil propano diol.  
<sup>5</sup>El CHDM es 1,4-ciclohexano dimetanol.

En los Ejemplos 1 y 2, la reacción era demasiado rápida para un proceso discontinuo debido a la temperatura de inicio alta necesaria para fusionar el DDO.

- 5 En los Ejemplos 3 y 4, la temperatura de inicio era baja, pero hubo una alta separación en fases que daba como resultado el TPU que era no homogéneo y opaco.

En el Ejemplo 5, el TPU era demasiado adhesivo y no podía procesarse adicionalmente.

- 10 En los Ejemplos 6 y 7, el TPU era transparente y homogéneo pero cuando se granulaba y peletizaba, las pellas se pegaban entre sí mientras se almacenaban.

- 15 En los Ejemplos 8, 9 y 10, que usaron una mezcla del 50/50 en peso de prolongadores de cadena de CHDM y DDO, la adición del CHDM como un coprolongador de cadena permitió una temperatura de inicio más baja que el DDO solo (Ejemplo 1). El TPU producido se separó en fases. El TPU era no homogéneo y blanco (no transparente) en apariencia.

- 20 En el Ejemplo 11, una mezcla de 50/50 en peso de BEPD/DDO se usó como el prolongador de cadena. Se obtuvo una temperatura de inicio más baja de la reacción de TPU debido a que el BEPD disminuyó la temperatura de fusión de la mezcla de prolongadores de cadena. El TPU era homogéneo y semitransparente en apariencia.

- 25 En los Ejemplos 12, 13 y 14, una mezcla de 25/75 en peso de BEPD/DDO se usó como el prolongador de cadena. Este prolongador de cadena permitió una temperatura de inicio de reacción baja. El TPU producido era homogéneo y transparente en apariencia.

- Los Ejemplos 12, 13 y 14 son ejemplos de la presente invención donde se requiere una temperatura de inicio de reacción baja para un proceso discontinuo y se desea un producto de TPU transparente, que no es adhesivo.

**Ejemplos 15-17**

- 30 Los Ejemplos 12, 13 y 14 se repitieron en una instalación de producción con un tamaño de lote de 68 kg (150 libras),

que se muestran a continuación, tal como los Ejemplos 15, 16 y 17. Los tres ejemplos usan una mezcla de relación de peso 25:75 de BEPD/DDO para la mezcla de prolongadores de cadena. El MDI se usó como el diisocianato a una estequiometría de 1,0. El TPU producido se midió para propiedades físicas, tal como se muestra en la Tabla 2 a continuación.

5 El procedimiento usado en los Ejemplos 15, 16 y 17 era para preparar primero una mezcla de los prolongadores de cadena BEPD y DDO en una relación de peso de 25/75. Ambos prolongadores de cadena son sólidos a temperatura ambiente, el DDO se funde a 85-90 °C y el BEPD se funde a 45-50 °C. El BEPD se funde primero a 60 °C y se pesó en un cubo de 18,97 litros (5 galones). Al BEPD fundido previamente pesado se añadieron los copos de DDO y el cubo se puso en un horno a 110 °C de manera que el DDO se funde y se obtiene una mezcla homogénea transparente de BEPD (25 % en peso) y DDO (75 % en peso). Esta mezcla se mantiene a 110 °C hasta que esté lista para usar.

15 El polioliol Priplast™ es un líquido viscoso espeso a temperatura ambiente y se calienta a aproximadamente 85 °C para que sea más fácil de verter y pesar. El polioliol se añade al reactor. Pueden añadirse pequeñas cantidades de antioxidante al polioliol si se desea mientras se mezcla. El prolongador de cadena caliente (aproximadamente 100 °C) se vierte después en el recipiente de reactor y se mezcla durante 1 minuto usando una mezcladora ajustada a 900 rpm. Mientras se mezcla, se añade el MDI. El MDI también es un sólido a temperatura ambiente pero se funde a 37 °C. Un tambor de MDI se funde y se usa a 55 °C. Una vez que se añade el MDI y la mezcla se mezcla durante 20 segundos, se añaden 4-6 gotas de catalizador de dilaurato de dibutilestano cuando se prepara el TPU con una dureza menor de 90 Shore A (no se usa ningún catalizador para el TPU de 95 Shore A). La temperatura de inicio de reacción varía de 63 °C a 68 °C. La reacción se deja avanzar con agitación hasta que alcanza aproximadamente 80 °C, punto en el que se retira de debajo de la mezcladora y el contenido de la reacción se vierte en bandejas. El tiempo de la mezcla de reacción varía entre 40 segundos y 2 minutos, dependiendo de la dureza Shore del TPU deseado. Las bandejas se colocan después en un horno a 125 °C durante 4 horas para completar la reacción.

30 Después de que se hagan reaccionar las tortas de TPU, se enfrían las tortas a temperatura ambiente y se guillotinan en piezas grandes que después se ponen en un granulador. Los gránulos se tamizan a través de un tamiz de 9,52 mm (3/8 pulgada). Los gránulos se espolvorean con una pequeña cantidad de un agente antibloqueo, tal como Cabosil®. Los gránulos se colocan en un secador durante al menos 4 horas a 200 °C. Los gránulos secados se alimentan a una extrusora de monohusillo para crear pellas. Después, las pellas se tratan con pequeñas cantidades de un agente antibloqueo.

35 Para determinar las propiedades físicas del TPU preparado, se efectúan diversos ensayos. Para determinar el índice de fusión, se ponen de 3 a 4 gramos de pellas en una bolsa de malla y se secan durante al menos 4 horas a 93,33 °C (200 °F). El índice de fusión se determina usando un plastómetro. El plastómetro es un horno con un troquel capilar en la parte inferior. El horno y el troquel se calientan a 200 °C. Después, las pellas se alimentan al horno y se impulsan a través del troquel usando una carga de 8.700 g. El índice de fusión (MI) se obtiene en gramos/10 minutos.

40 Para determinar las propiedades de tensión-deformación, las pellas secadas se extruyen en cintas (espesor de 0,51-0,64 mm, ancho de 10,16 cm (espesor de 20-25 mil, ancho de 4 pulgadas)). Los huesos de perro de tamaño de la AST D412 se extraen por troquelado de estas cintas y se ensayan en una máquina de ensayo de tensión Instron®.

45 El durómetro del TPU se determina mediante barras de moldeo por inyección por la ASTM D2240. Los durómetros se miden después de 5 días.

Los Ejemplos 15 y 16 usaron polioliol Priplast™ 3196 y el Ejemplo 17 usó polioliol Priplast™ 1838.

50

Tabla 2

	N.º de ejemplo		
Propiedades	15	16	17
% de contenido de uretano	28,5	38,5	46,6
Índice de fusión a 200 °C, carga de 8.700 g	3	2,2	2,1
Tensión máxima (Psi) kPA	(2201) 15175	(2873) 19809	(4122) 28420
Tensión de tracción al 100 % (Psi) kPA	(997) 6874	(1477) 10184	(1678) 11569
Tensión de tracción al 200 % (Psi) kPA	(1299) 8956	(2043) 14086	(2401) 16554
Tensión de tracción al 300 % (Psi) kPA	(1610) 11101	(2846) 19622	

N.º de ejemplo			
Propiedades	15	16	17
% de alargamiento	466	381	357
Dureza (Shore A)	78	87	95

Los TPU preparados en los Ejemplos 15, 16 y 17 eran todos transparentes con baja turbidez y presentaban buenas propiedades físicas.

5 **Ejemplos 18-20**

Los Ejemplos 18-20 en la Tabla 3 usaron un proceso discontinuo de laboratorio similar a los Ejemplos 1-14 anteriores. Los Ejemplos 18 y 19 son ejemplos de la presente invención, mientras que el Ejemplo 20 es un ejemplo comparativo.

10

Tabla 3

Ej.	Poliol Priplast™ usado	Mezcla de prolongadores de cadena en PM/PM	Contenido de uretano (%)	Dureza (Shore A)	Turbidez * (%)	Gravedad específica en g/cm <sup>3</sup>
18.	3196	DDO/CHDM 85:15	35 %	89A	37,2 %	1,0381
19.	3196	DDO/CHDM 80:20	36 %	89A	44,0 %	1,0418
20.	3196	DDO/CHDM 87:13	38 %	90A	81,1 %	1,0414

\* El % de turbidez se midió usando un medidor Haze-Gard Plus de BYK-Gardner. Todas las muestras eran de 6,35 mm [250 mil (0,25 pulgadas)] en espesor. La muestra se coloca en el paso del haz de muestra en el medidor de turbidez, se presiona el botón de inicio, y se registra el % de turbidez de transmisión al 1 % más próximo. El medidor es el estándar de la industria y sigue la ASTM D1003 en diseño. El medidor tiene un haz de referencia interno para comparar con el haz de muestra.

En el Ejemplo 18, se usó una mezcla de prolongadores de cadena de DDO al 85 % en peso y un CHDM al 15 % en peso. El TPU producido era transparente y tenía un valor de turbidez bajo del 37,2 %.

15

En el Ejemplo 19, se usó una mezcla de prolongadores de cadena de DDO al 80 % en peso y un CHDM al 20 % en peso. El TPU producido era transparente y tenía un valor de turbidez bajo del 44,0 %.

20

En el Ejemplo 20, se usó una mezcla de prolongadores de cadena de DDO al 87 % en peso y un CHDM al 13 % en peso. El TPU era bastante opaco y no transparente y tenía un valor de turbidez del 81,1 %.

Estos ejemplos demuestran la necesidad de tener al menos aproximadamente el 15 % en peso del prolongador de cadena ramificada (CHDM) mezclado con el prolongador de cadena lineal (DDO) para hacer que la mezcla de prolongadores de cadena dé un TPU que sea transparente y tenga baja turbidez.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de polímero de poliuretano termoplástico que comprende el producto de reacción de:
- 5 (a) al menos un poliol hidrofóbico, donde dicho poliol hidrofóbico es un poliol de poliéster diácido preparado con ácidos grasos dimerizados y donde dicho ácido graso dimerizado contiene de 26 a 44 átomos de carbono,  
 (b) al menos un prolongador de cadena de diol lineal que tiene de 10 a 14 átomos de carbono;  
 (c) al menos un prolongador de cadena de diol ramificada que tiene de 8 a 12 átomos de carbono y donde al  
 10 menos 2 átomos de carbono de dicho prolongador de cadena ramificada están en la ramificación, donde la relación de peso de dicho prolongador de cadena lineal respecto a dicho prolongador de cadena ramificada es de 70:30 a 85:15;  
 (d) al menos un diisocianato; y  
 (e) opcionalmente al menos un catalizador de uretano.
- 15 2. La composición de poliuretano termoplástico de la reivindicación 1, donde dicho ácido graso dimerizado contiene de 26 a 36 átomos de carbono.
3. La composición de poliuretano termoplástico de la reivindicación 1, donde dicho poliol se prepara a partir de un ácido graso dimerizado que tiene 36 átomos de carbono reaccionados con 1,6-hexano diol.
- 20 4. La composición de poliuretano termoplástico de la reivindicación 1, donde dicho prolongador de cadena de diol lineal es 1,12-dodecano diol.
5. La composición de poliuretano termoplástico de la reivindicación 1, donde dicho prolongador de cadena de diol ramificada se selecciona entre el grupo que consiste en 2-butil-2-etil propano diol y 1,4-ciclohexano dimetanol.
- 25 6. La composición de poliuretano termoplástico de la reivindicación 1, donde dicho diisocianato es bis-(fenil isocianato) de 4,4'-metileno.
- 30 7. La composición de poliuretano termoplástico de la reivindicación 1 en la forma de un artículo conformado, preferentemente donde dicho artículo conformado es un artículo médico.
8. Un proceso discontinuo para producir la composición de polímero de poliuretano termoplástico, tal como se define en la reivindicación 1, comprendiendo dicho proceso las etapas de:
- 35 (a) preparar una mezcla de prolongadores de cadena de al menos un prolongador de cadena lineal y al menos un prolongador de cadena ramificada;  
 (b) calentar la mezcla de prolongadores de cadena para formar una mezcla líquida homogénea transparente;  
 (c) mantener la mezcla de prolongadores de cadena calentada en un estado líquido hasta que se use;  
 40 (d) añadir al menos un poliol hidrofóbico a un recipiente de reacción;  
 (e) añadir dicha mezcla de prolongadores de cadena calentada al recipiente de reacción;  
 (f) mezclar la mezcla de prolongadores de cadena calentada con el poliol en el recipiente de reacción;  
 (g) añadir al menos un diisocianato al recipiente de reacción para formar una mezcla de reacción;  
 (h) dejar que la reacción avance durante 1 a 3 minutos;  
 45 (i) una vez que la temperatura de reacción alcanza una temperatura de 80 °C a 100 °C y la mezcla de reacción está aún en un estado vertible, se transfiere la mezcla de reacción a un depósito; y  
 (j) se transfiere al depósito en un medio calentado para completar la reacción.
9. El proceso discontinuo de la reivindicación 8, donde el prolongador de cadena lineal es 1,12-dodecano diol y el prolongador de cadena ramificada se selecciona entre el grupo que consiste en 2-butil-2-etil propano diol y 1,4-ciclohexano dimetanol.
- 50 10. El proceso discontinuo de la reivindicación 9, donde la relación de peso de dicho prolongador de cadena lineal respecto a dicho prolongador de cadena ramificada es de 70:30 a 85:15, preferentemente donde la relación de peso de dicho prolongador de cadena lineal respecto a dicho prolongador de cadena ramificada es de 75:25.
- 55 11. El proceso discontinuo de la reivindicación 8, donde dicha mezcla de prolongadores de cadena se calienta a una temperatura de 85 °C a 110 °C para formar una mezcla homogénea.
- 60 12. El proceso discontinuo de la reivindicación 8, donde dicho poliol hidrofóbico es un ácido graso dimerizado de 36 átomos de carbono reaccionado con 1,6-hexano diol.
13. El proceso discontinuo de la reivindicación 12, donde dicho poliol hidrofóbico se calienta a una temperatura entre 80 °C y 100 °C antes de añadir dicho poliol hidrofóbico al recipiente de reacción.
- 65 14. El proceso discontinuo de la reivindicación 8, donde la mezcla de prolongadores de cadena se calienta a una

temperatura de 80 °C a 105 °C antes de añadir dicha mezcla de prolongadores de cadena al recipiente de reacción.

15. El proceso discontinuo de la reivindicación 8, donde la mezcla de reacción es de 60 °C a 70 °C al inicio de la reacción y la reacción se deja avanzar hasta que la mezcla de reacción alcanza una temperatura de 80 °C a 100 °C.

5