

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 776 185**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/73 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.11.2014 PCT/US2014/066587**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.06.2015 WO15088734**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2014 E 14810081 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2020 EP 3080182**

54 Título: **Poliuretanos termoplásticos altamente resilientes**

30 Prioridad:

10.12.2013 US 201361913985 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.07.2020

73 Titular/es:

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

**9911 Brecksville Road
Cleveland, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

**MARIN, ROMINA;
LU, QIWEI;
SANTAMARIA, JESUS y
PAGES, MONTSE**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 776 185 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 altamente resilientes

Campo de la invención

5 Las composiciones de poliuretano termoplástico (TPU) descritas en la presente memoria tienen muy buenas propiedades de elasticidad (también denominada resiliencia por rebote) manteniendo aún una buena combinación de otras propiedades, incluyendo dureza, flexibilidad a baja temperatura, resistencia a la abrasión, resistencia a la intemperie, baja densidad, o cualquiera de sus combinaciones. Esta combinación de propiedades hace de las composiciones de TPU descritas en la presente memoria materiales útiles para aplicaciones en las que tradicionalmente han sido usados materiales de copolímeros de poliamida (COPA) y/o poliéter amida en bloque (PEBA) por sobre el TPU.

Antecedentes

Esta tecnología se refiere a composiciones de poliuretano termoplástico (TPU) que demuestran propiedades altamente resilientes superiores al TPU convencional y al menos comparables, si no superiores a, elastómeros de copoliamida (COPA) y/o materiales de poliéter amida en bloque (PEBA).

15 Las propiedades altamente resilientes también pueden ser descritas propiedades de recuperación elástica. Estas propiedades pueden ser evaluadas mediante la observación de las propiedades de "recuperación" y/o "elasticidad" y/o "rebote" de los materiales.

20 Las propiedades de recuperación de un polímero y/o la determinación de si un polímero específico tiene propiedades de "recuperación rápida" y/o "buena elasticidad" pueden estar basadas en el tiempo que le lleva a un artículo fabricado con el polímero regresar a su forma original después de que sea deformado. Por ejemplo, cuánto tiempo le lleva a una suela de un zapato fabricada con el polímero en cuestión, cuando es flexionada y/o doblada por la aplicación de fuerza, regresar a su forma original una vez que la fuerza es liberada. Para numerosas aplicaciones, incluyendo las aplicaciones en suelas de zapatos, es mejor cuanto más rápida sea la recuperación, es decir, es mejor cuanto más rápido el artículo regrese a su forma original. Por lo tanto, los materiales con propiedades de recuperación rápida son más adecuados para tales aplicaciones.

25 La resiliencia por rebote es una indicación de la pérdida de energía histerética que también puede ser definida mediante la relación entre el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida. El porcentaje de rebote medido es inversamente proporcional a la pérdida de histéresis. El porcentaje de resiliencia o resiliencia por rebote es usado comúnmente en las pruebas de control de calidad de los polímeros y compuestos químicos. La resiliencia por rebote puede ser determinada mediante un martillo pendular en caída libre y/o una bola dejada caer desde una altura determinada que impacta en un espécimen de prueba y le imparte una determinada cantidad de energía. Una porción de esa energía es devuelta por el espécimen al péndulo y puede ser medida por el grado en que rebota el péndulo, por lo que la fuerza restaurada está determinada por la gravedad.

30 La composición de TPU no ha sido muy buena candidata para ciertas aplicaciones que requieren alta resiliencia (por ejemplo, muy buenas propiedades de elasticidad y/o resiliencia por rebote) debido a la dificultad de proporcionar a la composición de TPU propiedades que también mantengan una buena dureza, flexibilidad a baja temperatura, resistencia a la abrasión, resistencia a la intemperie y/o baja densidad. Por lo tanto, a menudo han sido usados para tales aplicaciones materiales COPA y/o PEBA por sobre el TPU.

35 Existe una necesidad continua por composiciones de TPU que puedan proporcionar alta resiliencia (por ejemplo, muy buenas propiedades de elasticidad y/o resiliencia por rebote) manteniendo aún una buena combinación de otras propiedades, incluyendo dureza, flexibilidad a baja temperatura, resistencia a la abrasión, resistencia a la intemperie, baja densidad, o cualquiera de sus combinaciones. La tecnología descrita en la presente memoria proporciona tales composiciones de poliuretano termoplástico duro. El documento AU 2013 205 539 A1 desvela un polímero lineal obtenible haciendo reaccionar entre sí (a) un polietilenglicol o polipropilenglicol; (b) un copolímero en bloque PEG-PPG-PEG o PPG-PEG-PPG; (c) un compuesto disfuncional; y (d) un isocianato disfuncional.

Sumario

40 La tecnología desvelada proporciona una composición de poliuretano termoplástico (TPU) que incluye el producto de reacción de: a) un componente de poliisocianato que incluye al menos un diisocianato alifático lineal; b) un componente de polioliol que consiste esencialmente en poli(tetrametilén éter glicol); y c) un componente extensor de cadena que incluye al menos un extensor de cadena de diol de la fórmula general HO-(CH₂)_x-OH en la que x es un número entero de 9 a 18 o incluso 9 a 16.

55 La invención además proporciona las composiciones de TPU descritas en las que dicho producto de reacción es un TPU que tiene una o más de las siguientes propiedades: i) una dureza Shore D, medida por norma ASTM D2240, de 40 a 90 o incluso 50 a 100; ii) una densidad, medida por norma ASTM D792, menor que 1,10 g/cm³; iii) una resiliencia por rebote, medida por ISO 4662 de 30 a 50 por ciento; iv) a temperatura de fusión, medida por ISO 11357-2, menor

que 180 °C; v) a temperatura de cristalización, medida por ISO 11357-2, menor que 125 °C; vi) una resistencia a la abrasión, medida por norma ISO 4649, menor que 32 mm³. También son desveladas las composiciones de TPU descritas en las que dicho producto de reacción es un TPU que tiene un valor de elasticidad, representado por tangente delta a 23 °C y 0,1, 1 y/o 10 Hz menor que 0,17 o incluso no mayor que 0,14.

5 La invención además proporciona las composiciones de TPU descritas en la presente memoria en las que el producto de reacción descrito es una TPU que tiene una dureza Shore D, medida por norma ASTM D2240, de 50 a 70.

La invención además proporciona las composiciones de TPU descritas en la presente memoria en las que el componente de poliisocianato incluye diisocianato de 1,6-hexano (HDI).

10 La invención además proporciona las composiciones de TPU descritas en la presente memoria en las que el poli(tetrametilen éter glicol) tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 3.000, o incluso de 1.500 a 2.500, o incluso de aproximadamente 2.000.

La invención además proporciona las composiciones de TPU descritas en la presente memoria en las que el componente extensor de cadena incluye 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, o una de sus combinaciones.

15 La invención además proporciona las composiciones de TPU descritas en la presente memoria en las que el componente de poliisocianato además incluye dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato (H12MDI), 4,4'-metilbis(fenilisocianato) (MDI), diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de lisina (LDI), diisocianato de 1,4-butano (BDI), diisocianato de 1,4-fenileno (PDI), diisocianato de 1,4-ciclohexilo (CHDI), diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno (TODI), diisocianato de 1,5-naftileno (NDI), o cualquiera de sus combinaciones.

20 En otras realizaciones, el componente de poliisocianato está esencialmente libre de (o incluso completamente libre de) cualquier diisocianato alifático no lineal, cualquier diisocianato aromático, o ambos. En realizaciones adicionales, el componente de poliisocianato está esencialmente libre de (o incluso completamente libre de) cualquier poliisocianato diferente del diisocianato alifático lineal descrito anteriormente, que en algunas realizaciones es HDI.

25 En otras realizaciones, el componente de polioliol está esencialmente libre de (o incluso completamente libre de) cualquier polioliol diferente del poliéter polioliol lineal que es poli(tetrametilen glicol) (PTMEG) que también puede ser descrito como el producto de reacción de agua y tetrahidrofurano y/o politetrametilen éter glicol.

30 La invención además proporciona las composiciones de TPU descritas en la presente memoria en las que el componente extensor de cadena además incluye uno o más extensores de cadena de diol, extensores de cadena diamina adicionales, o una de sus combinaciones.

35 En otras realizaciones, el componente extensor de cadena está esencialmente libre de (o incluso completamente libre de) cualquier extensor de cadena diamina, o cualquiera de sus combinaciones. En aún otras realizaciones, el componente extensor de cadena está esencialmente libre de (o incluso completamente libre de) cualquier extensor de cadena diferente del extensor de cadena de diol de la fórmula general HO-(CH₂)_x-OH en la que x es un número entero de 9 a 18 o incluso 9 a 16, que en algunas realizaciones es 1,12-dodecanodiol.

40 La invención además proporciona las composiciones de TPU descritas en la presente memoria en las que la composición de TPU incluye uno o más aditivos adicionales. Los aditivos útiles incluyen pigmentos, estabilizadores UV, absorbentes UV, antioxidantes, agentes de lubricación, estabilizadores térmicos, estabilizadores de hidrólisis, activadores de reticulación, retardantes de llama, silicatos en capas, agentes de carga, colorantes, agentes de refuerzo, mediadores de adhesión, modificadores de la resistencia a impactos y antimicrobianos.

45 La invención además proporciona un procedimiento de preparación de las composiciones de TPU descritas en la presente memoria. Dicho procedimiento incluye las etapas de: (I) hacer reaccionar: a) un componente de poliisocianato que incluye al menos un diisocianato alifático lineal; b) un componente de polioliol que consiste esencialmente en poli(tetrametilen éter glicol); y c) un componente extensor de cadena que incluye al menos un extensor de cadena de diol de la fórmula general HO-(CH₂)_x-OH en la que x es un número entero de 9 a 18 o incluso 9 a 16. Cualquiera de los componentes de poliisocianato, componentes de polioliol, y/o componentes del extensor de cadena descritos en la presente memoria puede ser usado en el procedimiento descrito, de modo tal que cualquiera de las composiciones de TPU descritas en la presente memoria puede ser preparada por el procedimiento descrito.

50 La invención además proporciona el procedimiento descrito en el que el procedimiento además incluye 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 UV, absorbentes UV, antioxidantes, agentes de lubricación, estabilizadores térmicos, estabilizadores de hidrólisis, activadores de reticulación, retardantes de llama, silicatos en capas, agentes de carga, colorantes, agentes de refuerzo, mediadores de adhesión, modificadores de la resistencia a impactos y antimicrobianos.

55 La invención además proporciona un artículo que incluye cualquiera de las composiciones de TPU descritas en la

presente memoria.

La invención además proporciona un procedimiento de mejora de la resiliencia (por ejemplo, las propiedades de recuperación y/o elasticidad) de una composición de TPU, en el que el procedimiento incluye las etapas de: (I) hacer reaccionar: a) un componente de poliisocianato que incluye al menos un diisocianato alifático lineal; b) un componente de poliol que consiste esencialmente en poli(tetrametilen éter glicol); y c) un componente extensor de cadena que incluye al menos un extensor de cadena de diol de la fórmula general HO-(CH₂)_x-OH en el que x es un número entero de 9 a 18 o incluso 9 a 16; en el que la composición de TPU resultante tiene mejor resiliencia (por ejemplo, las propiedades de recuperación y/o elasticidad) con respecto a la composición de TPU equivalente preparada con uno o más componentes diferentes (en el que el TPU no está preparado a partir de la combinación del poliisocianato, poliol, y el extensor de cadena especificados).

Descripción detallada

Serán descritas a continuación diversas características y realizaciones preferidas a modo de ilustración no limitante.

La tecnología desvelada proporciona una composición de poliuretano termoplástico (TPU) que incluye el producto de reacción de: a) un componente de poliisocianato que incluye al menos un diisocianato alifático lineal; b) un componente de poliol que consiste esencialmente en poli(tetrametilen éter glicol); y c) un componente extensor de cadena que incluye al menos un extensor de cadena de diol de la fórmula general HO-(CH₂)_x-OH en la que x es un número entero de 9 a 18 o incluso 9 a 16.

Los términos resiliencia y mejora de la resiliencia de una composición de TPU, como se usa en la presente memoria, significan que las composiciones de TPU de la invención tienen una mayor resiliencia que otras composiciones de TPU no preparadas de acuerdo con la invención. Esta mayor resiliencia puede ser demostrada por las composiciones de TPU teniendo propiedades de recuperación más rápida, teniendo una mayor resiliencia por rebote, teniendo propiedades de elasticidad más rápida, o cualquiera de sus combinaciones, siendo cada propiedad y sus procedimientos de medición descritos a continuación.

El poliisocianato

Las composiciones de TPU descritas en la presente memoria son preparadas usando: (a) un componente de poliisocianato, que incluye al menos un diisocianato alifático lineal.

En algunas realizaciones, el diisocianato alifático lineal puede incluir diisocianato de 1,6-hexano, diisocianato de 1,4-butano, diisocianato de lisina, o cualquiera de sus combinaciones. En algunas realizaciones, el componente de poliisocianato comprende diisocianato de 1,6-hexano.

En algunas realizaciones, el componente de poliisocianato puede incluir uno o más poliisocianatos adicionales, que son típicamente diisocianatos.

Los poliisocianatos adecuados que pueden ser usados en combinación con el diisocianato alifático lineal descrito anteriormente pueden incluir diisocianatos aromáticos lineales o ramificados, diisocianatos alifáticos ramificados, o sus combinaciones. En algunas realizaciones, el componente de poliisocianato incluye uno o más diisocianatos aromáticos. En otras realizaciones, el componente de poliisocianato está esencialmente libre de, o incluso completamente libre de, diisocianatos aromáticos.

Estos poliisocianatos adicionales pueden incluir dicitohexilmetano-4,4'-diisocianato (H12MDI), 4,4'-metilenebis(fenilisocianato) (MDI), diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de lisina (LDI), diisocianato de 1,4-butano (BDI), diisocianato de 1,4-fenileno (PDI), diisocianato de 1,4-ciclohexilo (CHDI), diisocianato de 3,3'-dimetil4,4'-bifenileno (TODI), diisocianato de 1,5-naftileno (NDI), o cualquiera de sus combinaciones.

En algunas realizaciones, el TPU descrito es preparado con un componente de poliisocianato que incluye HDI. En algunas realizaciones, el TPU es preparado con un componente de poliisocianato que consiste esencialmente en HDI. En algunas realizaciones, el TPU es preparado con un componente de poliisocianato que consiste en HDI.

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

En aún otras realizaciones, el componente de poliisocianato está esencialmente libre de (o incluso completamente libre de) cualquier diisocianato alifático lineal, cualquier diisocianato aromático, o ambos. En aún otras realizaciones, el componente de poliisocianato está esencialmente libre de (o incluso completamente libre de) cualquier poliisocianato diferente del diisocianato alifático lineal descrito anteriormente, que en algunas realizaciones es HDI.

El componente de poliol

Las composiciones de TPU descritas en la presente memoria son preparadas usando: (b) un componente de polioli que consiste esencialmente en poli(tetrametilen éter glicol).

5 La invención además proporciona las composiciones de TPU descritas en la presente memoria en las que el poli(tetrametilen éter glicol) tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 3.000, o incluso de 1.500 a 2.500, o incluso aproximadamente de 2.000.

10 En otras realizaciones, el componente de polioli está esencialmente libre de (o incluso completamente libre de) cualquier poliéster polioles, policarbonato polioles, polisiloxano polioles, o todos los anteriores. En aún otras realizaciones, el componente de polioli está esencialmente libre de (o incluso completamente libre de) cualquier polioli diferente del poliéter polioli lineal que es poli(tetrametilen éter glicol) (PTMEG) que también puede ser descrito como el producto de reacción de agua y tetrahidrofurano.

15 El poli(tetrametilen éter glicol) también puede ser denominado intermedio de poliéter terminado con hidroxilo. El intermedio de poliéter generalmente tiene un peso molecular promedio en número (Mn), determinado por el ensayo de los grupos funcionales terminales, que es un peso molecular promedio mayor que aproximadamente 700, o incluso que 700, 1.000, 1.500 o incluso 2.000 hasta 10.000, 5.000, 3.000, 2.500, o incluso 2.000. En algunas realizaciones, el intermedio de poliéter incluye una mezcla de dos o más poliéteres de peso molecular diferente, tal como una mezcla de PTMEG 2.000 Mn y PTMEG 1.000 Mn.

En algunas realizaciones, el poliuretano termoplástico es preparado con un componente de polioli que consiste en PTMEG.

El extensor de cadena

20 Las composiciones de TPU descritas en la presente memoria son preparadas usando: (c) un componente extensor de cadena que incluye al menos un extensor de cadena de diol de la fórmula general HO-(CH₂)_x-OH en la que x es un número entero de 9 a 18 o incluso 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.

25 Los extensores de cadena de diol útiles incluyen 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, o una de sus combinaciones. En algunas realizaciones, el componente extensor 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 de sus combinaciones. En algunas realizaciones, el componente extensor de cadena incluye (o consiste esencialmente en, o incluso consiste en) 1,9-nonanodiol, 1,12-dodecanodiol, o una de sus combinaciones.

30 En algunas realizaciones, el componente extensor de cadena también puede incluir uno o más extensores de cadena adicionales. Estos extensores de cadena adicionales no están excesivamente limitados y pueden incluir dioles (diferentes a los descritos anteriormente), diaminas y sus combinaciones.

35 Los extensores de cadena adicionales adecuados incluyen compuestos de polihidroxi relativamente pequeños, por ejemplo, glicoles alifáticos o de cadena corta inferior teniendo de 2 a 20, o 2 a 12, o 2 a 10 de átomos de carbono. Los ejemplos adecuados incluyen etilen glicol, dietilen glicol, propilen glicol, dipropilen glicol, 1,4-butanodiol (BDO), 1,6-hexanodiol (HDO), 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM), 2,2-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]propano (HEPP), hexametilenodiol, heptanodiol, nonanodiol, dodecanodiol, etilendiamina, butanediamina, hexametilenediamina, e hidroxietil resorcinol (HER), y similares, así como sus mezclas. En algunas realizaciones, el extensor de cadena incluye BDO, HDO, o una de sus combinaciones. En algunas realizaciones, el extensor de cadena incluye BDO. También pueden ser usados otros glicoles, tal como glicoles aromáticos, pero en algunas realizaciones los TPU descritos en la presente memoria están esencialmente libres de, o incluso completamente libres de, tales materiales.

45 En algunas realizaciones, el extensor de cadena adicional incluye un extensor de cadena cíclico. Los ejemplos adecuados incluyen CHDM, HEPP, HER, y sus combinaciones. En algunas realizaciones, el extensor de cadena adicional incluye un extensor de cadena cíclica aromática, por ejemplo, HEPP, HER, o una de sus combinaciones. En algunas realizaciones, el extensor de cadena adicional incluye un extensor de cadena cíclica alifática, por ejemplo, CHDM. En algunas realizaciones, el extensor de cadena adicional está sustancialmente libre de, o incluso completamente libre de, extensores de cadena aromática, por ejemplo, extensor de cadena cíclica aromática. En algunas realizaciones, el extensor de cadena adicional está sustancialmente libre de, o incluso completamente libre de, polisiloxanos.

50 En algunas realizaciones, el componente extensor de cadena incluye 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, o una de sus combinaciones. En algunas realizaciones, el componente extensor de cadena incluye 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, o una de sus combinaciones. En algunas realizaciones el componente de extensor de cadena incluye 1,12-dodecanodiol.

Las composiciones de poliuretano termoplástico

55 Las composiciones descritas en la presente memoria son composiciones de TPU. Estas contienen uno o más TPU.

Estos TPU son preparados mediante haciendo reaccionar: a) el componente de poliisocianato descrito anteriormente, que incluye un diisocianato alifático lineal; b) el componente de polioliol descrito anteriormente, que incluye un poliéter polioliol; y c) el componente extensor de cadena que incluye al menos un extensor de cadena de diol de la fórmula general HO-(CH₂)_x-OH en la que x es un número entero de 9 a aproximadamente 18 o incluso 9 a 16, como se describió anteriormente.

El TPU resultante tiene: i) una dureza Shore D, medida por norma ASTM D2240, de 40 a 90 o incluso 50 a 100, 40 o incluso de 50 a 70; ii) una densidad, medida por norma ASTM D792, menor que 1,10 g/cm³; iii) una resiliencia por rebote, medida por ISO 4662 de 30 a 50 por ciento; iv) un valor de elasticidad, representado por la tangente delta a 23 °C y 1 Hz, o 0,1 Hz y/o 10 Hz menor que 0,17 o incluso no mayor que 0,14; v) una temperatura de fusión, medida por ISO 11357-2, menor que 180 °C; vi) una temperatura de cristalización, medida por ISO 11357-2, menor que 125 °C, vii) una resistencia a la abrasión, medida por norma ISO 4649, menor que 32 mm³ o viii) cualquier combinación de estos. La tangente delta, o factor de pérdida, es medida usando un analizador dinámico bajo las siguientes condiciones: frecuencia = 0,1, 1 y 10 Hz, deformación = 0,2%, y tasa de calentamiento = 1 °C/min de -150 a 200 °C. La tangente delta es una medición de amortiguación, es decir, disipación de energía. La tangente delta es el módulo viscoso dividido por el módulo elástico. A mayor tangente delta mayor disipación de energía y menor rendimiento de elasticidad, y, asimismo, a menor tangente delta menor disipación de energía en un material bajo carga cíclica, y por lo tanto mejores propiedades de elasticidad del material.

En algunas realizaciones, el TPU tiene un valor de elasticidad, representado por la tangente delta a 23 °C y 1 Hz, menor que 0,17 o incluso no mayor que 0,14. En algunas realizaciones, el TPU tiene un valor de elasticidad, representado por la tangente delta a 23 °C y 0,1 Hz, menor que 0,17 o incluso no mayor que 0,14. En algunas realizaciones, el TPU tiene un valor de elasticidad, representado por la tangente delta a 23 °C y 10 Hz, menor que 0,15, o incluso menor que 0,14, o incluso no mayor que 0,12. En aún otras realizaciones, el TPU tiene valores de elasticidad a 23 °C y 1 Hz, menores que 0,17 o incluso no mayores que 0,15, a 0,1 Hz menores que 0,17 o incluso no mayores que 0,15, y a 10 Hz menores que 0,15, o incluso menores que 0,14, o incluso no mayores que 0,12.

En algunas realizaciones, el TPU tiene: una dureza Shore D de 40 a 90 o incluso 50 a 100, o incluso de 50 a 70; y un valor de elasticidad no mayor que 0,14 a 0,1 Hz, o 1,0 Hz, y/o 10 Hz y 23 °C. En algunas realizaciones, el TPU tiene: una dureza Shore D de 40 a 90 o incluso 50 a 100, o incluso de 50 a 70; una resiliencia por rebote de 30 a 50 por ciento; y un valor de elasticidad no mayor que 0,14 a 0,1 Hz, o a 1,0 Hz, y/o a 10 Hz y 23 °C.

En algunas realizaciones, el TPU tiene: i) una dureza Shore D de 40 a 90 o incluso 50 a 100, o incluso de 50 a 70; ii) una densidad menor que 1,10 g/cm³; iii) una resiliencia por rebote de 30 a 50 por ciento; iv) un valor de elasticidad no mayor que 0,14; v) una temperatura de fusión menor que 180 °C; vi) una temperatura de cristalización menor que 125 °C, y vii) una resistencia a la abrasión, medida por norma ISO 4649, menor que 32 mm³.

En algunas realizaciones, las composiciones de TPU de la invención tienen un contenido de segmento duro de 50 a 99 por ciento en peso, en las que el contenido de segmento duro es la porción del TPU derivado del componente de poliisocianato y el componente extensor de cadena (el contenido de segmento duro del TPU puede ser calculado mediante la adición del contenido porcentual en peso del extensor de cadena y poliisocianato en el TPU y división del total por la suma de los contenidos porcentuales en peso del extensor de cadena, poliisocianato, y polioliol en el TPU). En otras realizaciones, el contenido de segmento duro es de 50 a 99, o de 60 a 98, o de 63 a 98 por ciento en peso, 63,5 a 98 por ciento en peso, o incluso 63,5 a 97,5 por ciento en peso. El resto del TPU es derivado del componente de polioliol, que puede estar presente de 1 a 50 por ciento en peso, o incluso de 2 a 37, 2 a 36,5, o 2,5 a 36,5 por ciento en peso.

En algunas realizaciones, la relación molar del extensor de cadena al polioliol del TPU no está limitada a condición de que se satisfagan los requerimientos de dureza y elasticidad. En algunas realizaciones, la relación molar del extensor de cadena al polioliol del TPU (extensor de cadena : polioliol) es de 8:1 a 220:1, o de 8:1 a 211:1, o de 9:1 a 210:1, o incluso de 8,9:1 hasta 210,4:1.

En aún otras realizaciones, los materiales de TPU descritos en la presente memoria tienen una densidad de 1 a 1,1 g/cm³, una temperatura de fusión entre 160 y 195 °C, una temperatura de cristalización entre 105 y 140 °C, una resistencia a la tracción entre 30 y 50 MPa, una alargamiento a la rotura entre 200 y 600 por ciento, un valor de resiliencia por rebote entre 30 y 50 por ciento, y una resistencia a la abrasión entre 0 y 50 mm³. En algunas realizaciones, los materiales de TPU descritos en la presente memoria tienen una densidad de aproximadamente 1,0 g/cm³, una temperatura de fusión de aproximadamente 175 a 185 °C, una temperatura de cristalización de aproximadamente 115 a 130 °C, una resistencia a la tracción entre 40 y 45 MPa, un alargamiento a la rotura entre 350 y 550 por ciento, un valor de resiliencia de rebote de aproximadamente 40 por ciento, y una resistencia a la abrasión menor que 40, menor que 30, o incluso menor que 20 mm³.

Las composiciones descritas incluyen los materiales de TPU descritos anteriormente y también las composiciones de TPU que incluyen tales materiales de TPU y uno o más componentes adicionales. Estos componentes adicionales incluyen otros materiales poliméricos que pueden ser mezclados con el TPU descrito en la presente memoria. Estos componentes adicionales también incluyen uno o más aditivos que pueden añadirse al TPU, o una mezcla que contiene el TPU, para impactar en las propiedades de la composición.

El TPU descrito en la presente memoria también puede ser mezclado con uno o más polímeros diferentes. Los polímeros con los que puede ser mezclado el TPU descrito en la presente memoria no están excesivamente limitados. En algunas realizaciones, las composiciones descritas incluyen dos o más de los materiales del 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. En algunas realizaciones, las mezclas descritas tienen la misma combinación de propiedades descritas anteriormente para la composición de TPU. En otras realizaciones, la composición de TPU por supuesto tendrá la combinación de propiedades descritas, mientras que la combinación de la composición de TPU con uno o más de los otros materiales poliméricos descritos anteriormente puede tenerlas o no.

Los polímeros que pueden ser usados en combinación con los materiales de TPU descritos en la presente memoria también incluyen materiales de TPU más convencionales tal como TPU a base de poliéster sin caprolactona, TPU a base de poliéter o TPU que contiene grupos de poliéster y poliéter sin caprolactona. Otros materiales adecuados que pueden ser mezclados con los materiales de TPU descritos en la presente memoria 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 sus combinaciones.

Los polímeros para uso en las mezclas descritas en la presente memoria 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 sus combinaciones; (ii) un estireno, tal como poliestireno (PS), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), estireno acrilonitrilo (SAN), caucho de estireno butadieno (SBR o HIPS), polialfametilestireno, anhídrido maleico de estireno (SMA), copolímero de estireno-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 PS-SBR), o sus combinaciones; (iii) un poliuretano termoplástico (TPU) diferente a los descritos anteriormente; (iv) una poliamida, tal como NylonTM, que incluye poliamida 6,6 (PA66), poliamida 1,1 (PA11), poliamida 1,2 (PA12), una copoliamida (COPA), o sus combinaciones; (v) un polímero acrílico, tal como acrilato de polimetilo, metacrilato de polimetilo, un copolímero de metilmetacrilato de estireno (MS) o sus combinaciones; (vi) un cloruro de polivinilo (PVC), un cloruro de polivinilo clorado (CPVC) o sus combinaciones; (vii) un polioxietileno, tal como poliactal; (viii) un poliéster, tal como tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), elastómeros de copoliésteres y/o poliéster (COPE) que incluyen copolímeros en bloque de poliéter-éster tal como tereftalato de polietileno modificado con glicol (PETG), ácido poliláctico (PLA), ácido poliglicólico (PGA), copolímeros de PLA y PGA, o sus combinaciones; (ix) un policarbonato (PC), un sulfuro de polifenileno (PPS), un óxido de polifenileno (PPO), o sus combinaciones; o sus combinaciones.

En algunas realizaciones, estas mezclas incluyen uno o más materiales poliméricos adicionales seleccionados de los grupos (i), (iii), (vii), (viii), o alguna de sus combinaciones. 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 uso en las composiciones de TPU descritas en la presente memoria no están excesivamente limitados. Los aditivos adecuados incluyen pigmentos, estabilizadores UV, absorbentes UV, antioxidantes, agentes de lubricación, estabilizadores térmicos, estabilizadores de hidrólisis, activadores de reticulación, retardantes de llama, silicatos en capas, agentes de carga, colorantes, agentes de refuerzo, mediadores de adhesión, modificadores de la resistencia a impactos, antimicrobianos y cualquier de sus combinaciones.

En algunas realizaciones, el componente adicional es un retardante de llama. Los retardantes de llama adecuados no están excesivamente limitados y pueden incluir un retardante de llama de fosfato de boro, un óxido de magnesio, un dipentaeritritol, un polímero de politetrafluoroetileno (PTFE) o cualquiera de sus combinaciones. En algunas realizaciones, este retardante de llama puede incluir un retardante de llama de fosfato de boro, un óxido de magnesio, un dipentaeritritol o cualquiera de sus combinaciones. Un ejemplo adecuado de un retardante de llama de fosfato de boro es BUDIT 326, disponible comercialmente de Budenheim USA, Inc. Cuando está presente, el componente retardante de llama puede estar presente en una cantidad de 0 a 10 por ciento en peso de la composición total de TPU, en otras realizaciones de 0,5 a 10, o de 1 a 10, o de 0,5 o 1 a 5, o de 0,5 a 3, o incluso de 1 a 3 por ciento en peso de la composición total de TPU.

Las composiciones de TPU descritas en la presente memoria también pueden incluir aditivos adicionales, que pueden ser denominados estabilizadores. Los estabilizadores pueden incluir antioxidantes tal como fenólicos, fosfitos, tioésteres y aminas, estabilizadores de luz tal como estabilizadores de luz con impedimento estérico y absorbentes de UV de benzotiazol y otros estabilizadores de proceso y sus combinaciones. En una realización, el estabilizador preferido es Irganox 1010 de BASF y Naugard 445 de Chemtura. El estabilizador es usado en la cantidad de aproximadamente 0,1 por ciento en peso a aproximadamente 5 por ciento en peso, en otra realización de aproximadamente 0,1 por ciento en peso a aproximadamente 3 por ciento en peso, y en otra realización de

aproximadamente 0,5 por ciento en peso a aproximadamente 1,5 por ciento en peso de la composición de TPU.

Además, pueden ser empleados diversos componentes retardantes de llama inorgánicos convencionales en la composición de TPU. Los retardantes de llama inorgánicos adecuados incluyen cualquiera de los conocidos por un experto en la técnica, tal como óxidos metálicos, hidratos de óxidos metálicos, carbonatos metálicos, fosfato de amonio, polifosfato de amonio, carbonato de calcio, óxido de antimonio, arcilla, arcillas minerales que incluyen talco, caolín, wollastonita, nanoarcilla, arcilla de montmorillonita, que a menudo es denominada nanoarcilla, y sus mezclas. En una realización, el paquete de retardante de llama incluye talco. El talco en el paquete de retardante de llama promueve las propiedades de alto índice de oxígeno limitante (LOI). Los retardantes de llama inorgánicos pueden ser usados en la cantidad de 0 a aproximadamente 30 por ciento en peso, de aproximadamente 0,1 por ciento en peso a aproximadamente 20 por ciento en peso, en otra realización de aproximadamente 0,5 por ciento en peso a aproximadamente 15 por ciento en peso del peso total de la composición de TPU.

Aún pueden ser usados aditivos opcionales adicionales en las composiciones de TPU descritas en la presente memoria. Los aditivos incluyen colorantes, antioxidantes (que incluyen fenólicos, fosfitos, tioésteres y/o aminas), antiozonantes, estabilizadores, agentes de carga inertes, lubricantes, inhibidores, estabilizadores de hidrólisis, estabilizadores de luz, estabilizadores de luz con impedimento estérico, benzotriazol UV, estabilizadores de calor, estabilizadores para prevenir el cambio de coloración, colorantes, pigmentos, cargas inorgánicas y orgánicas, agentes de refuerzo y sus combinaciones.

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

Estos aditivos adicionales pueden ser incorporados en los componentes de, o en la mezcla de reacción para, la preparación de la resina de TPU, o después de preparar la resina de TPU. En otro procedimiento, todos los materiales pueden ser mezclados con la resina de TPU y después fundidos o ser incorporados directamente en la colada de la resina de TPU.

Los materiales de TPU descritos anteriormente pueden ser preparados mediante un procedimiento que incluye la etapa de (I) hacer reaccionar a) el componente de poliisocianato descrito anteriormente, que incluye al menos un diisocianato alifático lineal; b) el componente polioliol descrito anteriormente, que incluye al menos un poliéter polioliol; y c) el componente extensor de cadena descrito anteriormente que incluye al menos un extensor de cadena de diol de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ en la que x es un número entero de 9 a aproximadamente 18 o incluso 9 a 16, como se describió anteriormente.

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

El procedimiento también puede incluir 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 UV, absorbentes UV, antioxidantes, agentes de lubricación, estabilizadores térmicos, estabilizadores de hidrólisis, activadores de reticulación, retardantes de llama, silicatos en capas, agentes de carga, colorantes, agentes de refuerzo, mediadores de adhesión, modificadores de la resistencia a impactos y antimicrobianos.

El procedimiento también puede incluir la etapa de: (II) mezclar la composición de TPU de la etapa (I) con uno o más componentes de la mezcla, que incluyen uno o más materiales y/o polímeros de TPU adicionales, que incluyen cualquiera de los descritos anteriormente, y/o la etapa de: (III) mezclar la composición de TPU de la etapa (I) con uno o más aditivos adicionales seleccionados del grupo que consiste en pigmentos, estabilizadores UV, absorbentes UV, antioxidantes, agentes de lubricación, estabilizadores térmicos, estabilizadores de hidrólisis, activadores de reticulación, retardantes de llama, silicatos en capas, agentes de carga, colorantes, agentes de refuerzo, mediadores de adhesión, modificadores de la resistencia a impactos y antimicrobianos.

Los materiales y/o composiciones de TPU descritos anteriormente pueden ser usados en la preparación de uno o más artículos. El tipo específico de artículos que pueden ser preparados a partir de los materiales y/o composiciones de TPU descritos en la presente memoria no están excesivamente limitados.

La tecnología descrita en la presente memoria también proporciona un procedimiento para mejorar la resiliencia (por ejemplo, las propiedades de recuperación y/o elasticidad) de los materiales y/o composiciones de TPU. El procedimiento implica el uso del diisocianato alifático lineal descrito anteriormente, el poliéter polioliol descrito anteriormente y el componente extensor de cadena descrito anteriormente que incluye al menos un extensor de cadena de diol de la fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ en la que x es un número entero de 9 a aproximadamente 18 o incluso de 9 a 16, para preparar un material de TPU, en lugar de o en combinación con el polioliol y el extensor de cadena del TPU original, dando como resultado un material y/o composiciones de TPU con mejor resistencia (por

ejemplo, propiedades de recuperación y/o elasticidad).

La invención proporciona además un artículo fabricado con los materiales y/o composiciones de TPU descritos en la presente. En algunas realizaciones, estos artículos son preparados por espumado, moldeado por soplado, moldeado por inyección o cualquiera de sus combinaciones.

- 5 La cantidad de cada componente químico descrito es presentada exclusivamente independientemente de 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 o composición química referenciado en la presente memoria debe ser interpretado como un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales similares que normalmente se entiende que están presentes en el producto de calidad comercial.

- 10 Es sabido que algunos de los materiales descritos anteriormente pueden interactuar en la formulación final, de modo que los componentes de la formulación final pueden ser diferentes de los añadidos 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 así formados, que incluyen los productos formados al emplear la composición de la tecnología descrita en la presente memoria en su uso previsto, pueden no ser de descripción fácil. Sin embargo, todas esas modificaciones y productos de reacción están incluidos dentro del ámbito de la tecnología descrita en la presente memoria; la tecnología descrita en la presente abarca la composición preparada mediante la mezcla de los componentes descritos anteriormente.

Ejemplos

- 20 La tecnología descrita en la presente memoria puede ser mejor entendida con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

- 25 **Conjunto de ejemplos A.** Son preparadas una serie de ejemplos con dureza Shore D, medida por norma ASTM D2240, de aproximadamente 50 para demostrar los beneficios de la invención. Las formulaciones de los ejemplos de TPU son sintetizadas en las siguientes tablas. Cada uno de los ejemplos es preparado mediante la reacción de los componentes y posterior formación de una muestra para pruebas mediante moldeado por inyección.

Tabla 1: Formulaciones de ejemplos en el conjunto de ejemplos A

	Poliisocianato ¹	Poliol ²	Extensor de cadena ³	Porcentaje de segmento duro ⁴
Ej. Comparativo A-1 ⁵	N/A	N/A	N/A	N/A
Ej. Comparativo A-2	HDI	PTMEG 2K	BDO	65,0
Ej. Comparativo A-3	MDI	PTMEG 2K	DDO	62,5
Ej. Comparativo A-4	HDI	PBADP 2K	DDO	55,0
Ej. de la Inv. A-5	HDI	PTMEG 2K	DDO	59,4

1 - Para el poliisocianato: HDI es diisocianato de 1,6-hexano y MDI es 4,4'-metilenbis(fenilisocianato).
 2 - Para el poliol: PTMEG 2K es un politetrametilén éter glicol poliéter poliol de peso molecular promedio en número de 2.000 y PBADP 2K es un poliol poliéster de adipato de polibutileno de peso molecular promedio en número de 2.000
 3 - Para el extensor de cadena: DDO es 1,12-dodecanodiol y BDO es 1,4-butanodiol.
 4 - El porcentaje de segmento duro es calculado mediante la adición del contenido porcentual en peso del extensor de cadena y poliisocianato en el TPU y la división del total por la suma de los contenidos porcentuales en peso del extensor de cadena, poliisocianato y poliol en el TPU.
 5 - El Ejemplo Comparativo A-1 es un poliéter amida en bloque comercialmente disponible, comercializado como PEBAX® 5533 por Arkema, incluido para comparación.

- 30 Cada muestra es probada para verificar su dureza (medida por norma ASTM D5540), y después también para probar su densidad a 20 ° C (medida por norma ASTM D792), sus propiedades térmicas (temperatura de fusión y temperatura de cristalización medidas por norma ISO 11357-2), sus propiedades mecánicas (resistencia, módulo y alargamiento medidos por norma ASTM D-412), su resistencia a la abrasión (medida por norma ISO 4649) y su resiliencia por rebote y elasticidad (medidas por los procedimientos descritos anteriormente) .

Tabla 2: Resultados de pruebas del conjunto de ejemplo A

	Ej. Comparativo A-1	Ej. Comparativo A-2	Ej. Comparativo A-3	Ej. Comparativo A-4	Ej. de la Inv. A-5
Dureza	51,5	52,2	50,6	50,3	50,2
Densidad (g/cm ³)	1,01	1,10	1,10	1,07	1,05
Tm (°C)	173	192	154	166	161
Tc (°C)	114	124	80	108	111
Resistencia a la tracción (MPa)	44,8	38,9	41,3	32,4	40,1
Módulo a 100% (MPa)	10,8	20,1	13,4	13,2	15,5
Módulo a 300% (MPa)	17,7	35,9	30,4	16,7	19,9
Alargamiento (a la rotura) (%)	550	330	360	600	600
Tangente Delta a 23 °C, 0,1 Hz	0,103	0,190	0,219	0,133	0,129
Tangente Delta a 23 °C, 1 Hz	0,099	0,183	0,243	0,146	0,125
Tangente Delta a 23 °C, 10 Hz	0,114	0,131	0,255	0,128	0,095
Resiliencia por rebote (%)	43	45	29	40	47
Resistencia a la abrasión (mm ³)	8	29	19	10	12

Los resultados muestran que las composiciones de TPU descritas en la presente memoria proporcionan una combinación superior de propiedades con respecto a los ejemplos comparativos de PEBAX® y los ejemplos de TPU no inventivos, en los que todas las muestras tienen una dureza similar. En particular, es observado que el Ejemplo de la Invención A-5 tiene resultados de tangente delta y, por lo tanto, propiedades de elasticidad (los valores menores indican un mejor rendimiento), al menos comparables a PEBAX® del Ejemplo Comparativo A-1 y mucho mejores que el TPU de los Ejemplos Comparativos A-3, A-3 y A-4, mientras que tienen una mejor resiliencia por rebote (los valores más altos indican un mejor rendimiento) que cualquiera de los ejemplos y una mejor resistencia a la abrasión (los valores más bajos indican un mejor rendimiento) que cualquiera de los otros materiales de TPU.

Conjunto de ejemplos B. Es preparada una segunda serie de ejemplos con dureza Shore D, medida por norma ASTM D2240, de aproximadamente 60 para demostrar los beneficios de la invención. Las formulaciones de los ejemplos de TPU son sintetizadas en las tablas a continuación. Cada uno de los ejemplos es preparado mediante la reacción de los componentes y posterior formación de una muestra a ser probada mediante moldeado por inyección.

Tabla 3: Formulaciones de ejemplos en el conjunto de ejemplos B

	Poliisocianato ¹	Poliol ²	Extensor de cadena ³	Porcentaje de segmento duro ⁴
Ej. Comparativo B-1 ⁵	N/A	N/A	N/A	N/A
Ej. Comparativo B-2	HDI	PTMEG 2K	BDO	75,0
Ej. Comparativo B-3	MDI	PTMEG 2K	DDO	90,0
Ej. Comparativo B-4	HDI	PBADP 2K	DDO	70,2
Ej. de la Inv. B-5	HDI	PTMEG 2K	DDO	84,9

1 - Para el poliisocianato: HDI es diisocianato de 1,6-hexano y MDI es 4,4'-metilbis(fenilisocianato).
 2 - Para el poliol: PTMEG 2K es un politetrametilen éter glicol poliéter poliol de peso molecular promedio en número de 2.000 y PBADP 2K es un polioli poliéster de adipato de polibutileno de peso molecular promedio en número de 2.000
 3 - Para el extensor de cadena: DDO es 1,12-dodecanodiol y BDO es 1,4-butanodiol.
 4 - El porcentaje de segmento duro es calculado mediante la adición del contenido porcentual en peso del extensor de cadena y poliisocianato en el TPU y la división del total por la suma de los contenidos porcentuales en peso del extensor de cadena, poliisocianato y polioli en el TPU.
 5 - El ejemplo comparativo B-1 es un poliéter amida en bloque comercialmente disponible, comercializado como PEBAX® 6333 por Arkema, incluido para comparación.

Cada muestra es probada usando los mismos procedimientos descritos anteriormente.

Tabla 4: Resultados de pruebas del conjunto de ejemplos B

	Ej. Comparativo B-1	Ej. Comparativo B-2	Ej. Comparativo B-3	Ej. Comparativo B-4	Ej. de la Inv. B-5
Dureza	60,4	62,1	59,9	62,9	64,4
Densidad (g/cm ³)	1,02	1,13	1,11	1,10	1,07
Tm (°C)	183	180	134	163	163
Tc (°C)	125	114	80	120	109
Resistencia a la tracción (MPa)	41,0	44,6	44,5	35,6	31,3
Módulo a 100% (MPa)	15,4	26,0	20,7	27,1	24,8
Módulo a 300% (MPa)	26,8	-	41,9	28,3	-
Alargamiento (a la rotura) (%)	425	275	315	350	225
Tangente Delta a 23 °C, 0,1 Hz	0,135	0,182	0,235	0,139	0,121
Tangente Delta a 23 °C, 1 Hz	0,137	0,180	0,222	0,148	0,136
Tangente Delta a 23 °C, 10 Hz	0,143	0,142	0,204	0,130	0,120
Resiliencia por rebote (%)	37	42	34	37	37
Resistencia a la abrasión (mm ³)	14	58	23	22	22

5

Los resultados muestran que las composiciones de TPU descritas en la presente memoria proporcionan una combinación superior de propiedades en relación con los ejemplos comparativos de PEBAX® y los ejemplos de TPU no inventivos, en los que todas las muestras tienen una dureza similar. En particular, es observado que el Ejemplo de la Invención B-5 tiene resultados de tangente delta y, por lo tanto, propiedades de elasticidad, mejores que PEBAX® del Ejemplo Comparativo A-1 o cualquiera de los TPU de los Ejemplos Comparativos, mientras que tiene una mejor resistencia a la abrasión que cualquier otro de los otros materiales de TPU mientras que aún tiene una resiliencia por rebote aceptable.

10

Conjunto de ejemplos C. Es preparada una tercera serie de ejemplos con una dureza Shore D, medida por norma ASTM D2240, de aproximadamente 70 para demostrar los beneficios de la invención. Las formulaciones de los ejemplos de TPU son sintetizadas en las tablas a continuación Cada uno de los ejemplos es preparado mediante la reacción de los componentes y posterior formación de una muestra a ser probada mediante moldeado por inyección.

5

Tabla 5: Formulaciones de Ejemplos en el conjunto de ejemplos C

	Poliisocianato ¹	Poliol ²	Extensor de cadena ³	Porcentaje de segmento duro ⁴
Ej. Comparativo C-1 ⁵	N/A	N/A	N/A	N/A
Ej. Comparativo C-2	HDI	PTMEG 2K	BDO	85,0
Ej. Comparativo C-3	HDI	PBADP 2K	DDO	94,2
Ej. de la Inv. C-4	HDI	PTMEG 2K	DDO	96,5

1 - Para el poliisocianato: HDI es diisocianato de 1,6-hexano y MDI es 4,4'-metilbis(fenilisocianato).
2 - Para el poliol: PTMEG 2K es un politetrametilén éter glicol poliéter polioli de peso molecular promedio en número de 2.000 y PBADP 2K es un polioli poliéster de adipato de polibutileno de peso molecular promedio en número de 2.000
3 - Para el extensor de cadena: DDO es 1,12-dodecanodiol y BDO es 1,4-butanodiol.
4 - El porcentaje de segmento duro se calcula mediante la adición del contenido porcentual en peso del extensor de cadena y poliisocianato en el TPU y división del total por la suma de los contenidos porcentuales en peso del extensor de cadena, poliisocianato y polioli en el TPU.
5 - El ejemplo comparativo B-1 es un poliéter amida en bloque comercialmente disponible, comercializado como PEBAX® 7033 por Arkema, incluido para comparación.

Cada muestra es probada usando los mismos procedimientos descritos anteriormente.

Tabla 6: Resultados de pruebas del conjunto de ejemplos C

	Ej. Comparativo C-1	Ej. Comparativo C-2	Ej. Comparativo C-3	Ej. de la Inv. C-4
Dureza	66,1	69,2	67,5	68,5
Densidad (g/cm ³)	1,02	1,15	1,09	1,09
Tm (°C)	183	186	173	165
Tc (°C)	128	127	117	122
Resistencia a la tracción (MPa)	44,2	42,7	42,8	36,9
Módulo a 100% (MPa)	20,4	39,2	33,1	33,3
Módulo a 300% (MPa)	33,7	-	34,4	-
Alargamiento (a la rotura (%))	370	100	310	200
Tangente Delta a 23 °C, 0,1 Hz	0,130	0,186	0,166	0,150
Tangente Delta a 23 °C, 1 Hz	0,133	0,174	0,154	0,150
Tangente Delta a 23 °C, 10 Hz	0,135	0,137	0,123	0,120
Resiliencia por rebote (%)	36	41	37	37
Resistencia a la abrasión (mm ³)	13	88	36	31

10

5 Los resultados muestran que las composiciones de TPU descritas en la presente memoria proporcionan una combinación superior de propiedades en relación con los ejemplos comparativos de PEBA[®]X y el ejemplo de TPU no inventivo, en los que todas las muestras tienen una dureza similar. En particular, es observado que el Ejemplo de la Invención C-4 tiene resultados de tangente delta y, por lo tanto, propiedades de elasticidad, comparables a PEBA[®]X del Ejemplo Comparativo C-1 y mucho mejores que el TPU de los Ejemplos Comparativos, mientras que también tiene mejor resistencia a la abrasión que los otros materiales de TPU y aún tiene una resiliencia por rebote aceptable.

10 Como es descrito a continuación en la presente memoria, el peso molecular de los materiales descritos anteriormente ha sido determinado usando procedimientos conocidos, tal como análisis GPC usando estándares de poliestireno. Los procedimientos para determinar los pesos moleculares de los polímeros son bien conocidos. Los procedimientos son descritos, por ejemplo: (i) P.J. Flory, "Principles of star polymer Chemistry", Cornell University Press (1953), Chapter
15 descritos, por ejemplo: (i) P.J. Flory, "Principles of star polymer Chemistry", Cornell University Press (1953), Chapter VII, pp 266-315; o (ii) "Macromolecules, an Introduction to star polymer Science", F. A. Bovey and F. H. Winslow, Editors, Academic Press (1979), pp 296-312. Como se usa en la presente memoria, los pesos moleculares promedio en peso y promedio en número de los materiales descritos son obtenidos mediante la integración del área bajo el pico correspondiente al material de interés, excluyendo los picos asociados con diluyentes, impurezas, cadenas de polímero tipo estrella no acopladas y otros aditivos.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de poliuretano termoplástico que comprende el producto de reacción de:
 - a) un componente de poliisocianato que comprende al menos un diisocianato alifático lineal;
 - b) un componente de polioliol que consiste esencialmente en poli(tetrametilen éter glicol); y
 - 5 c) un componente extensor de cadena que comprende al menos un extensor de cadena de diol de fórmula general HO-(CH₂)_x-OH en la que x es un número entero de 9 a 18.
2. La composición de poliuretano termoplástico de la reivindicación 1 en la que dicho producto de reacción es un poliuretano termoplástico que tiene una o más de las siguientes propiedades:
 - i) una dureza Shore D, medida según la norma ASTM D2240, de 40 a 90;
 - 10 ii) una densidad, medida según la norma ASTM D792, menor que 1,10;
 - iii) una resiliencia por rebote, medida según la norma ISO 4662 de 30 a 50 por ciento;
 - iv) una temperatura de fusión, medida según la norma ISO 11357-2, menor que 180 °C;
 - v) una temperatura de cristalización, medida según la norma ISO 11357-2, menor que 125 °C;
 - vi) una resistencia a la abrasión, medida según la norma ISO 4649, menor que 32 mm³.
- 15 3. La composición de poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 en la que el producto de reacción es un poliuretano termoplástico que tiene una dureza Shore D, medida según la norma ASTM D2240, de 50 a 70.
4. La composición de poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en la que el componente de poliisocianato comprende diisocianato de 1,6-hexano.
- 20 5. La composición de poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en la que el poliéter polioliol tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 3.000.
6. La composición de poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en la que el componente extensor de cadena comprende 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol, o una de sus combinaciones.
- 25 7. La composición de poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en la que el componente de poliisocianato además comprende H12MDI, MDI, TDI, IPDI, LDI, BDI, PDI, CHDI, TODI, NDI, o cualquiera de sus combinaciones.
8. La composición de poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en la que el componente extensor de cadena además comprende uno o más extensores de cadena de diol adicionales, extensores de cadena diamina, o una de sus combinaciones.
- 30 9. La composición de poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en la que la composición de poliuretano termoplástico comprende uno o más aditivos adicionales seleccionados del grupo que consiste en pigmentos, estabilizadores UV, absorbentes UV, antioxidantes, agentes de lubricación, estabilizadores térmicos, estabilizadores de hidrólisis, activadores de reticulación, retardantes de llama, silicatos en capas, cargas, colorantes, agentes de refuerzo, mediadores de adhesión, modificadores de la resistencia a impactos y antimicrobianos.
- 35 10. Un procedimiento de preparación de una composición de poliuretano termoplástico, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de: (I) hacer reaccionar:
 - a) un componente de poliisocianato que comprende al menos un diisocianato alifático lineal;
 - 40 b) un componente de polioliol que consiste esencialmente en poli(tetrametilen éter glicol); y
 - c) un componente extensor de cadena que comprende al menos un extensor de cadena de diol de fórmula general HO-(CH₂)_x-OH en la que x es un número entero de 9 a 18.
- 45 11. El procedimiento de la reivindicación 10 en el que dicho procedimiento también comprende 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 UV, absorbentes UV, antioxidantes, agentes de lubricación, estabilizadores térmicos, estabilizadores de hidrólisis, activadores de reticulación, retardantes de llama, silicatos en capas, cargas, colorantes, agentes de refuerzo, mediadores de adhesión,

modificadores de la resistencia a impactos y antimicrobianos.

12. Un artículo que comprende la composición de poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 5 13. Un procedimiento para mejorar la resiliencia de una composición de poliuretano termoplástico, incluyendo dicho procedimiento las etapas de: (I) hacer reaccionar:
- a) un componente de poliisocianato que comprende al menos un diisocianato alifático lineal;
 - b) un componente de polioliol que consiste esencialmente en poli(tetrametilen éter glicol); y
 - c) un componente extensor de cadena que comprende al menos un extensor 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 18;
- 10 en el que la composición resultante de poliuretano termoplástico tiene mejor resiliencia con respecto a la composición de poliuretano termoplástico equivalente preparada con uno o más componentes diferentes.