

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 173**

51 Int. Cl.:

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.01.2009 PCT/US2009/031435**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.07.2009 WO09094332**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.01.2009 E 09703444 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019 EP 2247639**

54 Título: **Composición elastomérica termoplástica blanda**

30 Prioridad:

24.01.2008 US 23144
02.09.2008 US 93568

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.06.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MELTZER, DONALD, A.;
HORRION, JACQUES P.E.J.;
MONTAGUE, GILBERT, T. y
MOSIER, PATRICK, E.

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 717 173 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

Composición elastomérica termoplástica blanda

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones de poliuretano, termoplásticas, semicristalinas, hidrófobas y blandas que contienen un aceite mineral que tiene una dureza Shore A que está dentro del intervalo de 20 a 80. Estas composiciones de poliuretano con frecuencia tienen una dureza de Shore A que está dentro del intervalo de 40 a 70. Típicamente, también tienen un peso específico inusualmente bajo, es decir, inferior a 1,0 o incluso inferior a 0,97. La composición de poliuretano termoplástica hidrófoba ofrece un serie única de características que son altamente deseables para la utilización en la fabricación de una diversidad de productos. Por ejemplo, se puede usar en el sobre-moldeo de empuñaduras blandas de productos de consumo y en revestimientos protectores. Otra realización de la presente invención hace referencia a un poliuretano blando, hidrófobo, semicristalino, termoplástico que tiene un punto de fusión que está dentro del intervalo de 80 °C a 150 °C y exhiben un peso específico inusualmente bajo, es decir, inferior a 1,1 o incluso inferior a 1,0. El poliuretano termoplástico hidrófobo ofrece una serie única de características que son altamente deseables para la utilización en la fabricación de una diversidad de productos. Por ejemplo, se puede usar en el sobre-moldeo de empuñaduras blandas de productos de consumo, en adhesivos, en revestimientos protectores y como agente de modificación para hidrocarburos poliméricos, tales como poliolefinas, o como agente de compatibilidad para mezclas de TPU/poliolefina.

Antecedentes de la invención

Los polímeros de TPU (poliuretano termoplástico) están formados típicamente por medio de reacción (1) de un poliéter con terminación de hidroxilo o un poliéster con terminación de hidroxilo, (2) un expansor de cadena y (3) un compuesto de isocianato. Se divulgan diversos tipos de compuestos para cada uno de los tres reaccionantes en la bibliografía. Los polímeros de TPU formados a partir de estos tres reaccionantes encuentran su uso en diversos campos en los cuales los productos se preparan por medio de procesado en masa fundida del TPU y conformación del mismo con diversas formas para producir artículos deseados por medio de procesos tales como extrusión y moldeo. Los usos importantes de TPU incluyen fabricación de suelas para calzado, tubos flexibles, camisas para cables, materiales textiles revestidos tales como cintas transportadoras, revestimientos para alcantarillas, revestimientos protectores, adhesivos y fibras elásticas hiladas en masa fundida.

Los TPU son polímeros segmentados que tienen segmentos blandos y segmentos duros. Esta característica es la responsable de sus excelentes propiedades elásticas. Los segmentos blandos proceden del poliéter o poliéster con terminación de hidroxilo y los segmentos duros proceden del isocianato y del expansor de cadena. Típicamente el expansor de cadena es uno de una diversidad de glicoles, tales como 1,4-butano glicol.

La patente de Estados Unidos 5.959.059 divulga un TPU formado a partir de un poliéter con terminación de hidroxilo, un expansor de cadena de glicol y un diisocianato. Este TPU se describe como útil en la preparación de fibras, núcleos de bolas de golf, ruedas recreativas y otros usos.

En numerosas aplicaciones, resulta deseable que el TPU exhiba baja dureza. En muchas de estas aplicaciones, también sería deseable que el TPU fuera hidrófobo y que exhibiera un bajo nivel de deformación permanente por tracción acoplado con bajo peso específico. El bajo peso específico se puede lograr por medio de hinchamiento del TPU en aceite mineral. Sin embargo, los TPU formados por polioles tradicionales tales como poli(adipato de butileno) (PBAd), poli(óxido de etileno) (PEO) y poli(óxido de tetrametileno) (PTMEG) típicamente absorben solo menos de un cierto porcentaje de aceites minerales dando lugar a TPU blandos que tienen combinaciones deseadas de características físicas elusivas.

El documento WPI-Abstract 1997-0733188 y el documento JP-A-8319416 divulga una composición polimérica termoplástica que comprende un poliuretano termoplástico hidrófobo obtenido por medio de reacción de un poli(di-ol de éster), un diisocianato orgánico y un expansor de cadena; un copolímero de bloques; una poli(resina de olefina) y un aceite de parafina. El poli(di-ol de éster) empleado en la preparación del poliuretano termoplástico hidrófobo tiene de un 30 a un 100 % en peso de un diol 4-9C que tiene una cadena ramificada basada en el diol total y un peso molecular promedio expresado en número de 1000 a 8000. La lámina o película formada de la composición tiene propiedades elásticas, flexibilidad y propiedades dinámicas mejoradas.

El documento Abstract de KR-A-20040066524 publicado el 27 de julio de 2004, divulga una composición de resina usada para mejorar la textura de un artículo moldeado formado por una resina dura que se adhiere al mismo, proporcionando de este modo una sensación blanda al tacto. La composición de resina se prepara por medio de extrusión de una mezcla que comprende una poliolefina, una resina de poliuretano termoplástica y un aceite de parafina.

El documento EP 0942044 divulga una composición polimérica termoplástica que contiene un copolímero de bloques, un copolímero de bloques de poliuretano que tiene un bloque elastomérico de poliuretano termoplástico, un elastómero de poliuretano termoplástico y un aceite de parafina. El elastómero de poliuretano termoplástico se obtiene haciendo reaccionar un diol de alto peso molecular, que tiene una capa que comprende una composición polimérica termoplástica y una capa de metal.

Los mangos de plástico de diversas formas y tamaños se encuentran en muchos artículos domésticos. Dichos artículos domésticos incluyen cepillos de dientes, cuchillas de afeitar, cepillos para el pelo, bolígrafos, herramientas, aparatos y utensilios de cocina. Estos artículos domésticos tienen una diversidad de funciones, pero en la mayoría de los casos, resulta deseable para el usuario sujetar el mango de estos artículos de manera firme, de forma que no se suelte de la mano del usuario. En otros casos, tal como un cuchillo, resulta deseable que el mango se sujete incluso con más firmeza para poder aplicar la fuerza.

Debido a que los mangos de los artículos domésticos están hechos normalmente de un plástico duro, las cuestiones más simples pueden volverse problemáticas para ciertas personas, tal como las personas mayores y las que padecen artritis en las articulaciones de las manos. Este problema se puede complicar en los casos en los que el mango del artículo, tal como un cepillo de dientes o una cuchilla de afeitar, entre en contacto con el agua, volviéndolo más resbaladizo. Por ejemplo, cuando un cepillo de dientes o una cuchilla se mojan, resulta más difíciles de sujetar y se pueden resbalar de las manos del usuario. Otros artículos tales como herramientas y utensilios de cocina pueden tener mangos que resulten difíciles de sostener o incómodos de agarrar debido a la dureza del material de plástico. Para las personas que sufren artritis, síndrome del túnel carpiano u otras lesiones o achaques de las manos, el uso de objetos domésticos básicos puede volverse difícil o incluso imposible.

La mayoría de la gente prefiere sostener objetos con un mango blando que sea más suave al tacto y más fácil de agarrar. Por consiguiente, es necesario mangos con empuñaduras blandas que se puedan sujetar firme y cómodamente y que requieran una destreza y fuerza mínimas para el agarre y la maniobra. Por consiguiente, existe una creciente demanda de una amplia diversidad de artículos que sean blandos y suaves al tacto. Es, por supuesto, también importante que estos artículos tengan la resistencia, durabilidad y rigidez necesarias en las aplicaciones en las que se usa el artículo. Esto se puede lograr por medio de sobre moldeo de una composición de termoplástico sobre un sustrato termoplástico duro. Sin embargo, existe necesidad de una composición elastomérica termoplástica blanda que se puede sobre-moldear sobre un sustrato de resina termoplástica duro en el que la composición termoplástica blanda tenga menor dureza y baja deformación mecánica por compresión. Existe actualmente la necesidad de una composición termoplástica que tenga una sensación superior y comodidad, tal como caracterizada por un menor módulo que el que se obtiene por medio del uso de un copolímero de polipropileno sindiotáctico, por ejemplo.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a los siguientes puntos:

1. Una composición elastomérica, de poliuretano termoplástico, semicristalina y blanda que está comprendida por (I) un copolímero de bloques de poliuretano termoplástico hidrófobo semicristalino y blando, que está formado por un producto de reacción de (1) al menos un poliol hidrófobo, en el que dichos polioles hidrófobos son un poli(poliol de éster) preparado con ácidos grasos dimerizados y en el que dicho ácido grado dímero contiene de 26 a 44 átomos de carbono, (2) un poliisocianato, y (3) al menos un expansor de cadena que contiene de 2 a 20 átomos de carbono; en el que el poliol hidrófobo tiene un peso molecular promedio expresado en número que está dentro del intervalo de 1.000 a 4.000 Dalton y; en el que el copolímero de bloques de poliuretano termoplástico hidrófobo tiene un peso molecular promedio expresado en peso que está dentro del intervalo de 50.000 a 1.000.000 Dalton; y (II) de 1 por ciento en peso a un 80 por ciento en peso de un aceite mineral basado en el peso total de la composición elastomérica.
2. Una composición elastomérica, de poliuretano termoplástico, semicristalina y blanda como se especifica en 1., en la que el poliisocianato es un diisocianato.
3. Una composición elastomérica, de poliuretano termoplástico, semicristalina y blanda como se especifica en 1., en la que el expansor de cadena es 1,3-propanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,4-butanodiol (1,4-BDO), 1,6-hexanodiol (1,6-HDO) o hidroquinona di(β-hidroxietil)éter (HQEE) o mezclas de los mismos.
4. Un artículo de fabricación que está compuesto por la composición elastomérica, de poliuretano termoplástico, semicristalina y blanda de una cualquiera de 1. a 3. sobre-moldeada sobre un sustrato duro.
5. El copolímero de bloques de poliuretano termoplástico hidrófobo semicristalino y blando como se especifica en (I) de 1. que está compuesto por el producto de reacción (1) un poliol hidrófobo como se define en 1., (2) un poliisocianato y (3) un expansor de cadena lineal que contiene 5 átomos de carbono o 7 a 12 átomos de carbono; en el que el poliol hidrófobo tiene un peso molecular promedio expresado en número que está dentro del intervalo de 1.000 a 4.000 Dalton; en el que el copolímero de bloques de poliuretano termoplástico hidrófobo semicristalino tiene un peso molecular promedio expresado en peso que está dentro del intervalo de 50.000 a 1.000.000 Dalton; y en el que el copolímero de bloques de poliuretano termoplástico hidrófobo semicristalino tiene un punto de fusión que está dentro del intervalo de 80 °C a 150 °C tal y como se mide por medio de ASTM D-3417-99 usando un calorímetro de barrido diferencial.
6. Un copolímero de bloques de poliuretano termoplástico hidrófobo semicristalino como se especifica en 5., en el que el copolímero de bloques de poliuretano termoplástico hidrófobo semicristalino tiene un peso específico menor de 1,1 g/cm³ tal y como se mide por medio de ASTM D-792.
7. Un copolímero de bloques de poliuretano termoplástico hidrófobo semicristalino como se especifica en 5., en el que el poliisocianato es un diisocianato.
8. Un copolímero de bloques de poliuretano termoplástico hidrófobo semicristalino como se especifica en 5., en

el que el polioli hidrófobo es un ácido graso dimerizado ramificado preferentemente en el que el ácido graso dimerizado ramificado contiene 36 átomos de carbono.

9. Un copolímero de bloques de poliuretano termoplástico hidrófobo semicristalino como se especifica en 5., en el que el expansor de cadena es 1,12-dodecanodiol.

10. Un copolímero de bloques de poliuretano termoplástico hidrófobo semicristalino como se especifica en 5., en el que el copolímero de bloques de poliuretano termoplástico hidrófobo semicristalino tiene un punto de fusión que está dentro del intervalo de 110 °C a 140 °C, o en el que el poliuretano termoplástico semicristalino tiene una temperatura de transición vítrea de menos de 0 °C, en el que tanto el punto de fusión como la temperatura de transición vítrea se miden por medio de DSC entre -100 °C y 250 °C usando una tasa de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min.

11. Una composición elastomérica, de poliuretano termoplástico semicristalina y blanda que está compuesto por el copolímero de bloques de poliuretano termoplástico hidrófobo semicristalino especificado en 5. y de un 1 por ciento en pes a un 80 por ciento en peso de aceite mineral, basado en el peso total de la composición elastomérica.

12. Un artículo de fabricación como se especifica en 4., en el que el copolímero de bloques de poliuretano termoplástico hidrófobo semicristalino blando está formado por el producto de reacción de (1) un polioli hidrófobo, (2) un poliisocianato y (3) un expansor de cadena lineal que contiene 5 átomos de carbono o 7 a 12 átomos de carbono; en el que el polioli hidrófobo tiene un peso molecular promedio expresado en número que está dentro del intervalo de 1.500 a 4.000 Dalton; en el que el copolímero de bloques de poliuretano termoplástico hidrófobo semicristalino blando tiene un peso molecular promedio expresado en peso que está dentro del intervalo de 50.000 a 1.000.000 Dalton; y en el que el copolímero de bloques de poliuretano termoplástico hidrófobo semicristalino blando tiene un punto de fusión que está dentro del intervalo de 80 °C a 150 °C tal y como se mide por medio de ASTM D-3417-99 usando un DSC.

Las composiciones elastoméricas termoplásticas hidrófobas, semicristalinas y blandas de la presente invención ofrecen un serie única de características químicas y físicas que son altamente deseables para una diversidad de aplicaciones en la fabricación de productos industriales y de consumo. Estas composiciones son hidrófobas y típicamente tienen una dureza de Shore A que está dentro del intervalo de 20 a 80 acoplado con un peso específico menor de 1,0 g/cm³. En algunos casos, las composiciones elastoméricas de la presente invención tienen un peso específico menor de 0,97 g/cm³. Normalmente, también ofrecen una menor deformación mecánica por tracción. El elastómero termoplástico hidrófobo, semicristalino y blando de la presente invención típicamente exhibe una temperatura de transición vítrea menos de 0 °C. La única combinación de propiedades que hace que la composición elastomérica termoplástica semicristalina hidrófoba, y blanda de la presente invención ventajosa para su utilización en la fabricación de adhesivos, revestimientos protectores, capas de impresión y empuñaduras sobre-moldeadas para diversos productos de consumo.

También se divulga el poliuretano termoplástico hidrófobo semicristalino y blando que ofrece una serie única de características químicas y físicas que son altamente deseables para una diversidad de aplicaciones en la fabricación de productos industriales y de consumo. Más específicamente, el TPU exhibe elevada resistencia de tracción y elevado estiramiento hasta rotura acoplados con un punto de fusión de menos de 175 °C. Este TPU también es hidrófobo, tiene una densidad menor de 1,1, ofrece baja deformación mecánica por tracción y se puede hinchar en aceite mineral. Este TPU típicamente también exhibe una temperatura de transición vítrea menor de 0 °C. Esta combinación única de propiedades hace que el TPU de la presente realización de la invención sea ventajoso para la utilización en la fabricación de adhesivos, revestimientos protectores, capas de impresión y empuñaduras sobre-moldeadas para diversos productos de consumo.

Resulta deseable que dichos poliuretanos termoplásticos blandos estén compuestos de forma adicional por un aceite mineral que haga la composición incluso más blanda y para reducir el coste total del material.

También se divulga una mezcla compatibilizada de un elastómero termoplástico y una poliolefina, que comprende: de un 5 a un 95 por ciento en peso del elastómero termoplástico y de un 95 a un 5 por ciento en peso de la poliolefina basada en el peso total de dicho elastómero termoplástico y dicha poliolefina en la mezcla, y una cantidad eficaz de un agente de compatibilidad para compatibilizar dicho elastómero termoplástico y dicha poliolefina, siendo dicho agente de compatibilidad un poliuretano termoplásticos semicristalino que está formado por el producto de reacción de (1) un polioli hidrófobo, (2) un poliisocianato y (3) un expansor de cadena lineal que contiene 5 átomos de carbono o 7 a 12 átomos de carbono; en el que el polioli hidrófobo tiene un peso molecular promedio expresado en número que está dentro del intervalo de 1.000 a 4.000; en el que el copolímero de bloques de poliuretano termoplástico semicristalino tiene un peso molecular promedio expresado en peso que está dentro del intervalo de 50.000 a 1.000.000; y en el que el poliuretano termoplástico semicristalino tiene un punto de fusión que está dentro del intervalo de 80 °C a 150 °C. La cantidad eficaz de dicho agente de compatibilidad en dichas mezclas estará típicamente dentro del intervalo de 0,25 a 15 partes en peso por cada 100 partes en peso total de dicho elastómero termoplástico y dicha poliolefina en la mezcla.

Descripción detallada de la invención

El copolímero de bloques termoplástico hidrófobo usado en las composiciones que contienen aceite mineral de la

presente invención es un poliuretano (TPU). El poliuretano termoplástico (TPU) que se usa en la práctica de la presente invención es como se ha descrito con anterioridad.

Puede tener un punto de fusión de más de 90 °C.

5 Los polímeros COPA que se preparan haciendo reaccionar una lactama, un poliol y una lactama de poliácido se describen en la patente de Estados Unidos 4.223.112.

10 El copolímero de bloques termoplástico hidrófobo utilizado en la preparación de las composiciones de la presente invención es típicamente el producto de reacción de (1) el al menos un poliol hidrófobo descrito anteriormente, (2) un poliisocianato, y (3) al menos un expansor de cadena que contiene de 2 a 20 átomos de carbono. La técnica bajo la cual se polimerizan estos reaccionantes para sintetizar el polímero termoplástico se lleva a cabo utilizando un equipo convencional, catalizadores y procedimientos. Sin embargo, la polimerización se lleva a cabo de manera que tenga como resultado la consecución de un peso molecular promedio expresado en peso que esté dentro del intervalo de
15 50.000 a 1.000.000 Dalton. También, por supuesto, se lleva a cabo utilizando al menos un poliol hidrófobo y al menos un expansor de cadena que contiene de 2 a 20 átomos de carbono. El expansor de cadena típicamente será un expansor de cadena lineal que contiene de 2 a 12 átomos de carbono.

20 El poliol hidrófobo usado en la síntesis de los copolímeros de bloques termoplásticos hidrófobos usados en la práctica de la presente invención es un poli(poliol de éster) preparado a partir de dioles grasos y/o diácidos grasos, o mezclas de los mismos, comercializados por Kraton Polymers of Houston, Texas.

25 Los poli(poliolos de éster) diácidos que contienen de 8 a 44 átomos de carbono se adaptan bien a la utilización como poliol hidrófobo en la práctica de la presente invención. Se sabe bien que los diácidos grasos (y los ésteres de los mismos) son una clase comercialmente disponible de ácidos dicarboxílicos (o ésteres). De acuerdo con la invención, se preparan por medio de dimerización de ácidos monocarboxílicos alifáticos de cadena larga insaturados, normalmente de 13 a 22 átomos de carbono, o sus ésteres (ésteres de alquilo). Dicho ácido dímero normalmente contiene de 26 a 44 átomos de carbono. De forma particular, los ejemplos incluyen ácidos dímeros (o ésteres) procedentes de ácidos monocarboxílicos insaturados C₁₈ y C₂₂ (o ésteres) que dan lugar, respectivamente, a ácidos dímeros C₃₆ and C₄₄ (o ésteres). Los ácidos dímeros procedentes de ácidos insaturados C₁₈, que incluyen ácidos tales como linoleico o linoléico son particularmente bien conocidos (dando lugar a ácidos dímeros C₃₆). Por ejemplo, los ácidos DELTA 9, 11 y DELTA 9, 12 linoleico pueden dimerizar hasta una estructura insaturada cíclica (aunque esta no es la única estructura posible; también son posibles otras estructuras, incluyendo estructuras acíclicas).
35

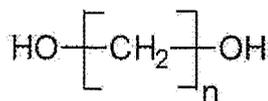
Los productos de ácido dímero normalmente también contiene proporciones de ácido trímeros (ácidos C₅₄ cuando se usan ácidos de partida C₁₈), posiblemente incluso oligómeros superiores y también pequeñas cantidades de los monómeros ácidos. Diversas calidades diferentes de ácidos dímeros se encuentran disponibles entre las fuentes comerciales y estas difieren unas de otras principalmente en la cantidad de fracciones de ácido monobásico y
40 trímero y el grado de insaturación. Los poli(poliolos de éster) Priplast™ son ácidos grasos dimerizados C₃₆ ramificados que son particularmente útiles como poliol hidrófobo en la práctica de la presente invención. Los poli(poliolos de éster) Priplast™ se encuentra comercialmente disponibles en Croda Uniquema Inc. de Gouda, Países Bajos. El poliol hidrófobo usado en la síntesis del TPU de la presente invención tendrá típicamente un peso molecular promedio expresado en número que está dentro del intervalo de 1.500 a 4.000 Dalton y tendrá preferentemente un peso molecular promedio expresado en número que está dentro del intervalo de 2.000 a 3.000 Dalton.
45

El expansor de cadena que se puede usar en la síntesis del copolímero de bloques termoplástico hidrófobo incluye dioles orgánicos o glicoles que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, tales como dioles de alcano (cadena lineal y
50 ramificada), dioles cicloalifáticos y dioles de alquilarilo. Los dioles de alcano que tienen un total de hasta 12 átomos de carbono se usan con frecuencia. Algunos ejemplos representativos de dioles de alcano que se pueden usar incluyen etanodiol, propano glicol, 1,6-hexanodiol (1,6-HDO), 1,3-butanodiol (1,3-BDO), 1,5-pentanodiol, neopentilglicol (NPG), 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2,4-dietil-1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol y 1,4-butanodiol. También se pueden usar dialquilen éter glicoles, tales como dietilén glicol y dipropilén glicol, como
55 expansor de cadena. Los ejemplos de dioles cicloalifáticos apropiados incluyen 1,2-ciclopentanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM) y similares. Los ejemplos de dioles de alquilarilo apropiados incluyen di(β-hidroxiethyl)éter de hidroquinona (HQEE), 1,4-bencenodimetanol, bisetoxi bifenol, etoxilatos de bisfenol A, y etoxilatos de bisfenol F. Otros expansores de cadena apropiados son 1,3-di(2-hidroxiethyl)benceno y 1,2-di(2-hidroxiethyl)benceno, También se pueden utilizar las mezclas de los expansores de cadena comentados con anterioridad.
60

También se pueden usar expansores de cadena con una funcionalidad mayor de 2 con la condición de que el polímero resultante conserve su naturaleza termoplástica y otras características deseadas químicas y físicas. Los ejemplos de tales expansores de cadena con una funcionalidad mayor de 2 incluyen trimetilolpropano, glicerina y
65 pentaeritritol. Normalmente, se usan expansores de cadena con una funcionalidad mayor de 2 junto con expansores de cadena difuncionales para limitar el grado de ramificación de cadena resultante. Por consiguiente, el nivel de

expansores de cadena con una funcionalidad mayor de 2 típicamente no supera 10 por ciento en moles de la cantidad total de expansores de cadena usados en la preparación del polímero termoplástico. En otras palabras, los expansores de cadena difuncionales típicamente representan al menos un 90 por ciento en moles de la cantidad total de expansores de cadena usados en la síntesis del polímero.

5 Se prefieren típicamente los expansores de cadena lineales para su uso en la preparación de los copolímeros de bloques termoplásticos (TBC) de la presente invención y son típicamente de la fórmula estructural:



10 en la que n representa un número entero de 2 a 20 y en la que n típicamente representa un número entero de 2 a 12. Por consiguiente, el expansor de cadena lineal típicamente está seleccionado entre el grupo que consiste en etilen glicol, 1,3-propano diol, 1,4-butano diol, 1,5-pentano diol, 1,6-hexano diol, 1,7-heptano diol, 1,8-octano diol, 1,9-nonano diol, 1,10-decano diol, 1,11-undecano diol y 1,12-dodecano diol. Sin embargo, debería apreciarse que se pueden utilizar diversas mezclas de dioles como el expansor de cadena en la práctica de la presente invención.

15 El poliisocianato usado en la síntesis del polímero termoplástico es preferentemente un diisocianato. Aunque se pueden utilizar los diisocianatos alifáticos, los diisocianatos aromáticos son altamente preferidos. Además, generalmente se evita el uso de compuestos de isocianato multifuncionales, es decir, triisocianatos, que provocan reticulación, y de este modo la cantidad usada, si es que se usa alguna, es generalmente menor de un 4 por ciento en moles y preferentemente menor de un 2 por ciento en moles, basado en los moles totales de todos los diversos isocianatos usados. Los diisocianatos apropiados incluyen diisocianatos aromáticos tales como: 4,4'-metilén bis-(fenil isocianato) (MDI); m-xilén diisocianato (XDI), fenilén-1-4-diisocianato, naftalen-1,5-diisocianato, difenilmetan-3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato y diisocianato de tolueno (TDI); así como también diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 1,4-ciclohexilo (CHDI), decan-1,10-diisocianato y dicitlohexilmetan-4,4'-diisocianato. También se pueden usar dímeros y trímeros de los diisocianatos anteriores así como también se pueden usar mezclas de dos o más diisocianatos.

20 El poliisocianato usado en la presente invención puede estar en forma de un polímero u oligómero de bajo peso molecular que tiene protección terminal con un isocianato. Por ejemplo, se puede hacer reaccionar un intermedio de poliéster o poliéter con terminación de hidroxilo con un compuesto que contiene isocianato para crear un polímero de bajo peso molecular con protección terminal con un isocianato. En la técnica de TPU, dichos materiales normalmente se denominan pre-polímeros. Normalmente, dichos pre-polímeros tienen un peso molecular promedio expresado en número (Mn) que está dentro del intervalo de 1000 a 10.000 Dalton.

30 La relación molar de uno o más diisocianatos es generalmente de 0,95 a 1,05 y preferentemente de 0,98 a 1,03 moles por cada mol de los moles totales del uno o más polioles hidrófobos y el uno o más expansores de cadena. La relación molar del expansor de cadena con respecto al poliol típicamente estará dentro del intervalo de 0,3:1 a 5:1 y más típicamente estará dentro del intervalo de 0,4:1 a 4:1. La relación molar del expansor de cadena con respecto al poliol preferentemente estará dentro del intervalo de 0,5:1 a 3:1 y más preferentemente estará dentro del intervalo de 0,5:1 a 2:1.

35 Preferentemente, la relación molar del expansor de cadena con respecto al diisocianato está dentro del intervalo de 0,3:1 a 10:1, más preferentemente de 0,5:1 a 3:1, incluso más preferentemente de 0,5:1 a 2:1.

40 Se puede utilizar una amplia diversidad de ácidos dicarboxílicos aromáticos en la síntesis de los copoliésteres de bloques termoplásticos hidrófobos usados de acuerdo con la presente invención. El ácido dicarboxílicos aromático típicamente contiene de 8 a 16 átomos de carbono. Algunos ejemplos representativos de ácidos dicarboxílicos aromáticos que se pueden usar incluyen ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ortoftálico, ácido 1,8-naftalendicarboxílico, ácido 1,7-naftalendicarboxílico, ácido 1,6-naftalendicarboxílico, ácido 1,5-naftalendicarboxílico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico, ácido 2,7-naftalendicarboxílico, ácido 1,7-antracendicarboxílico, ácido 2,6-antracendicarboxílico, ácido 2,7-antracendicarboxílico, ácido 2,6-fenalendicarboxílico, ácido 1,6-fenalendicarboxílico, ácido 1,7-fenalendicarboxílico, ácido 2,8-naftacendicarboxílico, ácido 2,9-naftacendicarboxílico, ácido 1,7-naftacendicarboxílico, ácido 1,10-naftacendicarboxílico, ácido 2,7-pirendicarboxílico, ácido 2,6-pirendicarboxílico y ácido 2,8-pirendicarboxílico. Los ácidos dicarboxílicos aromáticos preferidos incluyen ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido 2,6-naftalendicarboxílico siendo típicamente ácido tereftálico el más preferido.

45 Los copolímeros de bloques termoplásticos hidrófobos usados en la preparación de los productos de la presente invención pueden ser un poliuretano, un copoliéster, una copoliámidas o una poliuretanoúrea. Sin embargo, TPU se usan típicamente como copolímero de bloques termoplástico hidrófobo. Los copolímeros de bloques termoplásticos hidrófobos, tal como TPU, que son útiles en la preparación de los artículos de la presente invención se pueden sintetizar utilizando las mismas técnicas y equipamiento que se usan en la preparación de los copolímeros de

bloques termoplásticos hidrófobos convencionales. Por ejemplo, en la síntesis de los copolímeros de bloques termoplásticos hidrófobos que son apropiados para su uso en la práctica de la presente invención, el polioli hidrófobo, el diisocianato, y el expansor de cadena generalmente se añaden juntos y se hacen reaccionar de acuerdo con cualquiera método de reacción de uretano convencional. Preferentemente, los componentes que forman el TPU de la presente invención se polimerizan en masa fundida en un mezclador apropiado, tal como un mezclador interno (un mezclador de Banbury) o preferentemente un extrusor. En el proceso preferido, el polioli hidrófobo es mezcla con un expansor de cadena de glicol y se añaden al extrusor en forma de mezcla. El diisocianato se añade por separado al extrusor. Las temperaturas apropiadas de comienzo de la polimerización o el procesado del diisocianato son de 100 °C a 200 °C, y preferentemente de 100 °C a 150 °C. Las temperaturas apropiadas de comienzo de la polimerización o el procesado de la mezcla del polioli hidrófobo y el expansor de cadena son de 100 °C a 220 °C, y preferentemente de 150 °C a 200 °C. Los tiempos de mezcla apropiados con el fin de permitir la reacción de los diversos componentes y la formación de los polímeros de TPU de la presente invención son generalmente de 2 a 10 minutos, y preferentemente de 3 a 5 minutos.

El proceso preferido para producir el TPU es el proceso denominado proceso de polimerización de una etapa. En el proceso de polimerización de una etapa que generalmente tiene lugar in situ, se produce la reacción simultánea entre tres componentes, es decir el uno o más polioles hidrófobos, el expansor de cadena y el diisocianato. Generalmente, la reacción se inicia a una temperatura de 90 °C a 200 °C. Dado que la reacción es exotérmica, la temperatura de reacción generalmente aumenta hasta 220 °C a 250 °C. El polímero de TPU abandona el extrusor de reacción y típicamente experimenta formación de gránulos. Los gránulos de TPU normalmente se almacena en un recipiente caliente para continuar la reacción y para el secado de los gránulos de TPU.

Con frecuencia, resulta deseable utilizar los catalizadores tales como carboxilatos estannosos y de otros metales así como aminas terciarias. Los ejemplos de catalizadores de carboxilatos de metal incluyen octoato estannoso, dilaurato de dibutil estaño, propionato fenil mercúrico, octoato de plomo, acetilacetato de hierro, acetilacetato de magnesio y similares. Los ejemplos de catalizadores de amina terciaria incluyen trietilen amina y similares. La cantidad del uno o más catalizadores es baja, generalmente de 50 a 100 partes en peso por cada millón de partes en peso del polímero de TPU terminal formado.

El peso molecular promedio expresado en peso (Mw) del polímero de TPU usado en la práctica de la presente invención estará típicamente dentro del intervalo de 50.000 a 1.000.000 Dalton, preferentemente de 100.000 a 500.000 Dalton, y más preferentemente de 120.000 a 400.000 Dalton. El Mw del polímero de TPU se mide de acuerdo con cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) frente a un patrón de poliestireno.

Cuando se desea un polímero de TPU de peso molecular elevado, se puede lograr por medio del uso de una pequeña cantidad de un agente de reticulación que tiene una funcionalidad promedio mayor de 2,0 para inducir reticulación. La cantidad de agente de reticulación usada es preferentemente menor de un 2 por ciento en moles de los moles totales del expansor de cadena, y más preferentemente menor de un 1 por ciento en moles. Un método particularmente deseable para aumentar el peso molecular del polímero de TPU preferido consiste en sustituir menos de un 1 por ciento en moles del expansor de cadena con trimetilol propano (TMP).

La reticulación se logra por medio de la adición de un agente de reticulación que tiene una funcionalidad promedio mayor de 2,0, junto con el polioli hidrófobo, el compuesto de isocianato y el expansor de cadena en la mezcla de reacción para la preparación del polímero de TPU. La cantidad de agente de reticulación usado en la mezcla de reacción para preparar el polímero de TPU depende del peso molecular deseado y la efectividad del agente de reticulación usado. Normalmente, se usa menos de un 2,0 por ciento equivalente, y preferentemente menos de un 1,0 por ciento equivalente, basado en los equivalentes totales de hidroxilos a partir de todas las fuentes (de un o más expansores de cadena y uno o más polioles hidrófobos) usados en la preparación del polímero de TPU. Niveles del agente de reticulación mayores de un 2,0 por ciento equivalente, basados en los equivalentes totales de hidroxilos serían difíciles de procesar en masa fundida. Por lo tanto, el nivel de agente de reticulación usado es de un 0,05 a un 2,0 por ciento equivalente en moles basado en los equivalentes totales de los hidroxilos procedentes de todas las fuentes.

Los agentes de reticulación pueden ser materiales monoméricos u oligoméricos que tengan una funcionalidad promedio mayor de 2,0 y que tengan la capacidad de reticulación del polímero de TPU. Dichos materiales se conocen bien en la técnica de los polímeros termoestables. Los agentes de reticulación preferidos incluyen trimetilol propano (TMP) y pentaeritritol. Se ha descubierto que trimetilol propano es un agente de reticulación particularmente deseable.

Los TPU utilizados en la práctica de la presente invención son típicamente el producto de reacción de (1) el polioli hidrófobo descrito con anterioridad, (2) un poliisocianato, y (3) un expansor de cadena que contiene de 2 a 12 átomos de carbono. La técnica bajo la cual se polimerizan estos reaccionantes para sintetizar el poliuretano termoplástico se lleva a cabo utilizando un equipamiento, catalizadores y procedimientos convencionales. Sin embargo, la polimerización se lleva a cabo de manera que tenga como resultado la consecución de un peso molecular promedio expresado en peso que esté dentro del intervalo de 50.000 a 1.000.000 Dalton. También, por supuesto, se lleva a cabo utilizando al menos un polioli hidrófobo y un expansor de cadena que contiene de 2 a 12

átomos de carbono.

Se añade un aceite mineral a los copolímeros de bloques termoplásticos hidrófobos para preparar las composiciones de elastómero termoplástico semicristalino y blando de la presente invención. El copolímero de bloques termoplástico hidrófobo también se puede mezclar con diversos aditivos convencionales o agentes de formación de compuestos, tales como cargas, diluyentes, pigmentos, lubricantes, absorbedores UV, plastificantes y similares. Las cargas que se pueden usar incluyen talco, silicatos, arcillas, carbonato de calcio y similares. El nivel de aditivos convencionales depende de las propiedades finales y coste de la aplicación de uso final deseada, como conocen bien aquellos expertos en la técnica de formación de compuestos de TPU. Los aditivos (incluyendo el aceite mineral) se pueden añadir durante la reacción usada para formar el copolímero de bloques termoplástico hidrófobo o se pueden añadir en una segunda etapa de formación de compuestos. El aceite mineral se puede mezclar convenientemente con el polioliol y posteriormente se puede incorporar al polímero, tal y como se ha sintetizado, o se puede añadir por separado. El aceite mineral no excluye que tengan lugar las reacciones usadas en la preparación del poliuretano. En la alternativa, el aceite mineral se puede añadir en el polímero pre-conformado utilizando técnicas convencionales de mezcla y/o sorción.

Se puede incorporar de un 1 por ciento en peso a un 80 por ciento en peso de aceite mineral a las composiciones elastoméricas de la presente invención (basándose en el peso total de la composición elastomérica). Típicamente, se incorpora de un 10 por ciento en peso de un 70 por ciento en peso del aceite mineral en la composición de poliuretano. Más típicamente, se incorpora de un 15 por ciento en peso de un 50 por ciento en peso del aceite mineral en la composición elastomérica. En muchos casos, se incorpora de un 20 por ciento en peso de un 45 por ciento en peso del aceite mineral en la composición elastomérica.

El aceite mineral usado en la práctica de la presente invención puede ser cualquier composición de aceite seleccionada entre aceites de base de los Grupos I-V como se especifica en el American Petroleum Institute (API) Base Oil Interchangeability Guidelines. Los cinco grupos de aceite de base con los siguientes:

Categoría de Aceite de Base	Azufre (%)	Saturados (%)	Índice de Viscosidad
Grupo I	> 0,03 y/o	< 90	de 80 a 120
Grupo II	< 0,03 y	> 90	de 80 a 120
Grupo III	< 0,03 y	> 90	> 120
Grupo IV	Todas las polialfaolefinas (PAO)		
Grupo V	Todos los no incluidos en los Grupo I, II, III o IV		

Los Grupos I, II y III son reservas de base de aceite mineral. El aceite de viscosidad lubricante, entonces, puede incluir aceites lubricantes naturales o sintéticos y mezclas de los mismos. La mezcla de aceite mineral y aceites sintéticos, en particular poli(aceites de alfaolefina) y poli(aceites de éster) se usa con frecuencia.

Los aceites naturales incluyen aceites animales y aceites vegetales (por ejemplo, aceite de ricino, aceite de manteca de cerdo y otros ésteres de ácido vegetales) así como también aceites lubricantes minerales, tales como aceites de petróleo líquidos y aceites lubricantes minerales tratados con ácido o tratados con disolvente de los tipos parafínico, nafténico o mixtos parafínico-nafténico, pueden resultar útiles en la práctica de la presente invención. Se incluyen aceites hidrotratados o hidrocraqueados dentro del alcance de aceites útiles de viscosidad lubricante. También se pueden usar los ésteres de alquilo de aceites vegetales, tales como ésteres metílicos de aceites vegetales, ésteres etílicos de aceites vegetales y mezclas de los mismos, como aceite mineral en la práctica de la presente invención.

Los aceites de viscosidad lubricante procedentes de carbón o esquisto también resultan útiles. Los aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites de hidrocarburos y aceites de hidrocarburos halosustituidos, tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas y mezclas de las mismas, alquilbencenos, polifenilo, (por ejemplo, bifenilos, terfenilos y polifenilos alquilados), éteres de difenilo alquilados y sulfuros de difenilo alquilados y sus derivados, análogos y homólogos de los mismos. Los polímeros e interpolímeros de óxido de alquileo y derivados de los mismos, y aquellos en los que los grupos hidroxilo se han modificado por medio de, por ejemplo, esterificación o eterificación, constituyen otra clases de aceites lubricantes sintéticos conocidos que se pueden usar. Otra clase apropiada de aceites lubricantes sintéticos que se pueden usar comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos y aquellos formados por ácidos monocarboxílicos C₅ a C₁₂ y polioles o éteres de polioliol.

Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo, tetrahidrofuranos poliméricos, aceites basados en silicona tales como aceites de polialquilo, poliarilo, polialcoxi o poliariloxi y aceites de silicato.

Los aceites nafténicos hidrotratados también se conocen y se pueden usar. Se pueden usar aceites sintéticos, tales como los producidos por medio de reacciones de Fischer-Tropsch y típicamente se puede ser hidrocarburos o ceras de Fischer-Tropsch hidro-isomerizados. En una realización, los aceites se pueden preparar por medio de un

procedimiento sintético de gas-a-líquido de Fischer-Tropsch así como también otros aceites de gas-a-líquido.

5 Se pueden usar aceites re-refinados, refinados y no refinados, ya sean naturales o sintéticos (así como también mezclas de dos o más de cualquiera de estos) del tipo divulgado anteriormente, en las composiciones de la presente invención. Los aceites no refinados son los que se obtienen directamente de una fuente natural o sintética sin tratamiento de purificación adicional. Los aceites refinados son similares a los aceites no refinados exceptuando que se han tratado de forma adicional en una o más etapas de purificación para mejorar una o más propiedades. Los aceites refinados se obtienen por medio de procesos similares a los usados para obtener aceites refinados aplicados a aceites refinados que ya se han usado en servicio. Dichos aceite re-refinados con frecuencia se procesan de forma
10 adicional por medio de técnicas destinadas a la retirada de los aditivos gastados y los productos de ruptura del aceite.

15 Los aceites minerales parafínicos que se pueden usar en la práctica de la presente invención son típicamente una mezcla de alcanos que son líquidos a temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C). Estos aceites de parafina está compuestos principalmente por compuestos de fórmula general: C_nH_{2n+2} en la que n representa un número entero de 6 a 20. Sin embargo, cantidades relativamente pequeñas de alcanos que tienen pesos moleculares elevados (en los que n es mayor de 20) pueden estar presentes en el aceite mineral parafínico. Estos aceites minerales parafínicos se denominan, en ocasiones, parafinas líquidas, nujol, aceite de adepesina, albolina, glimol, parafina médica, saxol o aceite mineral USP. Típicamente, los aceites minerales parafínicos tienen una densidad
20 que está dentro del intervalo de 0,75 g/cm³ a 0,88 g/cm³.

25 Los aceites minerales nafténicos se pueden contrastar con los aceites minerales parafínicos ya que típicamente contienen de un 40 por ciento a un 100 por ciento de cicloalcanos (naftenos) y de un 0 por ciento en peso a un 60 por ciento en peso de aceites minerales parafínicos. El comportamiento a baja temperatura de los aceites nafténicos es mejor que el de los aceites parafínicos, lo que les convierte en apropiados para aplicaciones que requieren una temperatura de descongelación baja. Sin embargo, debería apreciarse que los aceites minerales nafténicos tienen diferentes propiedades de disolvente con respecto a los aceites minerales parafínicos.

30 El aceite mineral usado en la preparación de las composiciones de poliuretano de la invención puede ser un aceite mineral parafínico. Puede carecer de cicloalcanos o puede ser una mezcla de un aceite mineral parafínico y un aceite mineral nafténico. Normalmente, el aceite mineral contiene menos de un 20 por ciento de cicloalcanos y típicamente contiene menos de un 10 por ciento de cicloalcanos.

35 Las composiciones elastoméricas termoplásticas de la presente invención son particularmente útiles como composiciones de sobre-moldeo para la utilización en la fabricación de empuñaduras blandas y mangos para productos de consumo. En cualquier caso, el aceite mineral actúa para hinchar el TPU haciéndolo más blando. Típicamente, la adición de aceite mineral también reduce el coste de material global de la composición de TPU.

40 Las composiciones elastoméricas termoplásticas de la presente invención tiene un punto de fusión que es típicamente mayor de 90 °C, tal y como se mide por medio de ASTM D-3417-99 usando un calorímetro de barrido diferencial (DSC). Sin embargo, en el caso de polímeros muy blandos, se puede usar el método Kofler para medir el punto de fusión del elastómero termoplástico. Típicamente, también tienen una dureza de Shore A menor de 80. En muchos casos las composiciones elastoméricas termoplásticas de la presente invención tienen una dureza de Shore A menor de 70 o incluso menor de 60. Estas composiciones elastoméricas normalmente tienen una dureza de Shore A que está dentro del intervalo de 20 a 80, y generalmente tienen una dureza de Shore A que está dentro del
45 intervalo de 30 a 70.

50 Las composiciones elastoméricas termoplásticas que contienen aceite mineral de la presente invención ofrecen excelente resistencia frente a la deformación mecánica por compresión y la deformación mecánica por tracción. Por ejemplo, las composiciones elastoméricas termoplásticas de la presente invención típicamente ofrecen una deformación mecánica por tracción a un esfuerzo de un 200 % menor de un 30 %, preferentemente menor de un 20 %, y lo más preferentemente menor de un 15 %, cuando se somete a ensayo a 23 °C y de acuerdo con ASTM D412. Ofrecen también elevadas resistencias de tracción de más de 500 psi (3,4 x 10⁶ Pascales) y estiramientos hasta rotura mayores de un 500 %. Los elastómeros termoplásticos de la presente invención preferentemente tienen una
55 resistencia de tracción mayor de 700 psi (4,8 x 10⁶ Pascales) y lo más preferentemente exhiben una resistencia de tracción mayor de 1000 psi (6,9 x 10⁶ Pascales).

60 Las composiciones elastoméricas termoplásticas de la presente invención tienen características que las hacen particularmente deseables para la utilización en la fabricación de productos de consumo sobre-moldeados. En otras palabras, los elastómeros termoplásticos de la presente invención se pueden sobre-moldear sobre un sustrato duro, tal como una superficie plástica o metálica, para producir un mango o empuñadura blandos. Las composiciones elastoméricas termoplásticas de la presente invención ofrecen características de tacto excelentes y bajo coste en dichas aplicaciones de sobre-moldeo. También está esencialmente libre de olores, es resistente al rayado y se pueden colorear según se desee. Más específicamente, las composiciones elastoméricas termoplásticas de la presente invención ofrecen un material de bajo coste, suave al tacto para mangos de empuñaduras que se puede
65 sobre-moldear de forma sencilla sobre la resina dura termoplástica o los sustratos metálicos.

Las composiciones elastoméricas termoplásticas de la presente invención se pueden usar ventajosamente en la fabricación de empuñaduras o magnos para artículos de fabricación que incluyen, pero sin limitación a, cepillos de dientes, cuchillas de afeitar, cepillos para el pelo, secadores de pelo, pinceles, bolígrafos, herramientas (serruchos, martillos, destornilladores, llaves inglesas, alicates), electrodomésticos de cocina (mangos para puertas de frigorífico, hornos, lavavajillas, tostadoras, compactadores de basura), utensilios de cocina (cucharas, tenedores, cuchillos, espátulas, brochetas para pinchos, peladoras para verdura, abrelatas, abrebotellas, sacacorchos, batidoras, cepillos de fibra), mangos para limpiadoras a vacío, escobas, mopas, rastrillos, palas, tijeras, equipamiento deportivo (cañas de pescar, raquetas de tenis, armas de fuego y palos de golf) y cepillos para embarcaciones. La presente invención divulga más específicamente un artículo de fabricación que está compuesto por una composición elastomérica termoplástica de la presente invención que se sobre-moldea sobre un sustrato duro, tal como una resina termoplástica o un metal.

La invención se ilustra por medio de los siguientes ejemplos. A menos que se indique expresamente lo contrario, las partes y porcentajes se proporcionan en peso.

En los siguientes experimentos, se sintetizó una serie de polímeros de TPU usando el mismo procedimiento general con diferentes expansores de cadena y, en algunos casos, con diversos tipos de aceites incluidos.

Ejemplos 1-6

El procedimiento usado implicó el calentamiento de una mezcla de un poliol hidrófobo y un expansor de cadena, y un diisocianato por separado hasta aproximadamente 120 °C y posteriormente mezcla de los ingredientes. Se observó que la viscosidad de la mezcla de reacción aumentada significativamente en aproximadamente 1 a 5 minutos, tiempo durante el cual se vació el recipiente de reacción y se permitió el enfriamiento lento de la fracción polimerizada hasta temperatura ambiente. El expansor de cadena empleado y la relación de expansor de cadena con respecto a poliisocianato usado se presentan en la Tabla 1. Se usó octoato estannoso como catalizador en un nivel de 50 ppm en cada ejemplo. En esta serie de experimentos, se mezcló aceite mineral en el poliol usado en la preparación del poliuretano. La cantidad de aceite mineral añadido se muestra en la Tabla 1 junto con las propiedades físicas de los polímeros termoplásticos preparados.

Tabla 1

Ejemplo	Método de Ensayo ASTM	Unidades	1	2	3	4	5	6
Priplast™ 3197			189,75	189,75	189,75	189,75	189,75	189,75
1,12-dodecanodiol			10,25	10,25	10,25	10,25	10,25	10,25
Aceite de Parafina Blanca* (180-190 SV)			23,7	47,4	47,4	71,1	71,1	118,5
MDI			37,61	37,23	37,61	37,23	37,61	37,61 1
Dureza	D2240	Shore A	62	56	58	54	43	38
Tracción Final	D412	psi (MPa)	1610 (11,1)	1300 (9)	1510 (10,4)	962 (6,6)	986 (6,8)	872 (6)
Estiramiento Final	D412	%	489	842	774	717	322	755
Tensión a 50 %	D412	psi (MPa)	294 (2)	221 (1,5)	225 (1,6)	175 (1,2)	195 (1,3)	131 (0,9)
Tensión a 100 %	D412	psi (MPa)	511 (3,5)	347 (2,4)	354 (2,4)	288 (2)	366 (2,5)	288 (2)
Tensión a 300 %	D412	psi (MPa)	1130 (7,79)	553 (3,81)	600 (4,14)	497 (3,43)	0	410 (2,83)
Desgarro de Graves (troquel C)	D624	libras/pulgada (Kg/cm)	228 (40,7)	187 (33,4)	179 (32)	165 (29,5)	169 (30,2)	120 (21,4)
Desgarro de Trouser	D470	libras/pulgada (Kg/cm)	44 (7,9)	50 (8,9)	49 (8,8)	36 (6,4)	33 (5,9)	28 (5)
Deformación mecánica por tracción (200 %)	D412		10	9,8	10,7	10,7	11,2	10,8
Abrasión de Taber (H-18, 1000 g)	D3389	mg	48	263	174	377	227	480
Tg (DSC, 2° calentamiento)**		°C	-40	-50	-45	-51	-51	-39
Tm (DSC, 2° calentamiento)**		°C	111	112	112	113	109	1
Tc (DSC)**		°C	46	49	49	51	48	51
* comercializado por VWR								

ES 2 717 173 T3

Ejemplo	Método de Ensayo ASTM	Unidades	1	2	3	4	5	6
** Se midieron DSC entre -100 °C y 250 °C usando tasas de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/mm en un instrumento de Perkin Elmer. Conversión: 1 psi = 6890 Pa; 1 libra/pulgada = 0,175 N/mm								

Ejemplos 7-10

- 5 Se repitió el procedimiento general usado en los Ejemplos 1-6 en esta serie de experimentos. Se usó de nuevo octoato estannoso como catalizador en un nivel de 50 ppm en cada ejemplo. La cantidad de aceite mineral añadido se muestra en la Tabla 2 junto con las propiedades físicas de los polímeros termoplásticos preparados.

Tabla 2

Ejemplo	Método de Ensayo ASTM	Unidades	7	8	9	10
Priplast™ 3197			190,00	185,00	178,00	170,00
HQEE			10,00	15,00	22,00	30,00
Parafina Blanca (80-90 SV)*			118,50	118,50	118,50	118,50
MDI			37,58	43,25	51,18	60,25
Tracción Final	D412	psi (MPa)	561 (3,9)	660 (4,5)	655 (4,5)	675 (4,6)
Estiramiento Final	D412	%	471	305	307	196
Tensión a 50 %	D412	psi (MPa)	125 (0,9)	212 (1,5)	243 (1,7)	309 (2,1)
Tensión a 100 %	D412	psi (MPa)	222 (1,5)	360 (2,5)	397 (2,7)	505 (3,5)
Tensión a 300 %	D412	psi (MPa)	364 (2,5)			
Dureza	D2240	Shore A	43	51	55	58
Desgarro de Graves (troquel C)	D624	libras/pulgada (Kg/cm)	101 (18,1)	123 (22)	110 (19,7)	103 (18,4)
Desgarro de Trouser	D470	libras/pulgada (Kg/cm)	23 (4,1)	31 (5,5)	28 (5)	26 (4,6)
Peso Especifico	D792	g/cm ³	0,936	0,944	0,948	0,972
Deformación mecánica por tracción (200 %)	D412		10	9,8	10,7	10,7
Tg (DSC, 2° calentamiento)**		°C	-54	-53	-50	-54
Tm (DSC, 2° calentamiento)**		°C	212	213	212	212
Tc (DSC)**		°C	96	95	96	99
* comercializado por VWR ** Se midieron DSC entre -100 °C y 250 °C usando tasas de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min en un instrumento de Perkin Elmer. Conversión: 1 psi = 6890 Pa; 1 lb/in = 0,175 N/mm						

10 Ejemplos 11-12

Se repitió el procedimiento general usado en los Ejemplos 1-6 en esta serie de experimentos. Se usó de nuevo octoato estannoso como catalizador en un nivel de 50 ppm en cada ejemplo. La cantidad de aceite mineral añadido se muestra en la Tabla 3 junto con las propiedades físicas de los polímeros termoplásticos preparados.

15

Tabla 3

Ejemplo			11	12
Priplast™ 3197			189,75	189,75
1,12-dodecanodiol			10,25	10,25
Aceite mineral Hydrocal 38, viscosidad = 1,3 cSt			175	-
Aceite mineral Calsol 810, viscosidad = 4 cSt				175
MDI			37,61	43,61
	Método de Ensayo ASTM	Unidades		

ES 2 717 173 T3

Ejemplo			11	12
Tracción Final	D412	psi (MPa)	720 (5)	673 (4,6)
Estiramiento Final	D412	%	625	512
Tensión a 50 %	D412	psi (MPa)	161 (1,1)	141 (1)
Tensión a 100 %	D412	psi (MPa)	251 (1,7)	231 (1,6)
Tensión a 300 %	D412	psi (MPa)	440 (3)	433 (3)
Tensión a 400 %	D412	psi (MPa)	522 (3,6)	524 (3,6)
Tensión a 500 %	D412	psi (MPa)	606 (4,2)	-
Dureza	D2240	Shore A	52	42
Desgarro de Graves (troquel C)	D624	libras/pulgada (Kg/cm)	124 (22,2)	-
Desgarro de Trouser	D470	libras/pulgada (Kg/cm)	30 (5,4)	23 (4,1)
Peso Específico	D792	g/cm ³	0,941	0,943
Tg (DSC, 2° calentamiento)*		°C	-38,5	-52
Tm (DSC, 2° calentamiento)*		°C	112	110
Tc (DSC)*		°C	3	48
* Se midieron DSC entre -100 °C y 250 °C usando tasas de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min en un instrumento de Perkin Elmer. Conversión: 1 psi = 6890 Pa; 1 libra/pulgada = 0,175 N/mm				

5 El aceite mineral Hytirocal 38 y el aceite mineral Calson 810 fueron proporcionados por Calumet Lubricants Co. El aceite mineral Hydrocal 38 tiene una viscosidad SUS a 37,8 °C (100 °F) de 38,1, una viscosidad SUS a 98,9 °C (210 °F) de 30,4, un índice de viscosidad de 83, un punto de inflamación de 102 °C (215 °F), un color ASTM de 10,5, una gravedad API a 15,6 °C (60 °F) de 28,9 y un punto de anilina de 59,4 °C (139 °F). El aceite mineral Calsol 810 tiene una viscosidad SUS a 37,8 °C (100 °F) de 58,1, una viscosidad SUS a 98,9 °C (210 °F) de 34,0, un constante de gravedad de viscosidad de 0,866, un punto de inflamación COC de 146 °C (295 °F), una gravedad API a 15,6 °C (60 °F) de 26,9 y un punto de anilina de 71,7 °C (161 °F).

10 Ejemplos 13-15

Se repitió el procedimiento general usado en los Ejemplos 1-6 en esta serie de experimentos. Se usó de nuevo octoato estannoso como catalizador en un nivel de 50 ppm en cada ejemplo. La cantidad de aceite mineral añadido se muestra en la Tabla 4 junto con las propiedades físicas de los polímeros termoplásticos preparados.

15

Tabla 4

Ejemplo			13	14	15
Priplast™ 3197			189,75	189,75	189,75
1,12-dodecanodiol			10,25	10,25	10,25
Aceite mineral Star 4, viscosidad = 4,2 cSt**			120	-	-
Aceite mineral Star 8, viscosidad = 7,7 cSt**			-	120	-
Aceite mineral Ultra S-4, viscosidad = 4,2 **			-	-	120
MDI			37,61	37,61	37,61
	Método de Ensayo ASTM	Unidades			
Tracción Final	D412	psi (MPa)	726 (5)	683 (4,7)	659 (4,5)
Estiramiento Final	D412	%	274	292	208
Tensión a 50 %	D412	psi (MPa)	283 (1,9)	243 (1,7)	341 (2,3)
Tensión a 10,0 %	D412	psi (MPa)	452 (3,1)	366 (2,5)	544 (3,7)
Dureza	D2240	Shore A	46	48	45
Desgarro de Graves (troquel C)	D624	libras/pulgada (Kg/cm)	111 (19,8)	130 (23,2)	94 (16,8)

ES 2 717 173 T3

Ejemplo			13	14	15
Tg (DSC, 2° calentamiento)*		°C	-62	-62	-62
Tm (DSC, 2° calentamiento)*		°C	113	111	112
Tc (DSC)*		°C	51	49	50
* Se midieron DSC entre -100 °C y 250 °C usando tasas de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min en un instrumento de Perkin Elmer. ** Los aceites minerales Star 4 y Star 8 así como también el aceite mineral Ultra S-4 fueron proporcionados por Conoco-Phillips. Conversión: 1 psi = 6890 Pa; 1/in = 0,175 N/mm					

Ejemplos Comparativos 16 -18 y Ejemplo 19-21.

5 En la presente serie de experimentos, se sintetizaron todos los polímeros de TPU preparados usando el mismo procedimiento general con diferentes expansores de cadena. El procedimiento usado implicó el calentamiento de una mezcla de un polioli hidrófobo y un expansor de cadena, y un diisocianato por separado hasta aproximadamente 120 °C y posteriormente mezcla de los ingredientes. Se observó que la viscosidad de la mezcla de reacción aumentaba significativamente en aproximadamente 1 a 5 minutos, tiempo durante el cual se vació el recipiente de reacción y se permitió el enfriamiento lento de la fracción polimerizada hasta temperatura ambiente. El expansor de cadena empleado y la relación de expansor de cadena con respecto a poliisocianato usado se presentan en la Tabla 10 5. Debería apreciarse que los Ejemplos 16-18 son ejemplos comparativos en los que se usaron 1,4-butanodiol o 2-butilo, 2-etil-1,3-propanodiol, BEPD, como expansor de cadena. De acuerdo con la presente invención, el expansor de cadena usado en los Ejemplos 19-21 (Ejemplos de Referencia) fue 1,12-dodecano diol. Se usó octoato estannoso como catalizador en un nivel de 50 ppm en cada ejemplo.

15

Tabla 5

Ejemplo	16	17	18	19	20	21
Peso de la Mezcla	183	185	190	180	188	194
Pol(poliol de éster) Priplast™ 3196	174,00	174,00	174,00	174,00	174,00	174,00
1,4-butanodiol	9,15	-	-	-	-	-
BEPD	-	11,40	16,25	-	-	-
1,12-dodecatidol	-	-	-	5,50	14,00	20,00
4,4'-metilen bis-(fenil isocianato)	39,98	32,20	39,75	21,23	31,72	39,12
% de Segmento de Uretano	22,02	20,0	24,3	13,3	20,8	25,4
Relación de expansor de cadena con respecto a diisocianato	1,753	1,228	1,751	0,469	1,195	1,707
Índice de Fluidez (210 °C/3800 g)*	20					
Índice de Fluidez (190 °C/8700 g)*		120	36	96	84	70
Temperatura de fusión (Tm)	193 °C	**	**	98 °C	134 °C	135 °C
Temperatura de Transición Vítre (Tg)	-45 °C	-41 °C	-37 °C	-43 °C	-43 °C	-45 °C
Temperatura de Cristalización (Tc)	81 °C	44 °C	46 °C		56 °C	65 °C
Resistencia de Tracción (psi) (MPa)	1170 (8,1)	198 (1,4)	880 (6,1)	1390 (9,6)	2220 (15,3)	2070 (14,3)
Estiramiento por Tracción	452 %	674 %	616 %	1070 %	724 %	692 %
* Se presentan los valores MI en g/10 minutos ** No fue posible determinar el punto de fusión. Conversión: 1 psi = 6890 Pa; 1 lb/in = 0,175 N/mm						

20 Como puede verse a partir de la Tabla 5, las muestras de TPU preparadas en los Ejemplos 19-21 usando 1,12-dodecano diol como expansor de cadena tuvieron una resistencia de tracción superior en comparación con los TPU preparados en los Ejemplos 16-18. Debería apreciarse que los TPU preparados en los Ejemplos 19-21 también tuvieron estiramientos por tracción que fueron superiores a los preparados en los Ejemplos 16-18. Los puntos de fusión de los polímeros preparados en los Ejemplos 19-21 (Ejemplos de Referencia) estuvieron todos dentro del intervalo de 98 °C a 135 °C. Esto está en contraste con el TPU preparado en el Ejemplo 16 que tuvo un punto de fusión de 193 °C y con los polímeros preparados en los Ejemplos 17 y 18 que fueron altamente viscosos, materiales adherentes tales que no resultaron deseables para medir el punto de fusión.

25

REIVINDICACIONES

1. Una composición elastomérica, hidrófobo semicristalino y blando que ofrece una serie única de características químicas y físicas que son altamente deseables para una diversidad de aplicaciones en la fabricación de productos industriales y de consumo. semicristalina y blanda que está comprendida por (I) un copolímero de bloques de poliuretano termoplástico hidrófobo semicristalino y blando, que está formado por un producto de reacción de (1) al menos un poliol hidrófobo, en el que dichos polioles hidrófobos son un poli(poliol de éster) preparado con ácidos grasos dimerizados y en el que dicho ácido grado dímero contiene de 26 a 44 átomos de carbono, (2) un poliisocianato, y (3) al menos un expansor de cadena que contiene de 2 a 20 átomos de carbono; en el que el poliol hidrófobo tiene un peso molecular promedio expresado en número que está dentro del intervalo de 1.000 a 4.000 Dalton y; en el que el copolímero de bloques de poliuretano termoplástico hidrófobo tiene un peso molecular promedio expresado en peso que está dentro del intervalo de 50.000 a 1.000.000 Dalton; y (II) de 1 por ciento en peso a un 80 por ciento en peso de un aceite mineral basado en el peso total de la composición elastomérica.
2. Una composición elastomérica, de poliuretano hidrófobo semicristalina y blanda como se especifica en la reivindicación 1, en la que el poliisocianato es un diisocianato.
3. Una composición elastomérica, de poliuretano hidrófobo semicristalina y blanda como se especifica en la reivindicación 1, en la que el expansor de cadena es 1,3-propanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,4-butanodiol (1,4-BDO), 1,6-hexanodiol (1,6-HDO) o di(β -hidroxietil)éter de hidroquinona (HQEE) o mezclas de los mismos.
4. Un artículo de fabricación que está compuesto por la composición elastomérica, de poliuretano hidrófobo semicristalina y blanda de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, sobre-moldeada sobre un sustrato duro.
5. El copolímero de bloques de poliuretano termoplástico hidrófobo semicristalino y blando como se especifica en (I) de la reivindicación 1 que está compuesto por el producto de reacción (1) un poliol hidrófobo como se define en la reivindicación 1, (2) un poliisocianato y (3) un expansor de cadena lineal que contiene 5 átomos de carbono o 7 a 12 átomos de carbono; en el que el poliol hidrófobo tiene un peso molecular promedio expresado en número que está dentro del intervalo de 1.000 a 4.000 Dalton; en el que el copolímero de bloques de poliuretano termoplástico semicristalino tiene un peso molecular promedio expresado en peso que está dentro del intervalo de 50.000 a 1.000.000 Dalton; y en el que el poliuretano semicristalino tiene un punto de fusión que está dentro del intervalo de 80 °C a 150 °C tal y como se mide por medio de ASTM D-3417-99 usando un calorímetro de barrido diferencial.
6. Un copolímero de bloques de poliuretano termoplástico hidrófobo semicristalino como se especifica en la reivindicación 5, en el que el copolímero de bloques de poliuretano termoplástico hidrófobo y semicristalino tiene un peso específico menor de 1,1 g/cm³ tal y como se mide por medio de ASTM D-792.
7. Un copolímero de bloques de poliuretano termoplástico hidrófobo semicristalino como se especifica en la reivindicación 5, en el que el poliisocianato es un diisocianato.
8. Un copolímero de bloques de poliuretano termoplástico hidrófobo semicristalino como se especifica en la reivindicación 5, en el que el poliol hidrófobo es un ácido graso dimerizado ramificado preferentemente en el que el ácido graso dimerizado ramificado contiene 36 átomos de carbono.
9. Un copolímero de bloques de poliuretano termoplástico hidrófobo semicristalino como se especifica en la reivindicación 5, en el que el expansor de cadena es 1,12-dodecano diol.
10. Un copolímero de bloques de poliuretano termoplástico hidrófobo semicristalino como se especifica en la reivindicación 5, en el que el copolímero de bloques de poliuretano termoplástico hidrófobo semicristalino tiene un punto de fusión que está dentro del intervalo de 110 °C a 140 °C, o en el que el poliuretano termoplástico semicristalino tiene una temperatura de transición vítrea de menos de 0 °C, en el que tanto el punto de fusión como la temperatura de transición vítrea se miden por medio de DSC entre -100 °C y 250 °C usando una tasa de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min.
11. Una composición elastomérica, de poliuretano termoplástico semicristalina y blanda que está formada por un copolímero de bloques de poliuretano termoplástico hidrófobo semicristalino especificado en la reivindicación 5 y de un 1 por ciento en peso a un 80 por ciento en peso de aceite mineral, basado en el peso total de la composición elastomérica.
12. Un artículo de fabricación como se especifica en la reivindicación 4, en el que el copolímero de bloques de poliuretano termoplástico hidrófobo semicristalino blando está formado por el producto de reacción de (1) un poliol hidrófobo, (2) un poliisocianato y (3) un expansor de cadena lineal que contiene 5 átomos de carbono o 7 a 12 átomos de carbono; en el que el poliol hidrófobo tiene un peso molecular promedio expresado en número que está dentro del intervalo de 1.500 a 4.000 Dalton; en el que el copolímero de bloques de poliuretano termoplástico hidrófobo semicristalino blando tiene un peso molecular promedio expresado en peso que está dentro del intervalo

ES 2 717 173 T3

de 50.000 a 1.000.000 Dalton; y en el que el copolímero de bloques de poliuretano termoplástico hidrófobo semicristalino blando tiene un punto de fusión que está dentro del intervalo de 80 °C a 150 °C tal y como se mide por medio de ASTM D-3417-99 usando un DSC.