

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 635 348**

51 Int. Cl.:

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.06.2014 PCT/US2014/044001**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.12.2014 WO14210098**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2014 E 14739330 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 3013883**

54 Título: **Poliuretanos termoplásticos duros de recuperación rápida**

30 Prioridad:

27.06.2013 US 201361840039 P

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

03.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FARKAS, JULIUS;
VONTORCIK, JOSEPH J. JR.;
LU, QIWEI y
JACOBS, CHARLES P.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 635 348 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

Poliuretanos termoplásticos duros de recuperación rápida

5 Las composiciones termoplásticas de poliuretano descritas en el presente documento tienen muy buenas propiedades de recuperación, resiliencia de rebote, o ambas, al tiempo que tienen una buena dureza. Ha sido difícil proporcionar composiciones de poliuretano termoplástico con esta combinación de propiedades. Algunas composiciones descritas en el presente documento también proporcionan propiedades de baja turbidez y/o buena claridad. Esta combinación de propiedades hace que las composiciones de poliuretano termoplástico descritas en el presente documento sean materiales útiles para las aplicaciones que requieren una recuperación rápida, una buena resiliencia de rebote, o ambas, al tiempo que requieren también materiales duros y, en algunas realizaciones, baja turbidez y/o buena claridad.

Antecedentes

Esta tecnología se refiere a composiciones de poliuretano termoplástico duro con buenas propiedades de recuperación, de resiliencia de rebote o de ambas, que tienen a la vez una buena dureza.

15 Las propiedades de recuperación de un polímero y/o la determinación de si un polímero específico tiene propiedades de "recuperación rápida", se basan en cuánto tiempo requiere un artículo hecho del polímero para volver a su forma original después de ser deformado. Por ejemplo, cuánto tiempo requiere la suela de un zapato hecha del polímero en cuestión, cuando se flexiona y/o se dobla con la aplicación de la fuerza, para volver a su forma original una vez liberada la fuerza. Para muchas aplicaciones, incluyendo las aplicaciones en suelas de zapato, cuanto más rápida sea la recuperación mejor, es decir, cuanto más rápido vuelva el artículo a su forma original, mejor. Así pues, los materiales con propiedades de recuperación rápida son más adecuados para dichas aplicaciones.

25 La resiliencia de rebote indica la pérdida de energía histerética, que también puede definirse por la relación entre el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida. El porcentaje de rebote medido es inversamente proporcional a la pérdida histerética. El porcentaje de resiliencia o resiliencia de rebote se usa comúnmente en pruebas de control de la calidad de los polímeros y en la formación de compuestos químicos. La resiliencia de rebote se puede determinar con un martillo de péndulo que cae libremente y/o una bola que cae desde una altura dada, impactando en una muestra de ensayo y transmitiendo una cierta cantidad de energía. Una parte de esa energía es devuelta por la muestra al péndulo, y se puede medir en la medida en que el péndulo rebote, por lo que la fuerza de recuperación se determina por gravedad.

30 Ha sido difícil proporcionar composiciones de poliuretano termoplástico duro con esta combinación de propiedades. A menudo, los esfuerzos para mejorar las propiedades de recuperación y/o la resiliencia de rebote de las composiciones de poliuretano termoplástico duro dan lugar a materiales con una dureza reducida. Algunas aplicaciones y usos requieren materiales duros, por lo que esta pérdida de dureza puede hacer que una composición de poliuretano termoplástico sea inaceptable o, al menos, menos atractiva, para estas aplicaciones.

35 Existe una necesidad continua de composiciones de poliuretano termoplástico duro que también tengan buenas propiedades de recuperación y/o resiliencia de rebote. La tecnología descrita en el presente documento proporciona dichas composiciones de poliuretano termoplástico duro.

40 Existe una necesidad continua de composiciones de poliuretano termoplástico duro que también tengan buenas propiedades de recuperación y/o resiliencia de rebote, y que también tengan una baja turbidez y/o una buena claridad. La tecnología descrita en el presente documento proporciona dichas composiciones de poliuretano termoplástico duro.

Sumario

45 La tecnología desvelada proporciona una composición de poliuretano termoplástico (TPU) que comprende el producto de reacción de: a) un poliisocianato; b) un componente de polioliol que comprende al menos un polioliol de poliéster de policaprolactona; y c) un componente prolongador de cadena que comprende al menos un prolongador de cadena de diol de fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x\text{-OH}$, en la que x es un número entero de 9 a 16. El poliuretano y el prolongador de cadena constituyen un segmento duro de la composición de poliuretano termoplástico, y la composición de poliuretano termoplástico comprende del 59,8 al 77,0 por ciento en peso de segmento duro. La composición de poliuretano termoplástico descrita tiene una dureza Shore D superior a 50.

50 La tecnología también proporciona las composiciones de poliuretano termoplástico descritas, en las que: i) la composición tiene un valor de turbidez inferior a 36; e ii) la composición tiene un valor de rebote superior a 35.

La tecnología también proporciona las composiciones de poliuretano termoplástico descritas, en las que la composición de poliuretano termoplástico tiene una dureza Shore D superior a 50.

La tecnología también proporciona las composiciones de poliuretano termoplástico descritas, en las que el componente de poliisocianato comprende 4,4'-metilbis(fenil-isocianato).

La tecnología también proporciona las composiciones de poliuretano termoplástico descritas, en las que el polioliol de poliéster de policaprolactona tiene un peso molecular medio en número (Mn) de 2.000 a 3.000.

- 5 La tecnología también proporciona las composiciones de poliuretano termoplástico descritas, en las que el componente prolongador de cadena comprende 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, o una combinación de los mismos.

10 La tecnología también proporciona las composiciones de poliuretano termoplástico descritas, en las que el componente de poliisocianato comprende además dicitohexilmetano-4,4'-diisocianato (H12MDI), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de lisina (LDI), diisocianato de 1,4-butano (BDI), diisocianato de isoforona (PDI), diisocianato de 1,4-ciclohexilo (CHDI), diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno (TODI), diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI), o cualquier combinación de los mismos.

15 La tecnología también proporciona las composiciones de poliuretano termoplástico descritas, en las que el componente de polioliol comprende además un polioliol de poliéster, polioliol de policarbonato, polioliol de polisiloxano, un polioliol de poliéster no de policaprolactona, o cualquier combinación de los mismos.

La tecnología también proporciona las composiciones de poliuretano termoplástico descritas, en las que el componente prolongador de cadena comprende además uno o más prolongadores de cadena de diol adicionales, prolongadores de cadena de diamina o una combinación de los mismos.

20 La tecnología también proporciona las composiciones de poliuretano termoplástico descritas, en las que la composición de poliuretano termoplástico comprende uno o más aditivos adicionales seleccionados del grupo que consiste en pigmentos, estabilizadores de UV, absorbentes de UV, antioxidantes, agentes lubricantes, estabilizadores térmicos, estabilizadores de hidrólisis, activadores de la reticulación, retardantes de llama, silicatos estratificados, cargas, colorantes, agentes de refuerzo, mediadores de la adhesión, modificadores de la resistencia al impacto y agentes antimicrobianos.

25 La tecnología incluye además un procedimiento de fabricación de cualquiera de las composiciones de poliuretano termoplástico descritas. En algunas realizaciones, el procedimiento incluye las etapas de: (I) hacer reaccionar: a) un poliisocianato; b) un componente de polioliol que comprende al menos un polioliol de poliéster de policaprolactona; y c) un componente prolongador de cadena que comprende al menos un prolongador de cadena de diol de fórmula general HO-(CH₂)_x-OH, en la que x es un número entero de 9 a 16. El poliisocianato y el prolongador de cadena constituyen un segmento duro de la composición de poliuretano termoplástico, y la composición de poliuretano termoplástico comprende del 59,8 al 77,0 por ciento en peso de segmento duro. La composición de poliuretano termoplástico resultante tiene una dureza Shore D superior a 50.

35 La tecnología también proporciona el procedimiento descrito de fabricación de las composiciones de poliuretano termoplástico descritas en el presente documento, procedimiento que comprende además la etapa de: (II) mezclar la composición de poliuretano termoplástico de la etapa (I) con uno o más aditivos adicionales seleccionados del grupo que consiste en pigmentos, estabilizadores de UV, absorbentes de UV, antioxidantes, agentes lubricantes, estabilizadores térmicos, estabilizadores de hidrólisis, activadores de la reticulación, retardantes de llama, silicatos estratificados, cargas, colorantes, agentes de refuerzo, mediadores de la adhesión, modificadores de la resistencia al impacto y agentes antimicrobianos.

40 La tecnología incluye además un artículo que incluye cualquiera de las composiciones de poliuretano termoplástico descritas.

45 La tecnología incluye además un procedimiento de mejora de las propiedades de recuperación de una composición de poliuretano termoplástico, procedimiento que incluye las etapas de: (1) hacer reaccionar: a) un poliisocianato; b) un componente de polioliol que comprende al menos un polioliol de poliéster de policaprolactona; y c) un componente prolongador de cadena que comprende al menos un prolongador de cadena de diol de fórmula general HO-(CH₂)_x-OH, en la que x es un número entero de 9 a aproximadamente 16. El poliisocianato y el prolongador de cadena constituyen un segmento duro de la composición de poliuretano termoplástico, y la composición de poliuretano termoplástico comprende del 59,8 al 77,0 por ciento en peso de segmento duro. La composición de poliuretano termoplástico resultante tiene una dureza Shore D superior a 50.

50 **Descripción detallada**

A continuación, se describirán diversas características y realizaciones preferidas a modo ilustrativo y no limitante.

55 La tecnología descrita en el presente documento proporciona una composición de poliuretano termoplástico (TPU) que incluye el producto de reacción de: a) un poliisocianato; b) un componente de polioliol que comprende al menos un polioliol de poliéster de policaprolactona; y c) un componente prolongador de cadena que comprende al menos un prolongador de cadena de diol de fórmula general HO-(CH₂)_x-OH, en la que x es un número entero de 9 a 16. El

poliisocianato y el prolongador de cadena constituyen un segmento duro de la composición de poliuretano termoplástico, y la composición de poliuretano termoplástico comprende del 59,8 al 77,0 por ciento en peso de segmento duro. La composición de poliuretano termoplástico resultante tiene una dureza Shore D superior a 50 y, en otras realizaciones, de al menos 60, medida según la norma ASTM D2240.

5 El poliisocianato

Las composiciones de TPU descritas en el presente documento se fabrican usando: (a) un componente de poliisocianato, que incluye uno o más poliisocianatos. En algunas realizaciones, el componente de poliisocianato incluye uno o más diisocianatos.

10 Los poliisocianatos adecuados incluyen diisocianatos aromáticos, diisocianatos alifáticos o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el componente de poliisocianato incluye uno o más diisocianatos aromáticos. En algunas realizaciones, el componente de poliisocianato está esencialmente exento o incluso completamente exento de diisocianatos alifáticos.

15 Los ejemplos de poliisocianatos útiles incluyen diisocianatos aromáticos tales como isocianato de 4,4-metilenbis(fenilo) (MDI), diisocianato de m-xileno (XDI), fenilen-1,4-diisocianato, naftalen-1,5-diisocianato y diisocianato de tolueno (TDI); así como diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 1,4-ciclohexilo (CHDI), decano-1,10-diisocianato, diisocianato de lisina (LDI), diisocianato de 1,4-butano (BDI), diisocianato de isoforona (PDI), diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno (TODI), diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI) y dicitlohexilmetano-4,4-diisocianato (H12MDI). Se pueden usar mezclas de dos o más poliisocianatos. En algunas realizaciones, el poliisocianato es MDI y/o H12MDI. En algunas realizaciones, el poliisocianato incluye MDI. En algunas realizaciones, el poliisocianato puede incluir H12MDI. En algunas realizaciones, el componente de poliisocianato está esencialmente exento de, o incluso completamente exento de, diisocianato de hexametileno (HDI).

25 En algunas realizaciones, el poliuretano termoplástico se prepara con un componente de poliisocianato que incluye MDI. En algunas realizaciones, el poliuretano termoplástico se prepara con un componente de poliisocianato que consiste esencialmente en MDI. En algunas realizaciones, el poliuretano termoplástico se prepara con un componente de poliisocianato que consiste en MDI.

En algunas realizaciones, el poliuretano termoplástico se prepara con un componente de poliisocianato que incluye (o consiste esencialmente en o incluso consiste en) MDI y al menos uno de H12MDI, HDI, TDI, IPDI, LDI, BDI, PDI, CHDI, TODI y NDI.

30 El componente de poliol

Las composiciones de TPU descritas en el presente documento se preparan usando: (b) un componente de poliol que comprende al menos un poliol de poliéster de policaprolactona.

35 Los polioles de poliéster de policaprolactona útiles en la tecnología descrita en el presente documento incluyen dioles de poliéster derivados de monómeros de caprolactona. Los polioles de poliéster de policaprolactona están terminados por grupos hidroxilo primarios. Los polioles de poliéster de policaprolactona adecuados se pueden fabricar a partir de ϵ -caprolactona y un iniciador bifuncional tal como dietilenglicol, 1,4-butanodiol o cualquiera de los otros glicoles y/o dioles enumerados en el presente documento. En algunas realizaciones, los polioles de poliéster de policaprolactona son dioles de poliéster lineales derivados de monómeros de caprolactona.

40 Los ejemplos útiles incluyen CAPA™ 2202A, un diol de poliéster lineal de peso molecular medio en número (PMn) de 2.000 y CAPA™ 2302A, un diol de poliéster lineal de PMn 3.000, ambos comercializados por Perstorp Polyols Inc. Estos materiales también se pueden describir como polímeros de 2-oxepanona y 1,4-butanodiol.

45 Los polioles de poliéster de policaprolactona se pueden preparar a partir de 2-oxepanona y un diol, en los que el diol puede ser 1,4-butanodiol, dietilenglicol, monoetilenglicol, hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol o cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el diol usado para preparar el poliol de poliéster de policaprolactona es lineal. En algunas realizaciones, el poliol de poliéster de policaprolactona se prepara a partir de 1,4-butanodiol.

En algunas realizaciones, el poliol de poliéster de policaprolactona tiene un peso molecular medio en número de 2.000 a 3.000.

50 En algunas realizaciones, el componente de poliol usado para preparar el TPU incluye además uno o más polioles adicionales. Los ejemplos de polioles adicionales adecuados incluyen un poliol de poliéster, poliol de policarbonato, poliol de polisiloxano, poliol de poliéster no policaprolactona, o cualquier combinación de los mismos. En otras realizaciones, el componente de poliol usado para preparar el TPU está exento de uno o más de estos polioles adicionales y, en algunas realizaciones, el componente de poliol consiste esencialmente en el poliol de poliéster de policaprolactona descrito anteriormente. En otras realizaciones, el componente de poliol usado para preparar el TPU está exento de polioles de poliéster.

Estos polioles adicionales opcionales también se pueden describir como productos intermedios terminados en hidroxilo. Cuando están presentes, pueden incluir uno o más poliésteres no de policaprolactona terminados en hidroxilo, uno o más poliéteres terminados en hidroxilo, uno o más policarbonatos terminados en hidroxilo, uno o más polisiloxanos terminados en hidroxilo o mezclas de los mismos.

5 Los productos intermedios de poliéster no de policaprolactona terminado en hidroxilo adecuados incluyen poliésteres lineales no de policaprolactona lineales que tienen un peso molecular medio en número (PMn) de aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000, de aproximadamente 700 a aproximadamente 5.000, o de aproximadamente 700 a aproximadamente 4.000, y tienen, en general, un índice de acidez normalmente inferior a 1,3 o inferior a 0,5. El peso molecular se determina mediante el ensayo de los grupos funcionales terminales, y se refiere al peso molecular
10 medio en número. Los productos intermedios de poliéster pueden producirse mediante (1) una reacción de esterificación de uno o más glicoles con uno o más ácidos o anhídridos dicarboxílicos; o (2) una reacción de transesterificación, es decir, la reacción de uno o más glicoles con ésteres de ácidos dicarboxílicos. En general, se prefieren las relaciones molares superiores a más de un mol de glicol con respecto al ácido para obtenerse cadenas lineales que tengan una preponderancia de grupos hidroxilo terminales. Los ácidos dicarboxílicos del poliéster deseado pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, o combinaciones de los mismos. Los ácidos dicarboxílicos adecuados que se pueden usar solos o en mezclas, en general, tienen un total de 4 a 15 átomos de carbono, e incluyen: ácido succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, dodecanodioico, isoftálico, tereftálico, ciclohexano dicarboxílico y similares. También se pueden usar anhídridos de los ácidos dicarboxílicos anteriores, tales como anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico o similares. El ácido adípico suele ser un ácido
20 preferido. Los glicoles que se hacen reaccionar para formar un producto intermedio de poliéster no de policaprolactona deseable pueden ser alifáticos, aromáticos o combinaciones de los mismos, incluyendo cualquiera de los glicoles descritos anteriormente en el apartado de prolongadores de cadena, y tienen un total de 2 a 20 o de 2 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos adecuados incluyen etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, dexametilenglicol, dodecametilenglicol y mezclas de los mismos.

Los productos intermedios de poliéter terminados en hidroxilo adecuados incluyen polioles de poliéter derivados de un diol o poliol que tengan un total de 2 a 15 átomos de carbono. En algunas realizaciones, el diol o poliol se hace reaccionar con un éter que comprende un óxido de alquileo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, normalmente, óxido de etileno u óxido de propileno o mezclas de los mismos. Por ejemplo, el poliéter con funcionalidad hidroxilo
30 puede producirse haciendo reaccionar primero propilenglicol con óxido de propileno seguido de la reacción posterior con óxido de etileno. Los grupos hidroxilo primarios resultantes del óxido de etileno son más reactivos que los grupos hidroxilo secundarios y, por lo tanto, se prefieren. Los polioles de poliéter comerciales útiles incluyen poli(etilenglicol) que comprende óxido de etileno reaccionado con etilenglicol, poli(propilenglicol) que comprende óxido de propileno reaccionado con propilenglicol, poli(tetrametilenglicol) que comprende agua que reacciona con tetrahidrofurano (PTMEG). En algunas realizaciones, el producto intermedio de poliéter incluye PTMEG. Los polioles de poliéter adecuados incluyen también aductos de poliamida de un óxido de alquileo, y pueden incluir, por ejemplo, aducto de etilendiamina que comprende el producto de reacción de etilendiamina y óxido de propileno, aducto de dietilentriamina que comprende el producto de reacción de dietilentriamina con óxido de propileno y polioles de poliéter de tipo poliamida similares. Los copoliésteres también se pueden utilizar en la tecnología descrita
40 en el presente documento. Los copoliésteres típicos incluyen el producto de reacción de THF y óxido de etileno o de THF y óxido de propileno. Estos están disponibles en BASF como Poly THF B, un copolímero de bloques, y poly THF R, un copolímero aleatorio. En general, los diversos productos intermedios de poliéter tienen un peso molecular medio en número (PMn) determinado mediante ensayo de los grupos funcionales terminales que es un peso molecular medio superior a aproximadamente 700, tal como de aproximadamente 700 a aproximadamente 10.000, de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 5.000, o de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 2.500. En algunas realizaciones, el producto intermedio de poliéter incluye una mezcla de dos o más poliéteres de peso molecular diferente, tal como una mezcla de PTMEG de PMn 2.000 y PMn 1.000.

Los policarbonatos terminados en hidroxilo adecuados incluyen los preparados mediante la reacción de un glicol con un carbonato. La patente de EE.UU. n.º 4.131.731 desvela policarbonatos terminados en hidroxilo y su preparación.
50 Dichos policarbonatos son lineales y tienen grupos hidroxilo terminales con la exclusión esencial de otros grupos terminales. Los reactivos esenciales son glicoles y carbonatos. Los glicoles adecuados se seleccionan entre dioles cicloalifáticos y alifáticos que contienen de 4 a 40, e incluso de 4 a 12 átomos de carbono, y entre polioxiálquilenglicoles que contienen de 2 a 20 grupos alcoxi por molécula, conteniendo cada grupo alcoxi de 2 a 4 átomos de carbono. Los dioles adecuados incluyen dioles alifáticos que contienen de 4 a 12 átomos de carbono tales como 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,6-2,2,4-trimetilhexanodiol, 1,10-decanodiol, dilinoleilglicol hidrogenado, dioleilglicol hidrogenado; y dioles cicloalifáticos tales como 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-dimetilolciclohexano, 1,4-ciclohexanodiol, 1,3-dimetilolciclohexano, 1,4-endo-metilen-2-hidroxi-5-hidroximetilciclohexano y polialquilenglicoles. Los dioles usados en la reacción pueden ser un único diol o una mezcla de dioles dependiendo de las propiedades deseadas en el producto acabado. Los compuestos intermedios
55 de policarbonato con terminación hidroxilo se conocen en general en la técnica y en la literatura. Los carbonatos adecuados se seleccionan entre carbonatos de alquileo compuestos por un anillo de 5 a 7 miembros. Los carbonatos adecuados para su uso en la presente invención incluyen carbonato de etileno, carbonato de trimetileno, carbonato de tetrametileno, carbonato de 1,2-propileno, carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno,

- carbonato de 1,2-etileno, carbonato de 1,3-pentileno, carbonato de 1,4-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno y carbonato de 2,4-pentileno. Además, en el presente documento, son adecuados los dialquilcarbonatos, carbonatos cicloalifáticos y diarilcarbonatos. Los dialquilcarbonatos pueden contener de 2 a 5 átomos de carbono en cada grupo alquilo, y son ejemplos específicos de los mismos el dietilcarbonato y el dipropilcarbonato. Los carbonatos cicloalifáticos, en especial, los carbonatos dicicloalifáticos, pueden contener de 4 a 7 átomos de carbono en cada estructura cíclica, y puede haber una o dos de dichas estructuras. Cuando un grupo es cicloalifático, el otro puede ser alquilo o arilo. Por otra parte, si un grupo es arilo, el otro puede ser alquilo o cicloalifático. Los ejemplos de diarilcarbonatos adecuados, que pueden contener de 6 a 20 átomos de carbono en cada grupo arilo, son difenilcarbonato, ditolilcarbonato y dinaftilcarbonato.
- Los polioles de polisiloxano adecuados incluyen alfa-omega-hidroxilo o amina o ácido carboxílico o tiol o polisiloxanos con terminación epoxi. Los ejemplos incluyen poli(dimetilsiloxano) con terminación de un grupo hidroxilo o amina o ácido carboxílico o tiol o epoxi. En algunas realizaciones, los polioles de polisiloxano son polisiloxanos con terminación hidroxilo. En algunas realizaciones, los polioles de polisiloxano tienen un peso molecular medio en número en el intervalo de 300 a 5.000, o de 400 a 3.000.
- Los polioles de polisiloxano pueden obtenerse mediante la reacción de deshidrogenación entre un hidruro de polisiloxano y un alcohol polihídrico alifático o alcohol polioxilquiénico para introducir los grupos hidroxil alcoholicos en la cadena principal de polisiloxano. Los ejemplos adecuados incluyen poli(dimetilsiloxano) con terminación alfa-omega-hidroxipropilo y poli(dimetilsiloxano) con terminación alfa-omega-amino-propilo, estando ambos materiales disponibles en el mercado. Otros ejemplos incluyen copolímeros de los materiales de poli(dimetilsiloxano) con un poli(óxido de alquilen).
- En algunas realizaciones, el componente de polioli usado para preparar el TPU incluye además (o consiste esencialmente en o incluso consiste en) un polioli de poliéster de policaprolactona y uno o más polioles adicionales seleccionados del grupo que consiste en un polioli de poliéter, polioli de policarbonato, polioli de polisiloxano, un polioli de poliéster no de policaprolactona, o cualquier combinación de los mismos.

- En algunas realizaciones, el poliuretano termoplástico se prepara con un componente de polioli que consiste esencialmente en polioli de poliéster de policaprolactona. En algunas realizaciones, el poliuretano termoplástico se prepara con un componente de polioli que consiste en polioli de poliéster de policaprolactona.

El prolongador de cadena

- Las composiciones de TPU descritas en el presente documento se preparan usando: (c) un componente prolongador de cadena que incluye al menos un prolongador de cadena de diol de fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x\text{-OH}$, en la que x es un número entero de 9 a 16. En otras realizaciones, x es un número entero de 9 a 12. En otras realizaciones, x es el número entero 9 o 12.
- Los prolongadores de cadena de diol útiles incluyen 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el componente prolongador de cadena incluye (o consiste esencialmente en o incluso consiste en) 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el componente prolongador de cadena incluye (o consiste esencialmente en o incluso consiste en) 1,9-nonanodiol, 1,12-dodecanodiol o una combinación de los mismos.
- En algunas realizaciones, el componente prolongador de cadena puede incluir además uno o más prolongadores de cadena adicionales. Estos prolongadores de cadena adicionales no están demasiado limitados, y pueden incluir dioles (distintos de los descritos anteriormente), diaminas y combinaciones de los mismos.
- Los prolongadores de cadena adicionales adecuados incluyen compuestos polihidroxílicos relativamente pequeños, por ejemplo, glicoles alifáticos inferiores o de cadena corta que tienen de 2 a 20, o 2 a 12, o 2 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos adecuados incluyen etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol (BDO), 1,6-hexanodiol (HDO), 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 4-ciclohexanodimetanol (CHDM), 2,2-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]propano (HEPP), hexametilendiol, heptanodiol, nonanodiol, dodecanodiol, etilendiamina, butanodiamina, hexametilendiamina e hidroxietil-resorcinol (HER) y similares, así como mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena incluye BDO, HDO, o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena incluye BDO. Se podrían usar otros glicoles, tales como glicoles aromáticos, pero, en algunas realizaciones, los TPU descritos en el presente documento están esencialmente exentos o incluso completamente exentos de dichos materiales.
- En algunas realizaciones, el prolongador de cadena adicional incluye un prolongador de cadena cíclico. Los ejemplos adecuados incluyen CHDM, HEPP, HER, y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena adicional incluye un prolongador de cadena cíclico aromático, por ejemplo, HEPP, HER o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena adicional incluye un prolongador de cadena cíclico alifático, por ejemplo, CHDM. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena adicional está sustancialmente exento o incluso completamente, exento de prolongadores de cadena aromática, por ejemplo, prolongadores de cadena cíclica aromática. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena adicional

está sustancialmente exento o incluso completamente exento de polisiloxanos.

Las composiciones de poliuretano termoplástico

5 Las composiciones descritas en el presente documento son composiciones de TPU. Contienen uno o más TPU. Estos TPU se preparan haciendo reaccionar: a) el componente de poliisocianato descrito anteriormente; b) el componente de polioliol que concluye al menos con un polioliol de poliéster de policaprolactona descrito anteriormente; y c) el componente prolongador de cadena que incluye al menos un prolongador de cadena de diol de fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x\text{-OH}$, en la que x es un número entero de 9 a 16 descrito anteriormente.

10 El TPU resultante tiene una dureza Shore D superior a 40, en algunas realizaciones superior a 50 y en otras realizaciones más de al menos 60, medida según ASTM D2240. En otras realizaciones, estos valores de dureza pueden aplicarse a la composición de TPU total, es decir, la composición de TPU resultante tiene una dureza Shore D superior a 50 y en algunas realizaciones de al menos 60.

El TPU resultante también puede tener un valor de turbidez inferior a 36, medido según ASTM D1003.

15 En algunas realizaciones, el TPU resultante también puede tener un valor de rebote superior a 35, medido mediante el procedimiento de rebote de bola de caída, como se describe en la patente de EE.UU. n.º 6221999. Para dicho ensayo, se deja caer una bola de acero inoxidable de 12,7 mm de diámetro por un dispositivo mecánico desde una altura de un metro sobre una muestra de ensayo de 15,875 mm de espesor. Se usan una escala en incrementos de centímetros detrás de la bola y una muestra de poliuretano para determinar el porcentaje de rebote de la altura original de un metro que se alcanzó en el primer rebote. La muestra de ensayo se monta de manera que no pueda moverse ni vibrar, y la superficie de montaje y el soporte, si lo hay, no puedan absorber energía, por ejemplo, una plataforma de acero pesado. El espesor de la muestra de poliuretano podría variar en $\pm 1/8$ sin un efecto significativo sobre el resultado del porcentaje de rebote. Se realizaron diez rebotes con los cinco mejores promediados.

20

En algunas realizaciones, el TPU tiene una dureza Shore D superior a 40, 50 o incluso 60, un valor de turbidez inferior a 36 y un valor de rebote superior a 35.

25 En algunas realizaciones, el TPU resultante también puede tener un valor de análisis mecánico dinámico (DMA), una indicación de sus propiedades de recuperación, medido a 0,1 rad/s inferior a 0,5000, y un valor de DMA medido a 100 rad/s inferior a 0,3200. El ensayo de DMA se completa completando un barrido dinámico de frecuencias con el uso de un sistema ARES de Rheometrics en un modo de torsión en sección rectangular, muestras de 10 mm por 12,7 mm por 1,0 mm, a una temperatura de 23 °C, una tensión del 0,2 % y frecuencias de 0,1 a 100 rad/s.

30 En otras realizaciones, estos valores de turbidez y rebote pueden aplicarse a la composición de TPU total, es decir, la composición de TPU resultante puede tener un valor de turbidez inferior a 36 y un valor de rebote superior a 35, además de tener una dureza Shore D superior a 50 y, en otras realizaciones, de al menos 60.

En algunas realizaciones, la relación molar del prolongador de cadena con respecto al polioliol del TPU no está limitada siempre que se cumplan los requisitos de dureza. En algunas realizaciones, la relación molar del prolongador de cadena con respecto al polioliol del TPU es de 6,51 a 21,37.

35 El contenido en segmento duro del TPU, calculado añadiendo el contenido en porcentaje en peso de prolongador de cadena y poliisocianato del TPU y dividiendo ese total entre la suma del contenido en porcentaje en peso del prolongador de cadena, poliisocianato y polioliol del TPU es del 59,8 al 77,0 por ciento.

40 Es decir, en algunas realizaciones, el TPU se prepara a partir del poliisocianato descrito, el polioliol descrito (es decir, uno o más polioliolos de poliéster de policaprolactona) y el prolongador de cadena descrito (es decir, uno o más prolongadores de cadena de diol de fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x\text{-OH}$, en la que x es un número entero de 9 a aproximadamente 16) donde la relación molar del prolongador de cadena con respecto al polioliol del TPU es de 6,51 a 21,37, y el contenido de segmento duro del TPU es del 59,8 al 77,0 por ciento.

45 Como se ha indicado anteriormente, las composiciones descritas incluyen los materiales de TPU descritos anteriormente y también composiciones de TPU que incluyen dichos materiales de TPU y uno o más componentes adicionales. Estos componentes adicionales incluyen otros materiales poliméricos que pueden mezclarse con el TPU descrito en el presente documento. Estos componentes adicionales incluyen uno o más aditivos que se pueden añadir al TPU, o mezcla que contiene el TPU, para afectar a las propiedades de la composición.

50 El TPU descrito en el presente documento también se puede mezclar con uno o más polímeros. Los polímeros con los que el TPU descrito en el presente documento puede mezclarse no están demasiado limitados. En algunas realizaciones, las composiciones descritas incluyen dos o más de los materiales de TPU descritos. En algunas realizaciones, las composiciones incluyen al menos uno de los materiales de TPU descritos y al menos otro polímero, que no es uno de los materiales de TPU descritos.

Los polímeros que se pueden usar en combinación con los materiales de TPU descritos en el presente documento también incluyen más materiales de TPU convencionales tales como TPU a base de poliéster no de caprolactona,

TPU a base de poliéter o TPU que contiene tanto grupos de poliéster no de caprolactona como de poliéter. Otros materiales adecuados que se pueden mezclar con los materiales de TPU descritos en el presente documento incluyen policarbonatos, poliolefinas, polímeros estirénicos, polímeros acrílicos, polímeros de polioximetileno, poliamidas, óxidos de polifenileno, sulfuros de polifenileno, cloruros de polivinilo, cloruros de polivinilo clorados, ácidos polilácticos o combinaciones de los mismos.

Los polímeros para su uso en las mezclas descritas en el presente documento incluyen homopolímeros y copolímeros. Los ejemplos adecuados incluyen: (i) una poliolefina (PO), tal como polietileno (PE), polipropileno (PP), polibuteno, caucho de etileno-propileno (EPR), polioxietileno (POE), copolímero de olefina cíclica (COC) o combinaciones de los mismos; (ii) un estireno, tal como poliestireno (PS), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), estireno-acrilonitrilo (SAN), caucho de estireno-butadieno (SBR o HIPS), polialfametilestireno, estireno-anhídrido maleico (SMA), copolímero de estireno y butadieno (SBC) (tal como copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS) y copolímero de estireno-etileno/butadieno-estireno (SEBS)), copolímero de estireno-etileno/propileno-estireno (SEPS), látex de estireno-butadieno (SBL), SAN modificado con Monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM) y/o elastómeros acrílicos (por ejemplo, copolímeros de PS-SBR) o combinaciones de los mismos; (iii) un poliuretano termoplástico (TPU) distinto de los descritos anteriormente; (iv) una poliamida, tal como Nylon™, que incluye poliamida 6,6 (PA66), poliamida 1,1 (PA11), poliamida 1,2 (PA12), una copoliamida (COPA) o combinaciones de las mismas; (v) un polímero acrílico, tal como acrilato de polimetilo, polimetilmetacrilato, un copolímero de metilmetacrilato-estireno (MS) o combinaciones de los mismos; (vi) un cloruro de polivinilo (PVC), un cloruro de polivinilo clorado (CPVC) o combinaciones de los mismos; (vii) un polioximetileno tal como poliacetil; (viii) un poliéter tal como tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), copoliésteres y/o elastómeros de poliéter (COPE), incluyendo copolímeros de bloques de poliéter-éster tales como tereftalato de polietileno modificado con glicol (PETG), ácido poliláctico (PLA), ácido poliglicólico (PGA), copolímeros de PLA y PGA o combinaciones de los mismos; (ix) un policarbonato (PC), un sulfuro de polifenileno (PPS), un óxido de polifenileno (PPO) o combinaciones de los mismos; o combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, estas mezclas incluyen uno o más materiales poliméricos adicionales seleccionados de los grupos (i), (iii), (vii), (viii), o alguna combinación de los mismos. En algunas realizaciones, estas mezclas incluyen uno o más materiales poliméricos adicionales seleccionados del grupo (i). En algunas realizaciones, estas mezclas incluyen uno o más materiales poliméricos adicionales seleccionados del grupo (iii). En algunas realizaciones, estas mezclas incluyen uno o más materiales poliméricos adicionales seleccionados del grupo (vii). En algunas realizaciones, estas mezclas incluyen uno o más materiales poliméricos adicionales seleccionados del grupo (viii).

Los aditivos adicionales adecuados para su uso en las composiciones de TPU descritas en el presente documento no están demasiado limitados. Los aditivos adecuados incluyen pigmentos, estabilizadores de UV, absorbentes de UV, antioxidantes, agentes lubricantes, estabilizadores térmicos, estabilizadores de hidrólisis, activadores de reticulación, retardantes de llama, silicatos estratificados, cargas, colorantes, agentes de refuerzo, mediadores de la adhesión, modificadores de la resistencia al impacto, agentes antimicrobianos y cualquier combinación de los mismos.

En algunas realizaciones, el componente adicional es un retardante de llama. Los retardantes de llama adecuados no están demasiado limitados y pueden incluir un retardante de llama de fosfato de boro, un óxido de magnesio, un dipentaeritrol, un polímero de politetrafluoroetileno (PTFE) o cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones, este retardante de llama puede incluir un retardante de llama de fosfato de boro, un óxido de magnesio, un dipentaeritrol o cualquier combinación de los mismos. Un ejemplo adecuado de un retardante de llama de fosfato de boro es BUDIT 326, disponible en el mercado en Budenheim EE.UU., Inc. Cuando está presente, el componente retardante de llama puede estar presente en una cantidad del 0 al 10 por ciento en peso de la composición total de TPU, en otras realizaciones, del 0,5 al 10, o del 1 al 10, o del 0,5 o 1 al 5, o del 0,5 al 3, o incluso del 1 al 3 por ciento en peso de la composición total de TPU.

Las composiciones de TPU descritas en el presente documento también pueden incluir aditivos adicionales, que pueden denominarse estabilizadores. Los estabilizadores pueden incluir antioxidantes tales como fenoles, fosfitos, tioésteres y aminas, fotoestabilizadores tales como fotoestabilizadores de amina impedida y absorbentes de UV de benzotiazol, y otros estabilizadores de procedimiento y combinaciones de los mismos. En una realización, el estabilizador preferido es Irganox 1010 de BASF y Naugard 445 de Chemtura. El estabilizador se usa en una cantidad del aproximadamente 0,1 por ciento en peso al aproximadamente 5 por ciento en peso, en otra realización, del aproximadamente 0,1 por ciento en peso al aproximadamente 3 por ciento en peso y, en otra realización, del aproximadamente 0,5 por ciento en peso al aproximadamente 1,5 por ciento en peso de la composición de TPU.

Además, se pueden emplear diversos componentes retardantes de llama inorgánicos convencionales en la composición de TPU. Los retardantes de llama inorgánicos adecuados incluyen cualquiera de los conocidos por los expertos en la materia, tales como óxidos metálicos, óxidos metálicos hidratados, carbonatos metálicos, fosfato amónico, polifosfato amónico, carbonato cálcico, óxido de antimonio, arcilla, arcillas minerales que incluyen talco, caolín, wollastonita, nanoarcilla, arcilla montmorillonita que se suele denominar nanoarcilla, y mezclas de los mismos. En una realización, el paquete retardante de llama incluye talco. El talco del paquete retardante de llama potencia las propiedades de alto índice de oxígeno limitante (LOI). Los retardantes de llama inorgánicos se pueden usar en una cantidad del 0 al aproximadamente 30 por ciento en peso, del aproximadamente 0,1 por ciento en peso

al aproximadamente 20 por ciento en peso, en otra realización, del aproximadamente 0,5 por ciento en peso al aproximadamente 15 por ciento en peso del peso total de la composición de TPU.

5 Se pueden usar otros aditivos opcionales adicionales en las composiciones de TPU descritas en el presente documento. Los aditivos incluyen colorantes, antioxidantes (incluyendo fenoles, fosfitos, tioésteres y/o aminas), antiozonantes, estabilizadores, cargas inertes, lubricantes, inhibidores, estabilizadores de la hidrólisis, fotoestabilizadores, fotoestabilizadores de aminas impedidas, absorbente de UV de benzotriazol, estabilizadores térmicos, estabilizadores para evitar la decoloración, colorantes, pigmentos, cargas inorgánicas y orgánicas, agentes de refuerzo y combinaciones de los mismos.

10 Todos los aditivos descritos anteriormente se pueden usar en una cantidad eficaz habitual para estas sustancias. Los aditivos no retardantes de llama pueden usarse en cantidades del aproximadamente 0 al aproximadamente 30 por ciento en peso, en una realización, del aproximadamente 0,1 al aproximadamente 25 por ciento en peso y, en otra realización, del aproximadamente 0,1 al aproximadamente 20 por ciento en peso del peso total de la composición de TPU.

15 Estos aditivos adicionales se pueden incorporar a los componentes de, o a la mezcla de reacción para, la preparación de la resina de TPU o tras la elaboración de la resina de TPU. En otro procedimiento, todos los materiales pueden mezclarse con la resina de TPU y después fundirse, o pueden incorporarse directamente a la masa fundida de la resina de TPU.

20 Los materiales de TPU descritos anteriormente pueden prepararse mediante un procedimiento que incluye la etapa de (I) hacer reaccionar: a) el componente de poliisocianato descrito anteriormente; b) el componente de polioli que comprende al menos un polioli de poliéster de policaprolactona descrito anteriormente; y c) un componente prolongador de cadena que comprende al menos un prolongador de cadena de diol de fórmula general HO-(CH₂)_x-OH, en la que x es un número entero de 9 a aproximadamente 16 descrito anteriormente. El procedimiento da lugar al material de TPU que tiene una dureza Shore D superior a 50.

25 El procedimiento puede incluir además la etapa de: (II) mezclar la composición de TPU de la etapa (I) con uno o más componentes de la mezcla, incluyendo uno o más materiales de TPU adicionales y/o polímeros, incluyendo cualquiera de los descritos anteriormente.

30 El procedimiento puede comprender además la etapa de: (II) mezclar la composición de TPU de la etapa (I) con uno o más aditivos adicionales seleccionados del grupo que consiste en pigmentos, estabilizadores de UV, absorbentes de UV, antioxidantes, agentes lubricantes, estabilizadores térmicos, estabilizadores de hidrólisis, activadores de la reticulación, retardantes de la llama, silicatos estratificados, cargas, colorantes, agentes de refuerzo, mediadores de la adhesión, modificadores de la resistencia al impacto y agentes antimicrobianos.

35 El procedimiento puede incluir además la etapa de: (II) mezclar la composición de TPU de la etapa (I) con uno o más componentes de la mezcla, incluyendo uno o más materiales de TPU adicionales y/o polímeros, incluyendo cualquiera de los descritos anteriormente; y/o la etapa de: (II) mezclar la composición de TPU de la etapa (I) con uno o más aditivos adicionales seleccionados del grupo que consiste en pigmentos, estabilizadores de UV, absorbentes de UV, antioxidantes, agentes lubricantes, estabilizadores térmicos, estabilizadores de hidrólisis, activadores de la reticulación, retardantes de la llama, silicatos estratificados, cargas, colorantes, agentes de refuerzo, mediadores de la adhesión, modificadores de la resistencia al impacto y agentes antimicrobianos.

40 Los materiales y/o las composiciones de TPU que se describen en el presente documento se pueden usar en la preparación de uno o más artículos. El tipo específico de artículos que pueden fabricarse a partir de los materiales y/o de las composiciones de TPU que se describen en el presente documento no está demasiado limitado.

45 La tecnología descrita en el presente documento también proporciona un procedimiento de mejora de las propiedades de recuperación de materiales y/o composición de TPU. El procedimiento implica el uso del polioli de poliéster de policaprolactona descrito anteriormente y del componente prolongador de cadena que comprende al menos un prolongador de cadena de diol de fórmula general HO-(CH₂)_x-OH, en la que x es un número entero de 9 a aproximadamente 16 descrito anteriormente para preparar un material de TPU, en lugar de o en combinación con el polioli y el prolongador de cadena del TPU original, dando lugar a un material de TPU y/o composiciones con mejores propiedades de recuperación. En algunas realizaciones, esta mejora se logra manteniendo la dureza del TPU, de manera que el material y/o la composición de TPU tenga una dureza Shore D superior a 50 y, en otras realizaciones, de al menos 60.

50 La invención proporciona además un artículo hecho con los materiales y/o las composiciones de TPU que se describen en el presente documento. En algunas realizaciones, estos artículos se preparan mediante formación de espuma, moldeo por soplado, moldeo por inyección o cualquier combinación de los mismos.

55 La cantidad de cada componente químico descrito se presenta excluyendo cualquier disolvente o aceite diluyente, que puede estar presente habitualmente en el material comercial, es decir, sobre una base química activa, a menos que se indique lo contrario. Sin embargo, a menos que se indique lo contrario, cada producto químico o composición química a la que se hace referencia en el presente documento debe interpretarse como un material de calidad

comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales que normalmente se entiende que están presentes en la calidad comercial.

5 Se sabe que algunos de los materiales descritos anteriormente pueden interactuar en la formulación final, de manera que los componentes de la formulación final pueden ser diferentes de los que se añaden inicialmente. Por ejemplo, los iones metálicos (de, por ejemplo, un retardante de llama) pueden migrar a otros sitios ácidos o aniónicos de otras moléculas. Los productos formados de este modo, incluyendo los productos formados al emplear la composición de la tecnología descrita en el presente documento en su uso previsto, pueden no ser susceptibles de una descripción fácil. Sin embargo, la totalidad de dichas modificaciones y productos de reacción se incluyen dentro del alcance de la tecnología descrita en el presente documento; la tecnología descrita en el presente documento engloba la composición preparada mezclando los componentes descritos anteriormente.

Ejemplos

La tecnología descrita en el presente documento puede entenderse mejor con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

15 Se prepara una serie de ejemplos de TPU para demostrar los beneficios de la invención. Las formulaciones de los ejemplos de TPU se resumen en las siguientes tablas. Cada uno de los ejemplos se prepara mediante moldeo por compresión.

Tabla 1: Formulaciones de ejemplos de TPU

	Polisocianato ¹	Poliol ²	Prolongador de cadena ³	Relación molar de CE:poliol ⁴	Porcentaje de segmento duro ⁵
Ej. de la inv. 1	MDI	CAP2K	DDO	7,89	66,0
Ej. de la inv. 2	MDI	CAP3K	NDO	10,64	61,0
Ej. de la inv. 3	MDI	CAP3K	DDO	12,90	67,3
Ej. de la inv. 4	MDI	CAP2K	NDO	6,51	59,8
Ej. comp. 5	MDI	BDO/HDO-A	NDO	6,26	51,7
Ej. comp. 6	MDI	BDO/HDO-A	NDO	13,96	69,4
Ej. de la inv. 7	MDI	CAP3K	DDO	21,37	77,0
Ej. de la inv. 8	MDI	CAP2K	DDO	13,32	76,1
Ej. de la inv. 9	MDI	CAP3K	NDO	15,93	69,7
Ej. de la inv. 10	MDI	CAP2K	NDO	9,93	68,8
Ej. comp. 11	MDI	BDO-A	PDO	19,62	76,7
Ej. comp. 12	MDI	BDO/HDO-A	DDO	18,73	76,8
Ej. comp. 13	MDI	BDO/HDO-A	DDO	11,26	67,0
Ej. comp. 14	MDI	CAP2K	PDO	6,41	56,2
Ej. comp. 15	MDI	BDO-A	DDO	15,14	76,4
Ej. comp. 16	MDI	BDO-A	HDO	7,05	56,5
Ej. comp. 17	MDI	BDO-A	HDO	11,03	66,3
Ej. comp. 18	MDI	DDO/DDA	DDO	9,27	80,0
Ej. comp. 19	MDI	BDO-A	DDO	9,02	66,4
Ej. comp. 20	MDI	BDO-A	PDO	7,30	56,4
Ej. comp. 21	MDI	DDO/DDA	DDO	19,33	80,3
Ej. comp. 22	MDI	BDO-A	PDO	11,55	66,5
Ej. comp. 23	MDI	CAP2K	PDO	10,20	66,3
Ej. comp. 24	MDI	BDO-A	HDO	18,34	76,2
Ej. comp. 25	MDI	DDO/DDA	DDO	3,15	60,0
Ej. comp. 26	MDI	CAP2K	HDO	16,24	76,0
Ej. comp. 27	MDI	CAP2K	HDO	9,73	66,1
Ej. comp. 28	MDI	CAP2K	BDO	10,71	66,5
Ej. comp. 29	MDI	CAP2K	PDO	17,41	76,6
Ej. comp. 30	MDI	DDO/DDA	DDO	6,87	60,3
Ej. comp. 31	MDI	DDO/DDA	DDO	2,70	40,0
Ej. comp. 32	MDI	BDO-A	BDO	12,11	66,6

(continuación)

	Poliisocianato ¹	Poliol ²	Prolongador de cadena ³	Relación molar de CE:poliol ⁴	Porcentaje de segmento duro ⁵
Ej. comp. 33	MDI	DDO/DDA	DDO	0,66	19,9
Ej. comp. 34	MDI	CAP2K	BDO	6,64	56,1
Ej. comp. 35	MDI	BDO-A	BDO	7,56	56,3
Ej. comp. 36	MDI	CAP2K	HDO	6,18	56,3
Ej. comp. 37 ⁶	MDI	Ninguno	Ninguno	---	---
Ej. comp. 38	MDI	BDO-A	BDO	19,97	76,3
Ej. comp. 39	MDI	CAP2K	BDO	17,73	76,2

1 - Para la columna de poliisocianato: MDI es 4,4'-metilbis(fenil-isocianato).
 2 - Para la columna de poliol: CAP2K es un poliol de poliéster de policaprolactona de peso molecular medio en número de 2.000; CAP3K es un poliol de poliéster de policaprolactona de peso molecular medio en número de 3.000; BDO/HDO-A es un poliol de poliéster de adipato de peso molecular medio en número de 2.500 hecho de una mezcla de 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol; BDO-A es un poliol de poliéster de adipato de peso molecular medio en número de 2.000 hecho de 1,4-butanodiol; DDO/DDA es un poliol de peso molecular medio en número de 1.000 o 2.000 hecho de una mezcla de 1,12-dodecanodiol y ácido 1,12-dodecanoico.
 3 - Para la columna de prolongador de cadena: DDO es 1,12-dodecanodiol; NDO es 1,9-nonanodiol; PDEO es 1,5-pentanodiol; HDO es 1,6-hexanodiol; BDO es 1,4-butanodiol.
 4 - La proporción de CE:Poliol es la relación molar del prolongador de cadena con respecto al poliol en el TPU.
 5 - El porcentaje de segmento duro se calcula añadiendo el contenido en porcentaje en peso de prolongador de cadena y poliisocianato del TPU y dividiendo ese total entre la suma del contenido en porcentaje en peso del prolongador de cadena, poliisocianato y poliol del TPU.
 6 - El Ejemplo 37 es una amida de bloques de poliéter disponible en el mercado comercializada como PEBAX® 5533 por Arkema, que se incluye a efectos comparativos.

Se ensaya cada muestra para verificar la dureza y luego para medir las propiedades de turbidez, rebote y recuperación.

5 La dureza se ensaya según la ASTM D2240 para recoger la dureza Shore D de cada muestra. La turbidez se mide según la ASTM D1003, indicando un valor inferior una menor turbidez y, por lo tanto, un mejor resultado. El rebote se mide mediante el procedimiento de ensayo descrito anteriormente, indicando un valor más alto mejores propiedades de rebote.

10 Las muestras también se ensayan para verificar propiedades de recuperación aceptables según lo indicado por un valor de análisis mecánico dinámico (DMA). Los valores de DMA se miden completando un barrido dinámico de frecuencias usando un sistema ARES de Rheometrics una torsión de sección rectangular, muestras de 10 mm por 12,7 mm por 1,0 mm, a una temperatura de 23 °C, una tensión del 0,2 % y frecuencias de 0,1 a 100 rad/s. Los valores resultantes dan una indicación de las propiedades de recuperación de las muestras, donde un valor tan delta menor a una frecuencia dada representa mejores propiedades de recuperación.

Los resultados de este ensayo se resumen en la siguiente tabla.

15 **Tabla 2: Resultados de los ensayos de los ejemplos de TPU**

	Dureza	Turbidez	Rebote	Tan delta a 0,1 rad/s	Tan delta a 100 rad/s
Ej. de la inv. 1	54	32,2	45	0,1227	0,2656
Ej. de la inv. 2	61	32,3	41	0,1347	0,2532
Ej. de la inv. 3	56	32,3	44	0,1282	0,2477
Ej. de la inv. 4	60	32,5	44	0,1299	0,2757
Ej. comp. 5	53	33,0	27	0,0755	0,1813
Ej. comp. 6	70	33,0	12	0,3858	0,1720
Ej. de la inv. 7	67	33,4	72	0,2137	0,1268
Ej. de la inv. 8	66	33,4	70	0,1971	0,1379
Ej. de la inv. 9	65	33,6	54	0,4675	0,1774
Ej. de la inv. 10	65	33,7	56	0,4703	0,1786
Ej. comp. 11	76	37,0	27	0,0412	0,0308
Ej. comp. 12	67	38,8	71	0,1954	0,1428
Ej. comp. 13	59	39,1	45	0,1312	0,2410

(continuación)

	Dureza	Turbidez	Rebote	Tan delta a 0,1 rad/s	Tan delta a 100 rad/s
Ej. comp. 14	51	39,8	34	0,0159	0,2667
Ej. comp. 15	53	40,0	39	0,1911	0,3268
Ej. comp. 16	68	40,0	68	0,2538	0,1410
Ej. comp. 17	62	40,2	56	0,5057	0,1563
Ej. comp. 18	51	40,4	42	0,1636	0,2713
Ej. comp. 19	55	40,4	47	0,1525	0,2717
Ej. comp. 20	76	40,4	36	0,0343	0,0249
Ej. comp. 21	68	40,7	78	0,3914	0,1216
Ej. comp. 22	75	40,7	30	0,0608	0,0369
Ej. comp. 23	67	40,8	40	0,3267	0,1227
Ej. comp. 24	73	41,0	67	0,0541	0,0354
Ej. comp. 25	62	41,4	55	0,1593	0,1748
Ej. comp. 26	72	42,5	74	0,0482	0,0331
Ej. comp. 27	66	43,2	54	0,4221	0,1537
Ej. comp. 28	69	44,5	57	0,1326	0,1667
Ej. comp. 29	75	44,6	28	0,0359	0,0292
Ej. comp. 30	62	45,1	58	0,1360	0,1558
Ej. comp. 31	53	50,9	48	0,0791	0,1315
Ej. comp. 32	70	51,4	61	0,1309	0,1590
Ej. comp. 33	51	54,2	48	0,0679	0,0919
Ej. comp. 34	54	55,0	37	0,0916	0,1463
Ej. comp. 35	56	59,2	45	0,0948	0,1645
Ej. comp. 36	56	62,2	38	0,0710	0,1462
Ej. comp. 37	55	69	41	0,0294	0,0430
Ej. comp. 38	77	79,4	54	0,0956	0,0758
Ej. comp. 39	77	94,0	71	0,0990	0,0763

Los resultados muestran que el TPU duro descrito en el presente documento proporciona buenas propiedades de turbidez y rebote, manteniendo al mismo tiempo las propiedades de recuperación. Los ejemplos comparativos que carecen de uno o más elementos del TPU descrito en el presente documento no proporcionan la misma combinación de propiedades.

5

La mención de cualquier documento no es una admisión de que dicho documento se califique como técnica anterior ni constituya el conocimiento general del experto en ninguna de las jurisdicciones. Excepto en los ejemplos, o cuando se indique otra cosa explícitamente, todas las cantidades numéricas de dicha descripción que especifican cantidades de materiales, condiciones de reacción, pesos moleculares, número de átomos de carbono y similares, deben entenderse como modificadas el término "aproximadamente". Se ha de entender que los límites de cantidades, intervalos y proporciones superior e inferior establecidos en el presente documento pueden combinarse de manera independiente. De igual modo, los intervalos y las cantidades para cada elemento de la tecnología descrita en el presente documento se pueden usar junto con intervalos o cantidades para cualquiera de los otros elementos.

10

15

Como se usa en el presente documento, la expresión de transición "que comprende", que es sinónimo de "que incluye", "que contiene" o "caracterizado/a por", es incluyente o abierta, y no excluye elementos o etapas de procedimientos adicionales que no se hayan citado. Sin embargo, cada vez que se cita "que comprende" en el presente documento, se pretende que el término abarque también, como realizaciones alternativas, las expresiones "que consiste esencialmente en" y "que consiste en", en las que "que consiste en" excluye cualquier elemento o etapa no especificado y "que consiste esencialmente en" permite la inclusión de elementos o etapas adicionales no citados que no afectan sustancialmente a las características básicas y nuevas de la composición o del procedimiento en cuestión. Es decir, "que consiste esencialmente en" permite la inclusión de sustancias que no afecten sustancialmente a las características básicas y novedosas de la composición considerada.

20

REIVINDICACIONES

1. Una composición de poliuretano termoplástico que comprende el producto de reacción de:
 - a) un poliisocianato;
 - b) un componente de poliol que comprende al menos un poliol de poliéster de policaprolactona; y
 - c) un componente prolongador de cadena que comprende al menos un prolongador de cadena de diol de fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, en la que x es un número entero de 9 a 16; en la que el poliisocianato y el prolongador de cadena constituyen un segmento duro de la composición de poliuretano termoplástico, en la que la composición de poliuretano termoplástico comprende del 59,8 al 77,0 por ciento en peso de segmento duro y

en la que la composición de poliuretano termoplástico tiene una dureza Shore D medida de acuerdo con la ASTM D2240 superior a 50.
2. La composición de poliuretano termoplástico de la reivindicación 1, en la que:
 - i) la composición tiene un valor de turbidez medido de acuerdo con la ASTM D1003 inferior a 36; y
 - ii) la composición tiene un valor de rebote medido mediante un procedimiento de rebote de bola caída superior a 35.
3. La composición de poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que la composición de poliuretano termoplástico tiene una dureza Shore D medida de acuerdo con la ASTM D2240 superior a 60.
4. La composición de poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el componente de poliisocianato comprende 4,4'-metilénbis(fenil-isocianato).
5. La composición de poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el poliol de poliéster de policaprolactona tiene un peso molecular medio en número de 2.000 a 3.000.
6. La composición de poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el componente prolongador de cadena comprende 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol o una combinación de los mismos.
7. La composición de poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el componente de poliisocianato comprende además H12MDI, HDI, TDI, IPDI, LDI, BDI, PDI, CHDI, TODI, NDI o cualquier combinación de los mismos.
8. La composición de poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el componente de poliol comprende además un poliol de poliéter, poliol de policarbonato, poliol de polisiloxano, un poliol de poliéster no de policaprolactona o cualquier combinación de los mismos.
9. La composición de poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el componente prolongador de cadena comprende además uno o más prolongadores de cadena de diol adicionales, prolongadores de cadena de diamina o una combinación de los mismos.
10. La composición de poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la composición de poliuretano termoplástico comprende uno o más aditivos adicionales seleccionados del grupo que consiste en pigmentos, estabilizadores de UV, absorbentes de UV, antioxidantes, agentes lubricantes, estabilizadores térmicos, estabilizadores de hidrólisis, activadores de la reticulación, retardantes de llama, silicatos estratificados, cargas, colorantes, agentes de refuerzo, mediadores de la adhesión, modificadores de la resistencia al impacto y agentes antimicrobianos.
11. Un procedimiento de fabricación de una composición de poliuretano termoplástico, procedimiento que comprende las etapas de: (I) hacer reaccionar:
 - a) un poliisocianato;
 - b) un componente de poliol que comprende al menos un poliol de poliéster de policaprolactona; y
 - c) un componente prolongador de cadena que comprende al menos un prolongador de cadena de diol de fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, en la que x es un número entero de 9 a 16; en la que el poliisocianato y el prolongador de cadena constituyen un segmento duro de la composición de poliuretano termoplástico, comprendiendo la composición de poliuretano termoplástico del 59,8 al 77,0 por ciento en peso de segmento duro y

en el que la composición de poliuretano termoplástico resultante tiene una dureza Shore D medida de acuerdo con la ASTM D2240 superior a 50.
12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que dicho procedimiento que comprende además las etapas de: (II) mezclar la composición de poliuretano termoplástico de la etapa (I) con uno o más aditivos adicionales seleccionados del grupo que consiste en pigmentos, estabilizadores de UV, absorbentes de UV, antioxidantes, agentes lubricantes, estabilizadores térmicos, estabilizadores de hidrólisis, activadores de la reticulación, retardantes

de llama, silicatos estratificados, cargas, colorantes, agentes de refuerzo, mediadores de la adhesión, modificadores de la resistencia al impacto y agentes antimicrobianos.

13. Un artículo que comprende la composición de poliuretano termoplástico de la reivindicación 1.

5 14. Un procedimiento de mejora de las propiedades de recuperación medidas mediante análisis mecánico dinámico de una composición de poliuretano termoplástico, procedimiento que incluye las etapas de:

(l) hacer reaccionar:

- 10 a) un poliisocianato;
b) un componente de polioli que comprende al menos un polioli de poliéster de policaprolactona; y
c) un componente prolongador de cadena que comprende al menos un prolongador de cadena de diol de fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, en la que x es un número entero de 9 a 16; en la que el poliisocianato y el prolongador de cadena constituyen un segmento duro de la composición de poliuretano termoplástico, en el que la composición de poliuretano termoplástico comprende del 59,8 al 77,0 por ciento en peso de segmento duro, y

15 en el que la composición de poliuretano termoplástico resultante tiene una dureza Shore D medida de acuerdo con la ASTM D2240 superior a 50.