

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 778 686**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.10.2015 PCT/US2015/053406**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2016 WO16054320**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2015 E 15778172 (5)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2019 EP 3201249**

54 Título: **Poliuretanos termoplásticos elásticos que no se reblandecen**

30 Prioridad:

01.10.2014 US 201462058223 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.08.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

COZZENS, DAVID;
KULKARNI, PALLAVI y
WALDER, ANTHONY J.

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 2 778 686 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 elásticos que no se reblandecen

5 Campo de la invención

En el presente documento se proporcionan composiciones de poliuretano termoplástico (TPU) que tienen propiedades de no reblandecimiento y flexibilidad en húmedo. Dicha combinación de propiedades convierte a las composiciones de TPU descritas en el presente documento en materiales útiles para aplicaciones donde tradicionalmente se han utilizado materiales de copolímeros de poliamida (COPA) y/o de amida en bloque de poliéter (PEBA) por encima del TPU, especialmente en aplicaciones médicas donde la estabilidad química y la compatibilidad en un ambiente *in vivo* son importantes.

15 Antecedentes

Se han utilizado polímeros termoplásticos, copolímeros y mezclas de polímeros ampliamente en la fabricación de dispositivos médicos, incluyendo una amplia gama de dispositivos de implante a largo plazo y a corto plazo. Muchos polímeros y mezclas de polímeros utilizados en dispositivos médicos tienen propiedades físicas y químicas específicas que los hacen particularmente adecuados para aplicaciones *in vivo*. Las propiedades químicas, físicas y termomecánicas preferidas dependen de la función específica, del tipo de tejido, células o fluidos en contacto con el dispositivo médico y de los procesos de fabricación aceptables o deseados. Las principales consideraciones en la elección de polímeros para dispositivos médicos incluyen la estabilidad química del polímero, la estabilidad hidrolítica en particular, la toxicidad del polímero y el grado de interacción entre el tejido o la sangre y el polímero. Adicionalmente, el polímero o mezcla de polímeros debe satisfacer todas las exigencias físicas con respecto a la función del dispositivo médico incluyendo la resistencia, la resistencia a la vibración, la rigidez, la flexibilidad y las propiedades de rebote.

Ciertos dispositivos médicos, tales como los catéteres, representan una clase particularmente grande de dispositivos médicos utilizados para una diversidad de aplicaciones *in vivo*. Normalmente, se forman cuerpos de catéteres de un tipo de polímero, pero puede incorporarse más de un tipo en el cuerpo del catéter con el fin de proporcionar un dispositivo que cumpla con los requisitos físicos y químicos del catéter. Se utilizan tipos específicos de catéteres ampliamente en una diversidad de procedimientos y se diseñan físicamente para maniobrarlos a través de vías de fluido tortuosas dentro de un cuerpo hacia un sitio preseleccionado.

Con el fin de maniobrar con seguridad dichos dispositivos en su lugar, el material utilizado para fabricar el dispositivo debería tener la suficiente flexibilidad y la rigidez de curvatura lo suficientemente baja para evitar perforar o dañar de otra manera los tejidos corporales. Es decir, el material debería tener dichas combinaciones de propiedades mecánicas como para permitir que el dispositivo se curve y flexione a través de las vías de fluido del cuerpo sin causar daños.

Aunque los poliuretanos termoplásticos tienen muchas propiedades mecánicas que los hacen atractivos para la fabricación de dispositivos médicos, se sabe que las composiciones de TPU que tienen isocianatos alifáticos aromáticos o cíclicos en el segmento duro con frecuencia presentan reblandecimiento cuando se someten al ambiente acuoso que se encuentra en el cuerpo y, por tanto, tienen no han sido buenos candidatos para ciertas aplicaciones que requieren el mantenimiento de dureza, flexibilidad y maniobrabilidad suficientes en estos ambientes. Por tanto, con frecuencia se han utilizado materiales de COPA y/o PEBA por encima del TPU para este tipo de aplicaciones.

El documento US 2001/052841 se refiere a TPU hidrolíticamente estables y flexibles, preparados a partir de HDI, PTMO y 1,6-hexanodiol.

El documento US 2006/142531 divulga una composición de poliuretano termoplástico que comprende (a) una relación en peso 14:1 de HDI e IPDI, (b) un diol de poliéter con un Mn de 2250 y unidades alquilenos C2 y C3, y (c) hexanodiol y butanodiol. Adicionalmente, la composición comprende un diol de poliéster y un plastificante (es decir, un agente de lubricidad).

Sumario

La presente tecnología se refiere a composiciones de poliuretano termoplástico (TPU) que demuestran buenas propiedades mecánicas, tales como flexibilidad, maniobrabilidad y rigidez, al menos comparable a materiales de amida en bloque de poliéter (PEBA) y materiales de copoliamida (COPA).

La tecnología divulgada proporciona una composición de poliuretano termoplástico (TPU) que comprende el producto de reacción de:

- 65 a) un componente de poliisocianato que comprende 1,6-hexanodiiisocianato (HDI) como un primer diisocianato

alifático lineal y dicitclohexilmetano-4,4'-diisocianato (H12MDI) como un segundo diisocianato alifático en una relación en peso del primer diisocianato alifático lineal al segundo diisocianato alifático de 1:1 a 20:1;

b) un componente de polioli que comprende al menos un polioli de poliéter; y

5 c) un componente prolongador de cadena que comprende al menos un prolongador de cadena de diol de fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x\text{-OH}$ donde x es un número entero de 2 a 6.

La tecnología divulgada proporciona adicionalmente una composición de TPU descrita en el presente documento en la que el producto de reacción es un poliuretano termoplástico que tiene una o más de las siguientes propiedades: i) una dureza Shore D, como se mide mediante la norma ASTM D2240, de 20 a 75; ii) un módulo de flexión en húmedo, como se mide mediante la norma ASTM D790, de 3.000 a 55.000; iii) un alargamiento a la rotura, como se mide mediante la norma ASTM D412 del 250 al 1000 por ciento; iv) una recuperación del rebote, como se mide mediante la norma ASTM D2632 del 40 por ciento al 50 por ciento; v) una resistencia a la tracción, como se mide mediante la norma ASTM D412, de 3.000 a 10.000; y una recuperación de la deformación plástica como se mide mediante la norma ASTM D2990-01 del 40 por ciento al 80 por ciento.

15 La tecnología divulgada proporciona adicionalmente la composición de TPU descrita en el presente documento en la que el producto de reacción es un poliuretano termoplástico que tiene una dureza Shore D, como se mide mediante la norma ASTM D2240, de 20 a 75.

20 La tecnología divulgada proporciona adicionalmente la composición de TPU descrita en el presente documento en la que el polioli de poliéter tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 3.000.

La tecnología divulgada proporciona adicionalmente la composición de TPU descrita en el presente documento en la que el polioli de poliéter tiene un peso molecular promedio en número de al menos 500.

25 La tecnología divulgada proporciona adicionalmente la composición de TPU descrita en el presente documento en la que el polioli de poliéter comprende poli(óxido de tetrametileno) (PTMO).

30 La tecnología divulgada proporciona adicionalmente la composición de TPU descrita en el presente documento en la que el componente prolongador de cadena incluye 1,4-butanodiol.

La tecnología divulgada proporciona adicionalmente la composición de TPU descrita en el presente documento en la que la relación molar del componente prolongador de cadena al componente de polioli es de 30:1 a 0,5 a 1.

35 La tecnología divulgada proporciona adicionalmente la composición de TPU descrita en el presente documento en la que el componente prolongador de cadena está presente del 2 % en peso al 30 % en peso del peso total de la composición.

40 La tecnología divulgada proporciona adicionalmente la composición de TPU descrita en el presente documento en la que el componente de poliisocianato incluye adicionalmente MDI, TDI, IPDI, LDI, BDI, PDI, CHDI, TODI, NDI, HXDI o cualquier combinación de los mismos.

45 La tecnología divulgada proporciona adicionalmente la composición de TPU descrita en el presente documento en la que el componente de polioli incluye adicionalmente un polioli de poliéster, un polioli de policarbonato, un polioli de polisiloxano, un polioli de oligómero de poliamida o cualquier combinación de los mismos.

La tecnología divulgada proporciona adicionalmente la composición de TPU descrita en el presente documento en la que el componente prolongador de cadena incluye adicionalmente uno o más prolongadores de cadena de diol, prolongadores de cadena de diamina o una combinación de los mismos.

50 La tecnología divulgada proporciona adicionalmente la composición de TPU descrita en el presente documento en la que la composición de TPU incluye adicionalmente uno o más aditivos adicionales seleccionados del grupo que consiste en pigmentos, estabilizadores al UV, absorbentes de UV, antioxidantes, agentes de lubricidad, estabilizadores térmicos, estabilizadores a la hidrólisis, activadores de reticulación, retardantes de llama, silicatos estratificados, cargas, colorantes, agentes de refuerzo, mediadores de la adherencia, modificadores de la resistencia al impacto y antimicrobianos.

60 La tecnología divulgada proporciona adicionalmente una composición de poliuretano termoplástico en la que la relación del primer diisocianato alifático al segundo diisocianato alifático es de 1:1 a 19:1.

La tecnología divulgada proporciona adicionalmente una composición de poliuretano termoplástico en la que la relación del primer diisocianato alifático al segundo diisocianato alifático es de 1:1 a 9:1.

65 La tecnología divulgada proporciona adicionalmente un artículo hecho de la composición de TPU descrita en el presente documento.

El artículo hecho de la composición de TPU descrita en el presente documento incluye uno o más de un cabezal de marcapasos, un catéter de angiografía, un catéter de angioplastia, un catéter epidural, un catéter de dilución térmica, un catéter de urología, un conector de catéteres, un catéter para entubado médico, un reemplazo de cartílago, un reemplazo de pelo o un reemplazo de articulación.

5 La tecnología divulgada proporciona adicionalmente un proceso de fabricación de una composición de poliuretano termoplástico, comprendiendo el proceso las etapas de: (I) hacer reaccionar

10 a) un componente de poliisocianato que comprende 1,6-hexanodiisocianato (HDI) como un primer diisocianato alifático lineal y dicitclohexilmetano-4,4'-diisocianato (H12MDI) como un segundo diisocianato alifático en una relación en peso del primer diisocianato alifático lineal al segundo diisocianato alifático de 1:1 a 20:1;

b) un componente de poliol que comprende al menos un poliol de poliéter; y

15 c) un componente prolongador de cadena que comprende al menos un prolongador de cadena de diol de fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x\text{-OH}$ donde x es un número entero de 2 a 6.

20 La tecnología divulgada proporciona adicionalmente un proceso que incluye adicionalmente 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 al UV, absorbentes de UV, antioxidantes, agentes de lubricidad, estabilizadores térmicos, estabilizadores a la hidrólisis, activadores de reticulación, retardantes de llama, silicatos estratificados, cargas, colorantes, agentes de refuerzo, mediadores de adherencia, modificadores de la resistencia al impacto y antimicrobianos.

25 La tecnología divulgada proporciona adicionalmente una composición de poliuretano termoplástico como se ha descrito anteriormente donde la composición de poliuretano termoplástico resultante tiene un módulo de flexión en húmedo similar o mejorado, como se mide mediante la norma ASTM D790 con respecto a un polímero de copoliámda o un material de amida en bloque de poliéter.

Descripción detallada

30 Se describirán a continuación diversas características y realizaciones.

La tecnología divulgada proporciona una composición de poliuretano termoplástico que comprende el producto de reacción de:

35 a) un componente de poliisocianato que comprende 1,6-hexanodiisocianato (HDI) como un primer diisocianato alifático lineal y dicitclohexilmetano-4,4'-diisocianato (H12MDI) como un segundo diisocianato alifático en una relación en peso del primer diisocianato alifático lineal al segundo diisocianato alifático de 1:1 a 20:1;

b) un componente de poliol que comprende al menos un poliol de poliéter; y

40 c) un componente prolongador de cadena que comprende al menos un prolongador de cadena de diol de fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x\text{-OH}$ donde x es un número entero de 2 a 6.

El poliisocianato

45 Las composiciones de TPU descritas en el presente documento se fabrican utilizando: (a) un componente de poliisocianato, que incluye al menos un primer y un segundo diisocianato alifático lineal.

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

50 Los poliisocianatos adecuados que pueden utilizarse en combinación con los diisocianatos alifáticos lineales descritos anteriormente pueden incluir diisocianatos aromáticos lineales o ramificados, diisocianatos alifáticos ramificados o combinaciones de los mismos. 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.

55 Estos poliisocianatos adicionales pueden incluir 4,4'-metilénbis(isocianato de fenilo) (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-naftaleno (NDI), bis(isocianatometil)ciclohexano o cualquier combinación de los mismos.

60 Según la invención, el TPU descrito se prepara con un componente de poliisocianato que incluye HDI y H12MDI. En algunas realizaciones, el TPU se prepara con un componente de poliisocianato que consiste esencialmente en HDI y H12MDI. En algunas realizaciones, el TPU se prepara con un componente de poliisocianato que consiste en HDI y H12MDI.

65 En otras realizaciones más, el componente de poliisocianato está esencialmente libre de (o, incluso, completamente

libre de) cualquier diisocianatos alifáticos no lineales, cualquier diisocianatos aromáticos o ambos. En otras realizaciones más, el componente de poliisocianato está esencialmente libre de (o, incluso, completamente libre de) cualquier poliisocianato distinto de los diisocianatos alifáticos lineales descritos anteriormente. En algunas realizaciones, el primer diisocianato alifático lineal es HDI y el segundo diisocianato alifático es H12MDI.

La relación en peso del primer diisocianato alifático lineal al segundo diisocianato alifático es, en una realización, de 1:1 a 20:1 y, en una realización adicional, de 1:1 a 19:1 o, incluso, de 1:1 a 9:1. La relación en peso del primer al segundo diisocianato dependerá de la dureza deseada del TPU, teniendo los valores de Shore D más bajos una relación más alta del primer diisocianato lineal al segundo diisocianato y valores de Shore D más altos tienen una relación más baja del primer diisocianato lineal al segundo diisocianato.

El componente de poliol

Las composiciones de TPU descritas en el presente documento se fabrican utilizando: (b) un componente de poliol que comprende al menos un poliol de poliéter.

La invención proporciona, adicionalmente para las composiciones de TPU descritas en el presente documento, donde el poliol de poliéter tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 1.000 o 500 a 3.000 o de 600 a 1.000 o de 650 a 1.000 o de 1.000 a 3.000 o incluso de 500 o 600 o 6540 o 1.500 a 2.500 o, incluso, aproximadamente 2.000.

La invención proporciona adicionalmente para las composiciones de TPU descritas en el presente documento donde el componente de poliol incluye adicionalmente un poliol de poliéster, un poliol de policarbonato, un poliol de polisiloxano o cualquier combinación de los mismos.

En otras realizaciones, el componente de poliol está esencialmente libre de (o, incluso, completamente libre de) cualquier polioles de poliéster, polioles de policarbonato, polioles de polisiloxano o todos los anteriores. En otras realizaciones más, el componente de poliol está esencialmente libre de (o, incluso, completamente libre de) cualquier poliol distinto del poliol de poliéter lineal descrito anteriormente, que en algunas realizaciones es el poli(óxido de tetrametileno) (PTMO) que también puede describirse como el producto de reacción de agua y tetrahidrofurano.

Los polioles de poliéter adecuados también pueden denominarse intermedios de poliéter terminados en hidroxilo e incluyen polioles de poliéter derivados de un diol o poliol que tiene un total de 2 a 15 átomos de carbono. En algunas realizaciones, el diol o poliol se hace reaccionar con un éter que comprende un óxido de alquileo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, normalmente óxido de etileno u óxido de propileno o mezclas de los mismos. Por ejemplo, puede producirse poliéter con un grupo funcional hidroxilo haciendo reaccionar primero propilenglicol con óxido de propileno seguido de la reacción posterior con óxido de etileno. Los grupos hidroxilo primarios que son resultado del óxido de etileno son más reactivos que los grupos hidroxilo secundarios y, por tanto, se prefieren. Los polioles de poliéter comerciales útiles incluyen poli(etilenglicol) (PEG) que comprende óxido de etileno hecho reaccionar con etilenglicol, poli(propilenglicol) que comprende óxido de propileno hecho reaccionar con propilenglicol, poli(tetrametilenglicol) que comprende agua hecha reaccionar con tetrahidrofurano (PTMEG). En algunas realizaciones, el intermedio de poliéter incluye PTMEG o PEG o combinaciones de los mismos. Los polioles de poliéter adecuados también incluyen aductos de poliamida de un óxido de alquileo y pueden incluir, por ejemplo, un aducto de etilendiamina que comprende el producto de reacción de etilendiamina y óxido de propileno, aducto de dietilentriamina que comprende el producto de reacción de dietilentriamina con óxido de propileno y polioles de poliéter de tipo poliamida similares. También pueden utilizarse copoliéteres en la tecnología descrita en el presente documento. Los copoliéteres típicos incluyen el producto de reacción de THF y óxido de etileno o de THF y óxido de propileno. Estos están disponibles de BASF como Poly-THF®-B, un copolímero en bloque, y Poly-THF®-R, un copolímero aleatorio. Los diversos intermedios de poliéter tienen generalmente un peso molecular promedio en número (Mn) como se determina mediante el ensayo de los grupos funcionales terminales que es un peso molecular promedio mayor de aproximadamente 700, o incluso de 700, 1.000, 1.500 o incluso 2.000 hasta 10.000, 5.000, 3.000, 2.500, 2.000 o incluso 1.000. En algunas realizaciones, el intermedio de poliéter incluye una mezcla de dos o más poliéteres de diferentes pesos moleculares, tales como una mezcla de PTMO de Mn 2.000 y PTMO de Mn 1.000.

En algunas realizaciones, el componente de poliol utilizado para preparar la composición de TPU descrita anteriormente puede incluir uno o más polioles adicionales. Los ejemplos de polioles adicionales adecuados incluyen un poliol de policarbonato, un poliol de polisiloxano, polioles de poliéster, incluyendo polioles de poliéster de policaprolactona, oligómeros de poliamida, incluyendo polioles de poliamida telequéricos o cualquier combinación de los mismos. En otras realizaciones, el componente de poliol utilizado para preparar el TPU está libre de uno o más de estos polioles adicionales y en algunas realizaciones el componente de poliol consiste esencialmente en el poliol de poliéter descrito anteriormente. En algunas realizaciones el componente de poliol consiste en el poliol de poliéter descrito anteriormente. En otras realizaciones, el componente de poliol utilizado para preparar el TPU está libre de polioles de poliéster, polioles de policarbonato, polioles de polisiloxano, oligómeros de poliamida, incluyendo polioles de poliamida telequéricos o incluso todos los anteriores.

5 Cuando están presentes, estos polioles adicionales opcionales también pueden describirse como compuestos intermedios terminados en hidroxilo. Cuando están presentes, pueden incluir uno o más poliésteres terminados en hidroxilo, uno o más policarbonatos terminados en hidroxilo, uno o más polisiloxanos terminados en hidroxilo o mezclas de los mismos.

10 Los intermedios de poliéster terminados en hidroxilo adecuados incluyen poliésteres lineales que tienen un peso molecular promedio en número (Mn) de aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000, de aproximadamente 700 a aproximadamente 5.000 o de aproximadamente 700 a aproximadamente 4.000 y generalmente tienen un índice de acidez generalmente inferior a 1,3 o inferior a 0,5. El peso molecular se determina mediante el ensayo de los grupos funcionales terminales y se relaciona con el peso molecular promedio en número. Los intermedios de poliéster pueden producirse mediante (1) una reacción de esterificación de uno o más glicoles con uno o más ácidos o anhídridos dicarboxílicos o (2) mediante reacción de transesterificación, es decir, la reacción de uno o más glicoles con ésteres de ácidos dicarboxílicos. Se prefieren relaciones molares generalmente en exceso de más de un mol de glicol a ácido de manera que se obtengan cadenas lineales que tengan una preponderancia de grupos hidroxilo terminales. Los ácidos dicarboxílicos del poliéster deseado pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o combinaciones de los mismos. Los ácidos dicarboxílicos adecuados que pueden utilizarse solos o en mezclas generalmente tienen un total de 4 a 15 átomos de carbono e incluyen: succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebáico, dodecanodioico, isoftálico, tereftálico, ciclohexano dicarboxílico y similares. También pueden utilizarse anhídridos de los ácidos dicarboxílicos anteriores tales como anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico o similares. El ácido adípico es con frecuencia un ácido preferido. Los glicoles que se hacen reaccionar para formar un intermedio de poliéster deseable pueden ser alifáticos, aromáticos o combinaciones de los mismos, incluyendo cualquiera de los glicoles descritos anteriormente en la sección de prolongadores de cadena y tienen un total de 2 a 20 o de 2 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos adecuados incluyen etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, decametilenglicol, dodecametilenglicol y mezclas de los mismos.

30 Los policarbonatos terminados en hidroxilo adecuados incluyen los preparados haciendo reaccionar un glicol con un carbonato. La Patente de los EE.UU. N.º 4.131.731 se menciona en el presente documento por su divulgación de policarbonatos terminados en hidroxilo y su preparación. Dichos policarbonatos son lineales y tienen grupos hidroxilo terminales con la exclusión esencial de otros grupos terminales. Los reactivos esenciales son glicoles y carbonatos. Los glicoles adecuados se seleccionan entre dioles cicloalifáticos y alifáticos que contienen de 4 a 40 y/o incluso de 4 a 12 átomos de carbono, y entre polioxialquilenglicoles que contienen de 2 a 20 grupos alcoxi por molécula conteniendo cada grupo alcoxi de 2 a 4 átomos de carbono. Los dioles adecuados incluyen dioles alifáticos que contienen de 4 a 12 átomos de carbono tales como 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,6-2,2,4-trimetilhexanodiol, 1,10-decanodiol, diinoleílglicol hidrogenado, dioleílglicol hidrogenado; y dioles cicloalifáticos tales como 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-dimetilolciclohexano, 1,4-ciclohexanodiol, 1,3-dimetilolciclohexano, 1,4-endo metilen-2-hidroxi-5-hidroximetilciclohexano y polialquilenglicoles. Los dioles utilizados en la reacción pueden ser un solo diol o una mezcla de dioles dependiendo de las propiedades deseadas en el producto terminado. Generalmente son intermedios de policarbonato que están terminados en hidroxilo los conocidos en la técnica y en la bibliografía. Se seleccionan carbonatos adecuados entre carbonatos de alquileo compuestos de un anillo de 5 a 7 miembros. Los carbonatos adecuados para su uso en el presente documento incluyen carbonato de etileno, carbonato de trimetileno, carbonato de tetrametileno, carbonato de 1,2-propileno, carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-etileno, carbonato de 1,3-pentileno, carbonato de 1,4-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno y carbonato de 2,4-pentileno. Además, son adecuados en el presente documento los carbonatos de dialquilo, carbonatos cicloalifáticos y carbonatos de diarilo. Los carbonatos de dialquilo pueden contener de 2 a 5 átomos de carbono en cada grupo alquilo y son ejemplos específicos de los mismos el carbonato de dietilo y carbonato de dipropilo. Los carbonatos cicloalifáticos, especialmente los carbonatos dicitocicloalifáticos, pueden contener de 4 a 7 átomos de carbono en cada estructura cíclica y puede haber una o dos de dichas estructuras. Cuando un grupo es cicloalifático, el otro puede ser alquilo o arilo. Por otro lado, si un grupo es arilo, el otro puede ser alquilo o cicloalifático. Son ejemplos de carbonatos de diarilo adecuados, que pueden contener de 6 a 20 átomos de carbono en cada grupo arilo, el carbonato de difenilo, carbonato de ditolilo y carbonato de dinaftilo.

55 Los polioles de polisiloxano adecuados incluyen polisiloxanos terminados en alfa-omega-hidroxilo o amina o ácido carboxílico o tiol o epoxi. Los ejemplos incluyen poli(dimetilsiloxano) terminado en un grupo hidroxilo o amina o ácido carboxílico o tiol o epoxi. En algunas realizaciones, los polioles de polisiloxano son polisiloxanos terminados en hidroxilo. En algunas realizaciones, los polioles de polisiloxano tienen un peso molecular promedio en número en el intervalo de 300 a 5.000 o de 400 a 3.000.

60 Pueden obtenerse polioles de polisiloxano mediante la reacción de deshidrogenación entre un hidruro de polisiloxano y un alcohol polihídrico alifático o alcohol de polioxialquileo para introducir los grupos hidroxilo alcohólicos en la cadena principal de polisiloxano. Los ejemplos adecuados incluyen poli(dimetilsiloxano) terminado en alfa-omega-hidroxipropilo y poli(dimetilsiloxano) terminado en alfa-omega-amino propilo, los dos de los cuales son materiales disponibles en el mercado. Los ejemplos adicionales incluyen copolímeros de materiales de poli(dimetilsiloxano) con un poli(óxido de alquileo).

Los polioles de poliéster descritos anteriormente incluyen dioles de poliéster derivados de monómeros de caprolactona. Estos polioles de poliéster de policaprolactona están terminadas por grupos hidroxilo primarios. Los polioles de poliéster de policaprolactona adecuados pueden estar hechos de ϵ -caprolactona y un iniciador bifuncional tal como dietilenglicol, 1,4-butanodiol o cualquiera de los otros glicoles y/o dioles enumerados en el presente documento. En algunas realizaciones, los polioles de poliéster de policaprolactona son dioles de poliéster lineales derivados de monómeros de caprolactona.

Los ejemplos útiles incluyen CAPA™ 2202A, un diol de poliéster lineal de peso molecular promedio en número (Mn) de 2.000 y CAPA™ 2302A, un diol de poliéster lineal de Mn de 3.000, los dos de los cuales están disponibles en el mercado de Perstorp Polyols Inc. Estos materiales también pueden describirse como polímeros de 2-oxepanona y 1,4-butanodiol.

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

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

Los oligómeros de poliamida adecuados, incluyendo los polioles de poliamida telequímicos, no están excesivamente limitados e incluyen oligómeros de poliamida de bajo peso molecular y poliamidas telequímicas (incluyendo copolímeros) que incluyen grupos amida N-alquilados en la estructura principal. Los polímeros telequímicos son macromoléculas que contienen dos grupos terminales reactivos. Los oligómeros de poliamida terminados en amina pueden ser útiles como polioles en la tecnología divulgada. La expresión oligómero de poliamida se refiere a un oligómero con dos o más enlaces amida, o, a veces, la cantidad de enlaces de amida se especifica. Un subconjunto de oligómeros de poliamida son poliamidas telequímicas. Las poliamidas telequímicas son oligómeros de poliamida con porcentajes altos o porcentajes especificados, de dos grupos funcionales de un solo tipo químico, por ejemplo, dos grupos amina terminales (es decir, ya sea primarias, secundarias o mezclas), dos grupos carboxilo terminales, dos grupos hidroxilo terminales (de nuevo significa primarios, secundarios o mezclas) o dos grupos isocianato terminales (es decir, alifáticos, aromáticos o mezclas). Los intervalos para el porcentaje difuncional que puede satisfacer la definición de telequímico incluyen al menos el 70, el 80, el 90 o el 95 % en moles de los oligómeros que son difuncionales en oposición al grupo funcional superior o inferior. Las poliamidas telequímicas terminadas en amina reactiva son oligómeros de poliamida telequímica donde los grupos terminales son los tipos de amina primaria o secundaria y mezclas de los mismos, es decir, excluyendo los grupos amina terciaria.

En una realización, el oligómero telequímico o poliamida telequímica tendrá una viscosidad medida mediante un viscosímetro de disco circular Brookfield girando el disco circular a 5 rpm de menos de 100.000 cps a una temperatura de 70 °C, menos de 15.000 o 10.000 cps a 70 °C, menos de 100.000 cps a 60 o 50 °C, menos de 15.000 o 10.000 cps a 60 °C; o menos de 15.000 o 10.000 cps a 50 °C. Estas viscosidades son las de los prepolímeros telequímicos o los oligómeros de poliamida puros, sin disolvente o plastificantes. En algunas realizaciones, la poliamida telequímica puede diluirse con disolvente para conseguir viscosidades en estos intervalos.

En algunas realizaciones, el oligómero de poliamida es una especie con un peso molecular por debajo de 20.000 g/mol, por ejemplo, con frecuencia por debajo de 10.000; 5.000; 2.500; o 2.000 g/mol, que tiene dos o más enlaces amida por oligómero. La poliamida telequímica tiene preferencias de peso molecular idénticas a las del oligómero de poliamida. Pueden unirse múltiples oligómeros de poliamida o poliamidas telequímicas con reacciones de condensación para formar polímeros, generalmente por encima de 100.000 g/mol.

Generalmente, los enlaces amida se forman a partir de la reacción de un grupo ácido carboxílico con un grupo amina o a partir de la polimerización por apertura de anillo de una lactama, por ejemplo, cuando un enlace amida en una estructura de anillo se convierte en un enlace amida en un polímero. En una realización, una gran parte de los grupos amina de los monómeros son grupos amina secundaria o el nitrógeno de la lactama es un grupo amida terciaria. Los grupos amina secundaria forman grupos amida terciaria cuando el grupo amina reacciona con ácido carboxílico para formar una amida. Para los fines de la presente divulgación, el grupo carbonilo de una amida, por ejemplo, como en una lactama, se considerará derivado de un grupo ácido carboxílico. El enlace amida de una lactama se forma a partir de la reacción del grupo carboxílico de un ácido aminocarboxílico con el grupo amina del mismo ácido aminocarboxílico. En una realización, se desean menos del 20, el 10 o el 5 por ciento en moles de los monómeros utilizados en la fabricación de la poliamida para tener una funcionalidad en la polimerización de enlaces de amida de 3 o más.

Los oligómeros de poliamida y las poliamidas telequímicas de la presente divulgación pueden contener pequeñas cantidades de enlaces éster, enlaces éter, enlaces uretano, enlaces urea, etc., si los monómeros adicionales utilizados para formar estos enlaces son útiles para el uso previsto de los polímeros.

Como se ha indicado anteriormente muchos monómeros formadores de amida crean en promedio un enlace amida por unidad de repetición. Éstos incluyen los diácidos y diaminas cuando se hacen reaccionar entre sí, ácidos aminocarboxílicos y lactamas. Estos monómeros, cuando se hacen reaccionar con otros monómeros del mismo grupo, también crean enlaces amida en ambos extremos de las unidades de repetición formadas. Por tanto, se utilizarán tanto porcentajes de enlaces amida como porcentajes en moles y porcentajes en peso de unidades de repetición de monómeros formadores de amidas. Se utilizará monómeros de formación de amida para referirse a los monómeros que forman en promedio un enlace amida por unidad de repetición en reacciones normales de enlace por condensación formadoras de amidas.

En una realización, al menos el 10 por ciento en moles o al menos el 25, el 45 o el 50 y/o incluso al menos el 60, el 70, el 80, el 90 o el 95 % en moles del número total de los enlaces que contienen heteroátomos que conectan enlaces de tipo hidrocarbonado se caracterizan como enlaces amida. Los enlaces de heteroátomo son enlaces tales como los enlaces amida, éster, uretano, urea, éter, donde un heteroátomo conecta dos porciones de un oligómero o polímero que generalmente se caracteriza como hidrocarbonado (o que tiene enlaces carbono a carbono, tales como enlaces hidrocarbonados). A medida que aumenta la cantidad de enlaces amida en la poliamida aumenta la cantidad de unidades de repetición de monómeros formadores de amida en la poliamida. En una realización, al menos el 25 % en peso o al menos el 30, el 40, el 50 o incluso al menos el 60, el 70, el 80, el 90 o el 95 % en peso de oligómero de poliamida o de poliamida telequímica, son unidades de repetición de monómeros formadores de amida, también identificados como monómeros que forman enlaces amida en ambos extremos de la unidad de repetición. Dichos monómeros incluyen lactamas, ácidos aminocarboxílicos, ácido dicarboxílico y diaminas. En una realización, al menos el 50, el 65, el 75, el 76, el 80, el 90 o el 95 por ciento en moles de los enlaces amida en el oligómero de poliamida o la poliamina telequímica son enlaces amida terciaria.

El porcentaje de enlaces amida terciaria del número total de enlaces de amida se calculó con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de enlace amida terciaria} = \frac{\sum_{i=1}^n (w_{N_{terc},i} \times n_i)}{\sum_{i=1}^n (w_{N_{total},i} \times n_i)} \times 100$$

donde: n es el número de monómeros; el índice i se refiere a un monómero determinado; $w_{N_{terc}}$ es el número promedio de átomos de nitrógeno en un monómero que forman o son parte de los enlaces amida terciaria en las polimerizaciones, (nota: las aminas que forman grupos terminales no forman grupos amida durante las polimerizaciones y sus valores están excluidos de $w_{N_{terc}}$); $w_{N_{total}}$ es el número promedio de átomos de nitrógeno en un monómero que forman o son parte de los enlaces amida terciaria en las polimerizaciones (nota: las aminas que forman grupos terminales no forman grupos amida durante las polimerizaciones y sus valores están excluidos de $w_{N_{total}}$); y n_i es el número de moles del monómero con el índice i .

El porcentaje de enlaces amida del número total de todos los enlaces que contienen heteroátomos (que conectan enlaces hidrocarbonados) se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de enlace amida} = \frac{\sum_{i=1}^n (w_{N_{total},i} \times n_i)}{\sum_{i=1}^n (w_{S_{total},i} \times n_i)} \times 100$$

donde: $w_{S_{total}}$ es la suma del número promedio de enlaces que contienen heteroátomos (que conectan enlaces hidrocarbonados) en un monómero y el número de enlaces que contienen heteroátomos (que conectan enlaces hidrocarbonados) que se forma a partir de ese monómero mediante la reacción con un monómero que lleva ácido carboxílico durante las polimerizaciones de poliamida; y todas las demás variables son como se han definido anteriormente. La expresión "enlaces hidrocarbonados" como se utiliza en el presente documento es solo la porción hidrocarbonada de cada unidad de repetición formada a partir de enlaces carbono-carbono continuos (es decir, sin heteroátomos tales como nitrógeno u oxígeno) en una unidad de repetición. Esta porción hidrocarbonada sería la porción etileno o propileno del óxido de etileno o el óxido de propileno; el grupo undecilo de la dodecil-lactama, el grupo de etileno de la etilendiamina y el grupo $(CH_2)_4$ (o butileno) del ácido adípico.

En algunas realizaciones, la amida o los monómeros formadores de amida terciaria incluyen ácidos dicarboxílicos, diaminas, ácidos aminocarboxílicos y lactamas. Son ácidos dicarboxílicos adecuados donde la porción alquilenos del ácido dicarboxílico es un alquilenos cíclico, lineal o ramificado (que incluye opcionalmente grupos aromáticos) de 2 a 36 átomos de carbono, que incluye opcionalmente hasta 1 heteroátomo por 3 o 10 átomos de carbono del diácido, más preferentemente de 4 a 36 átomos de carbono (el diácido incluiría 2 átomos de carbono más que la porción alquilenos). Estos incluyen los ácidos grasos diméricos, ácido dimérico hidrogenado, ácido sebácico, etc.

Las diaminas adecuadas incluyen aquellas con hasta 60 átomos de carbono, que incluyen opcionalmente un heteroátomo (además de los dos átomos de nitrógeno) para cada 3 o 10 átomos de carbono de la diamina e

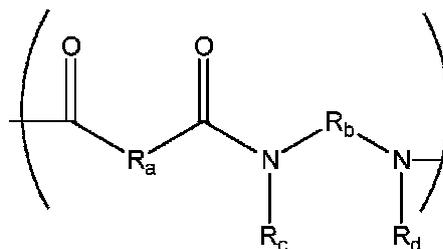
incluyendo opcionalmente una diversidad de grupos cíclicos, aromáticos o heterocíclicos a condición de que uno o los dos grupos amina sean aminas secundarias.

5 Tales diaminas incluyen Ethacure™ 90 de Albermarle (supuestamente una N,N'-bis(1,2,2-trimetilpropil)-1,6-hexanodiamina); Clearlink™ 1000 de Dorfketal o Jefflink™ 754 de Huntsman; N-metilaminoetanol; poli(óxido de alquileo) terminado en dihidroxi, terminado en hidroxilo y amina o terminado en diamina, donde el alquileo tiene de 2 a 4 átomos de carbono y que tiene pesos moleculares de aproximadamente 40 o 100 a 2000; N,N'-diisopropil-1,6-hexanodiamina; N,N'-di(sec-butil)fenilendiamina; piperazina; homopiperazina; y metil-piperazina.

10 Las lactamas adecuadas incluyen en las mismas segmentos de alquileo de cadena lineal o ramificada de 4 a 12 átomos de carbono de manera que la estructura de anillo sin sustituyentes en el nitrógeno de la lactama tiene de 5 a 13 átomos de carbono en total (cuando uno incluye el carbonilo) y el sustituyente en el nitrógeno de la lactama (si la lactama es una amida terciaria) es un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono y más deseablemente un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono. Son lactamas preferidas las dodecil lactama, la dodecil lactama sustituida con alquilo, la caprolactama, la caprolactama sustituida con alquilo y otras lactamas con grupos alquileo más grandes, ya que proporcionan unidades de repetición con valores de Tg más bajos. Los ácidos aminocarboxílicos tienen el mismo número de átomos de carbono que las lactamas. En algunas realizaciones, el número de átomos de carbono en el grupo alquileo lineal o ramificado entre la amina y el grupo ácido carboxílico del ácido aminocarboxílico es de 4 a 12 y el sustituyente en el nitrógeno del grupo amina (si es un grupo amina secundario) es un grupo alquilo con de 1 a 8 átomos de carbono o de 1 o 2 a 4 átomos de carbono.

En una realización, deseablemente al menos el 50 % en peso o al menos el 60, el 70, el 80 o el 90 % en peso de dicho oligómero de poliamida o poliamida telequímica comprende unidades de repetición de diácidos y diaminas de la estructura de la unidad de repetición que es:

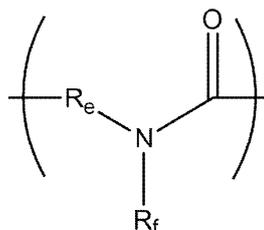
25



30 donde: Ra es la porción alquileo del ácido dicarboxílico y es un alquileo cíclico, lineal o ramificado (que incluye opcionalmente grupos aromáticos) de 2 a 36 átomos de carbono, que incluye opcionalmente hasta 1 heteroátomo por 3 o 10 átomos de carbono del diácido, más preferentemente de 4 a 36 átomos de carbono (el diácido incluiría 2 átomos de carbono más que la porción alquileo); y Rb es un enlace directo o un grupo alquileo (que contiene opcionalmente hasta 1 o 3 heteroátomos por 10 átomos de carbono) lineal o ramificado (que es o que incluye opcionalmente una porción o porciones cíclicas, heterocíclicas o aromáticas), de 2 a 36 o 60 átomos de carbono y más preferentemente de 2 o 4 a 12 átomos de carbono y Rc y Rd son individualmente un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 8 átomos de carbono, más preferentemente de 1 o 2 a 4 átomos de carbono o Rc y Rd se conectan entre sí para formar un solo grupo alquileo lineal o ramificado de 1 a 8 átomos de carbono u, opcionalmente, con uno de Rc y Rd conectado a Rb en un átomo de carbono, más siendo deseablemente Rc y Rd un grupo alquilo de 1 o 2 a 4 átomos de carbono.

40 En una realización, deseablemente al menos el 50 % en peso o al menos el 60, el 70, el 80 o el 90 % en peso de dicho oligómero de poliamida o poliamida telequímica comprende unidades de repetición de lactamas o ácidos aminocarboxílicos de la estructura:

45



Las unidades de repetición pueden estar en una diversidad de orientaciones en el oligómero derivado de lactamas o de ácido amino carboxílico dependiendo del tipo de iniciador, donde cada Re es independientemente alquileo lineal o ramificado de 4 a 12 átomos de carbono y cada Rf es independientemente un alquilo lineal o ramificado de 1 a 8, más deseablemente de 1 o 2 a 4, átomos de carbono.

50

En algunas realizaciones, los polioles de poliamida telequímica incluyen las que tienen (i) unidades de repetición derivadas de monómeros de polimerización conectados mediante enlaces entre las unidades de repetición y los grupos funcionales terminales seleccionados entre carboxilo o amina primaria o secundaria, donde al menos el 70 por ciento en moles de la poliamida telequímica tiene exactamente dos grupos terminales funcionales del mismo tipo funcional seleccionado entre el grupo que consiste en grupos terminales amino o carboxílicos; (ii) un segmento de poliamida que comprende al menos dos enlaces amida caracterizados como derivados de la reacción de una amina con un grupo carboxilo y dicho segmento de poliamida que comprende unidades de repetición derivadas de la polimerización de dos o más monómeros seleccionados entre lactamas, ácidos aminocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos y diaminas; (iii) donde al menos el 10 por ciento del número total de los enlaces que contienen heteroátomos que conectan enlaces de tipo hidrocarbonado se caracterizan por ser enlaces amida; y (iv) donde al menos el 25 por ciento de los enlaces amida se caracterizan por ser enlaces amida terciaria.

En algunas realizaciones, el componente de poliol utilizado para preparar el TPU incluye adicionalmente (o consiste esencialmente en o, incluso, consiste en) un poliol de poliéter y uno o más polioles adicionales seleccionados del grupo que consiste en un poliol de poliéster, poliol de policarbonato, un poliol de polisiloxano o cualquier combinación de los mismos.

En algunas realizaciones, el poliuretano termoplástico se prepara con un componente de poliol que consiste esencialmente en poliol de poliéter. En algunas realizaciones, el poliuretano termoplástico se prepara con un componente de poliol que consiste en poliol de poliéter y en algunas realizaciones PTMO.

El prolongador de cadena

Las composiciones de TPU descritas en el presente documento se fabrican utilizando: (c) un componente prolongador de cadena que incluye al menos un prolongador de cadena de diol de fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ donde x es un número entero de 2 a 6 o incluso de 4 a 6. En otras realizaciones, x es el número entero 4.

Los prolongadores de cadena de diol útiles incluyen compuestos polihidroxilados relativamente pequeños, por ejemplo glicoles alifáticos inferiores o de cadena corta que tienen de 2 a 20 o de 2 a 12 o de 2 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos adecuados incluyen etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol (BDO), 1,6-hexanodiol (HDO), 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM), 2,2-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]propano (HEPP), heptanodiol, nonanodiol, dodecanodiol, etilendiamina, butanodiamina, hexametilendiamina y hidroxietilresorcinol (HER) y similares, así como mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena incluye BDO, HDO o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena incluye BDO. Podrían utilizarse otros glicoles, tales como glicoles aromáticos, pero en algunas realizaciones los TPU descritos en el presente documento están esencialmente libres o, incluso, completamente libres, de dichos materiales o una combinación de los mismos.

En algunas realizaciones, el componente prolongador de cadena puede incluir adicionalmente uno o más prolongadores de cadena. Estos prolongadores de cadena adicionales no están excesivamente limitados y pueden incluir dioles (distintos de los descritos anteriormente), diaminas y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, el prolongador de cadena adicional incluye un prolongador de cadena cíclico. Los ejemplos adecuados incluyen CHDM, HEPP, HER y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena adicional incluye un prolongador de cadena cíclico aromático, por ejemplo de HEPP, HER o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena adicional incluye un prolongador de cadena cíclico alifático, por ejemplo CHDM. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena adicional está sustancialmente libre o, incluso, completamente libre de prolongadores de cadena aromáticos, por ejemplo prolongadores de cadena cíclicos aromáticos. En algunas realizaciones, el prolongador de cadena adicional está sustancialmente libre o, incluso, completamente libre de polisiloxanos.

En algunas realizaciones, el componente prolongador de cadena incluye 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el componente prolongador de cadena incluye 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol, 1,12-dodecanodiol o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el componente prolongador de cadena incluye 1,12-dodecanodiol.

Las composiciones de poliuretano termoplástico

Las composiciones descritas en el presente documento son composiciones de TPU. Estos TPU se preparan haciendo reaccionar: a) el componente de poliisocianato descrito anteriormente, que incluye un primer y un segundo diisocianato alifático lineal; b) el componente de poliol descrito anteriormente, que incluye un poliol de poliéter; y c) el componente prolongador de cadena que incluye al menos un prolongador de cadena de diol de fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ donde x es un número entero de 2 a 6 o incluso de 2 a 4, como se ha descrito anteriormente.

El TPU resultante tiene: i) una dureza Shore D, como se mide mediante la norma ASTM D2240, de 20 a 80 o incluso de 20 a 75 o incluso de 20 a 70; ii) una recuperación del rebote, como se mide mediante la norma ASTM D2632, de

30 a 60 o incluso de 40 a 50; iii) una recuperación de la deformación plástica como se mide mediante la norma ASTM D2990-01 de 30 a 90 o de 40 a 80; iv) una resistencia a la tracción, como se mide mediante la norma ASTM D412 de 27,6 MPa a 68,9 MPa (de 4000 psi a 10.000 psi); un módulo de flexión en húmedo como se mide mediante la norma ASTM D790 de aproximadamente 3.000 a aproximadamente 55.000; y vi) un alargamiento a la rotura como se mide mediante la norma ASTM D412 del 250 por ciento al 1.000 por ciento.

En algunas realizaciones, las composiciones de TPU de la invención tienen un contenido de segmento duro del 15 al 85 por ciento en peso, donde el contenido de segmento duro es la parte del TPU derivada del componente de poliisocianato y el componente prolongador de cadena (el contenido de segmento duro del TPU puede calcularse mediante la adición de los contenidos en porcentaje en peso del prolongador de cadena y el poliisocianato en el TPU y dividiendo el total por la suma de los contenidos en porcentaje en peso del prolongador de cadena, el poliisocianato y el polioliol en el TPU). En otras realizaciones, el contenido de segmento duro es del 5 al 95 o del 10 al 90 o del 15 al 85 por ciento en peso. El resto del TPU deriva del componente de polioliol, que puede estar presente del 10 al 90 por ciento en peso o incluso del 15 al 85 por ciento en peso.

En algunas realizaciones, la relación molar del prolongador de cadena al polioliol del TPU no está limitada a condición de que se satisfagan los requisitos de dureza y contracción. En algunas realizaciones, la relación molar del prolongador de cadena al polioliol del TPU (prolongador de cadena:polioliol) es de 30:1 a 0,5:1 o de 21:1 a 0,7:1.

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

El TPU descrito en el presente documento también puede mezclarse con uno o más de otros polímeros. Los polímeros con los que el TPU descrito en el presente documento puede mezclarse no están excesivamente limitados. En algunas realizaciones, las composiciones descritas incluyen dos o más de los materiales de TPU descritos. En algunas realizaciones, las composiciones incluyen al menos uno de los materiales de TPU descritos y al menos otro polímero, que no es uno de los materiales de TPU descritos. En algunas realizaciones, las mezclas descritas tendrán la misma combinación de propiedades descrita anteriormente para la composición de TPU. En otras realizaciones, la composición de TPU, por supuesto, tendrá la combinación de propiedades descrita, mientras que la mezcla de la composición de TPU con uno o más de los otros materiales poliméricos descritos anteriormente puede o no tenerla.

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

Los polímeros para su uso en las mezclas descritas en el presente documento incluyen homopolímeros y copolímeros. Los ejemplos adecuados incluyen: (i) una poliolefina (PO), tal como polietileno (PE), polipropileno (PP), polibuteno, caucho de etileno propileno (EPR), polioxietileno (POE), copolímero de olefina cíclica (COC) o combinaciones de los mismos; (ii) un estirénico, tal como poliestireno (PS), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), estireno acrilonitrilo (SAN), caucho de estireno butadieno (SBR o HIPS), polialfametilestireno, anhídrido de estireno maleico (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 de PS-SBR) o combinaciones de los mismos; (iii) un poliuretano termoplástico (TPU) distinto de los descritos anteriormente; (iv) una poliamida, tal como Nylon™, incluyendo poliamida 6,6 (PA66), poliamida 1,1 (PA11), poliamida 1,2 (PA12), una copoliamida (COPA) o combinaciones de los mismos; (v) un polímero acrílico, tal como acrilato de polimetilo, polimetilmetacrilato, un copolímero de metil metacrilato estireno (MS) o combinaciones de los mismos; (vi) un cloruro de polivinilo (PVC), un cloruro de polivinilo clorado (CPVC) o combinaciones de los mismos; (vii) un polioximetileno, tal como poliactal; (viii) un poliéster, tal como tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de polibutileno (PBT), copoliésteres y/o elastómeros de poliéster (COPE), incluyendo 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 combinaciones de los mismos; (ix) un policarbonato (PC), un sulfuro de polifenileno (PPS), un óxido de polifenileno (PPO) o combinaciones de los mismos; o combinaciones de los mismos.

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

o más materiales poliméricos adicionales seleccionados del grupo (iii). En algunas realizaciones, estas mezclas incluyen uno o más materiales poliméricos adicionales seleccionados del grupo (vii). En algunas realizaciones, estas mezclas incluyen uno o más materiales poliméricos adicionales seleccionados del grupo (viii).

5 Los aditivos adicionales adecuados para su uso en las composiciones de TPU descritas en el presente documento no están excesivamente limitados. Los aditivos adecuados incluyen pigmentos, estabilizadores al UV, absorbentes de UV, antioxidantes, agentes de lubricidad, estabilizadores térmicos, estabilizadores a la hidrólisis, activadores de reticulación, retardantes de llama, silicatos estratificados, radio opacificantes, tales como sulfato de bario, tungsteno metal, sales de bismuto no óxido, cargas, colorantes, agentes de refuerzo, mediadores de adherencia, modificadores de resistencia al impacto, antimicrobianos y cualquier combinación de los mismos.

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

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

35 Además, pueden emplearse diversos componentes retardantes de la llama inorgánicos convencionales en la composición de TPU. Los retardantes de la llama inorgánicos adecuados incluyen cualquiera de los conocidos para un experto en la materia, tales 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 montmorillonita que con frecuencia se denomina nano-arcilla y mezclas de los mismos. En una realización, el paquete retardante de la llama incluye talco. El talco en el paquete retardante de la llama promueve propiedades de índice alto de oxígeno limitante (LOI). Los retardantes de la llama inorgánicos pueden utilizarse en la cantidad del 0 a aproximadamente el 30 por ciento en peso, desde aproximadamente el 0,1 por ciento en peso a aproximadamente el 20 por ciento en peso, en otra realización de aproximadamente el 0,5 por ciento en peso a aproximadamente el 15 por ciento en peso del peso total de la composición de TPU.

45 Pueden utilizarse más aditivos opcionales adicionales en las composiciones de TPU descritas en el presente documento. Los aditivos incluyen colorantes, antioxidantes (incluyendo fenoles, fosfitos, tioésteres, y/o aminas), productos antiozono, estabilizadores, cargas inertes, lubricantes, inhibidores, estabilizadores a la hidrólisis, estabilizadores a la luz, aminas impedidas estabilizadores a la luz, absorbente de UV de benzotriazol, estabilizadores térmicos, estabilizadores para evitar la decoloración, tintes, pigmentos, cargas inorgánicas y orgánicas, agentes de refuerzo y combinaciones de los mismos.

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

55 Estos aditivos adicionales pueden incorporarse en los componentes de o en la mezcla de reacción para la preparación de la resina de TPU o después de fabricar la resina de TPU. En otro procedimiento, todos los materiales pueden mezclarse con la resina de TPU y después fundirse o pueden incorporarse directamente en la masa fundida de la resina de TPU.

60 Los poliuretanos termoplásticos de la invención pueden prepararse mediante procesos que son convencionales en la técnica para la síntesis de elastómeros de poliuretano tales como, pero no limitados a, un proceso discontinuo o una técnica de una sola etapa. En el proceso discontinuo, los componentes, es decir, el diisocianato o diisocianatos, el polioli o polioles y el prolongador o prolongadores de cadena, así como el catalizador o catalizadores y cualquier otro u otros aditivos, si se desea, se introducen en un recipiente, se mezclan, se distribuyen en bandejas y se dejan curar. Después, el TPU curado puede granularse y se aglomera. El procedimiento en una sola etapa se realiza en

una extrusora, por ejemplo, de un solo tornillo, de doble tornillo, donde los componentes formadores, se introducen individualmente o en forma de una mezcla en la extrusora y se hicieron reaccionar a una temperatura generalmente en una realización de 100 °C a 300 °C y en otra realización de 150 °C a 250 °C e incluso de 150 °C a 240 °C.

- 5 Pueden estar presentes uno o más catalizadores de polimerización durante la reacción de polimerización. Generalmente, puede utilizarse cualquier catalizador convencional para hacer reaccionar el diisocianato con los intermedios de polioli o el prolongador de cadena. Son ejemplos de catalizadores adecuados que, en particular, aceleran la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos y los grupos hidroxilo de los polioles y alargadores de cadena son las aminas terciarias convencionales conocidas de la técnica anterior, por ejemplo, trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)etanol, diazabicyclo [2.2.2]octano y similares y también, en particular, compuestos organometálicos, tales como ésteres de titanio, compuestos de hierro, por ejemplo, acetilacetato férrico, compuestos de estaño, por ejemplo diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño o sales de dialquilestaño de ácidos carboxílicos alifáticos, por ejemplo, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño o similares. Las cantidades utilizadas por lo general de catalizadores son de 0,0001 a 0,1 partes en peso por 100 partes en peso de compuesto polihidroxílico (b).

Los poliuretanos tienen generalmente una dureza que varía de aproximadamente 20 Shore D a aproximadamente 75 D.

- 20 Los materiales de TPU descritos anteriormente pueden prepararse mediante un proceso que incluye la etapa de (I) hacer reaccionar: a) el componente de poliisocianato descrito anteriormente, que incluye al menos un primer y un segundo diisocianato alifático lineal; b) el componente de polioli descrito anteriormente, que incluye al menos un polioli de poliéter; y c) el componente prolongador de cadena descrito anteriormente que incluye al menos un prolongador de cadena de diol de fórmula general HO-(CH₂)_x-OH donde x es un número entero de 2 a 6 o incluso de 2 a 4, como se ha descrito anteriormente.

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

- 30 El proceso puede incluir adicionalmente 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 al UV, absorbentes de UV, antioxidantes, agentes de lubricidad, estabilizadores térmicos, estabilizadores a la hidrólisis, activadores de reticulación, retardantes de llama, silicatos estratificados, cargas, colorantes, agentes de refuerzo, mediadores de adherencia, modificadores de la resistencia al impacto y antimicrobianos.

El proceso puede incluir adicionalmente la etapa de: (II) mezclar la composición de TPU de la etapa (I) con uno o más componentes de la mezcla, incluyendo uno o más materiales y/o polímeros de TPU, incluyendo 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 al UV, absorbentes de UV, antioxidantes, agentes de lubricidad, estabilizadores térmicos, estabilizadores a la hidrólisis, activadores de reticulación, retardantes de la llama, silicatos estratificados, cargas, colorantes, agentes de refuerzo, mediadores de adherencia, modificadores de la resistencia al impacto y antimicrobianos.

- 45 Los materiales y/o composiciones de TPU descritos en el presente documento pueden utilizarse en la preparación de uno o más artículos. El tipo específico de artículos que puede fabricarse a partir de los materiales y/o composiciones de TPU descritos en el presente documento no están excesivamente limitados.

- 50 La invención proporciona adicionalmente un artículo fabricado con los materiales y/o composiciones de TPU descritos en el presente documento. Los ejemplos incluyen pero no se limitan a aplicaciones médicas, por ejemplo, donde el TPU descrito en el presente documento puede utilizarse en cabezales de marcapasos; catéteres de angiografía, angioplastia, epidurales, de dilución térmica y de urología; conectores de catéteres; catéter para entubado médico; reemplazo de cartílago, reemplazo de pelo, reemplazo de articulaciones y similares, así como se utilizan también en, aplicaciones de cuidado personal, aplicaciones farmacéuticas, aplicaciones de productos para el cuidado de la salud o cualquier otro número de aplicaciones. En algunas realizaciones, estos artículos se preparan mediante extrusión, moldeo por inyección o cualquier combinación de los mismos.

- 60 La tecnología descrita en el presente documento también proporciona un método de mejora de elasticidad (por ejemplo, las propiedades de recuperación y/o contracción) de un material y/o composición de TPU. El método implica el uso del primer diisocianato lineal alifático y el segundo diisocianato alifático descritos anteriormente, el polioli de poliéter descrito anteriormente y el componente prolongador de cadena descrito anteriormente que incluye al menos un prolongador de cadena de diol de fórmula general HO-(CH₂)_x-OH donde x es un número entero de 2 a 6, para preparar un material de TPU, en lugar de o en combinación con el polioli y la cadena de prolongador del TPU original, dando como resultado un material y/o composiciones de TPU con una elasticidad mejorada (por ejemplo, propiedades de recuperación y/o contracción).

65

La cantidad de cada componente químico descrito se presenta excluyendo cualquier disolvente que pueda estar habitualmente presente en el material comercial, es decir, sobre la base del activo químico, a menos que se indique lo contrario. Sin embargo, a menos que se indique lo contrario, cada producto químico o composición referidos en el presente documento debe interpretarse como un material de calidad comercial que puede contener los isómeros, subproductos, derivados y otros materiales de este tipo que se entiende que normalmente están presentes en la calidad comercial.

Se sabe que algunos de los materiales descritos anteriormente pueden interactuar en la formulación final, de manera que los componentes de la formulación final pueden ser diferentes de los que se añadió inicialmente. Por ejemplo, los iones metálicos (de, por ejemplo, un retardante de la llama) pueden migrar a otros sitios ácidos o aniónicos de otras moléculas. Los productos que se forman de esta manera, incluyendo los productos formados tras el empleo de la composición de la tecnología descrita en el presente documento en su uso previsto, pueden no ser susceptibles de fácil descripción.

15 Ejemplos

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

20 Conjunto de Ejemplos A. Se preparan una serie de ejemplos con dureza Shore D, como se mide mediante la norma ASTM D2240, como se establece a continuación para demostrar los beneficios de la invención. Las formulaciones de los ejemplos de TPU se resumen en las siguientes tablas. Cada uno de los ejemplos se prepara haciendo reaccionar los componentes y formando después una muestra para ensayo por medio de extrusión o moldeo.

25 Tabla 1: Formulaciones de los ejemplos en el Conjunto de Ejemplos A

	Poliisocianato ¹	Poliol ²	Prolongador de cadena ³	Porcentaje de segmento duro ⁴
Ej Comp. A-1 ⁵	N/A	N/A	N/A	N/A
Ej Comp. A-2	H12MDI	PTMO 2K	BDO	25,4
Ej Comp. A-3	MDI	PTMO 1K	BDO	32,3
Ej de la Inv A-4	HDI/H12MDI (19:1)	PTMO 2K	BDO	15

1 - Para el poliisocianato: HDI es 1,6-hexanodiisocianato y H12MDI es diisocianato de 4,4'-metileno dicitclohexilo.
 2 - Para el polioli: PTMO 2K es un polioli de politetrametilen éter glicol poliéter de peso molecular promedio en número de 2.000
 3 - Para el prolongador de cadena: BDO es 1,4-butanodiol.
 4 - El porcentaje de Segmento Duro se calcula sumando el contenido en porcentaje en peso de prolongador de cadena y poliisocianato en el TPU y dividiendo el total por la suma de los contenidos en porcentaje en peso del prolongador de cadena, el poliisocianato y el polioli en el TPU.
 5 - El Ejemplo Comparativo A-1 es una amida en bloque de poliéter disponible en el mercado comercializada como PEBAX[®] 2533 por Arkema, incluido para su comparación.

Cada muestra se somete a ensayo para verificar su dureza (como se mide mediante la norma ASTM D5540), sus propiedades mecánicas (resistencia, módulo y alargamiento, como se miden mediante la norma ASTM D412), la recuperación de la deformación plástica como se mide mediante la norma ASTM D2990-01 y su elasticidad de rebote (como se mide mediante la norma ASTM D2632). La elasticidad del rebote es una indicación de la pérdida de energía de histéresis que también puede definirse como 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. La elasticidad en porcentaje o la elasticidad de rebote se utilizan habitualmente en los ensayos de control de calidad de polímeros y productos químicos de preparación de compuestos. La elasticidad de rebote puede determinarse mediante un martillo pendular en caída libre y/o una bola que se suelta desde una altura dada, que impacta con una muestra de ensayo y transmite a la misma una determinada cantidad de energía. Una parte de esa energía es devuelta por la muestra de ensayo al péndulo y puede medirse por el grado en el que rebota el péndulo, con lo que la fuerza de recuperación se determina por gravedad.

La recuperación de la deformación plástica es una medida de propiedades viscosas y elásticas de un material. Se aplica una carga constante de 0,1 mPa a las muestras y se retira después de 60 minutos dejando que la muestra se recupere. La deformación recuperada después de la retirada de la carga durante un período de 60 minutos en comparación con la deformación máxima se expresa como % de recuperación de la deformación plástica.

La elasticidad de rebote y la recuperación de la deformación plástica proporcionan una indicación de la capacidad de un material para retener sus propiedades mecánicas durante un plazo de tiempo corto o largo, respectivamente. Esto es importante, por ejemplo, cuando debe mantenerse la transferencia de par mientras se guía un catéter de angioplastia.

Tabla 2: Resultados de ensayo del Conjunto de Ejemplos A

	Ej Comp. A-1	Ej Comp. A-2	Ej Comp. A-3	Ej de la Inv A-4
Dureza	27	23	25	22
Módulo en seco (MPa (psi))	18,23 (2644)	6,70 (972)	12,18 (1767)	27,17 (3941)
Módulo en húmedo (MPa (psi))	12,85 (2009)	5,75 (834)	23,54 (3414)	9,99 (1449)
Alargamiento (a la rotura) (%)	971	724	583	904
Elasticidad de rebote (%)	45	51	44	47
Recuperación de la deformación plástica (%)	42,29	19,97	37,22	49,27

Los resultados muestran que las composiciones de TPU descritas en el presente documento proporcionan una combinación de propiedades al menos comparable, si no superior, con respecto a los ejemplos comparativos de PEBAX® y los ejemplos de TPU no de la presente invención, donde todas las muestras tienen una dureza similar. En particular se observa que el Ejemplo de la Invención A-4 tiene un módulo de flexión en húmedo superior al del PEBAX® del Ejemplo Comparativo A-1, a la vez que también tiene una mejor recuperación del rebote (valores más altos indican un mejor rendimiento).

10 **Conjunto de Ejemplos B.** Se prepara una segunda serie de ejemplos con una dureza Shore D, como se mide mediante la norma ASTM D2240, de aproximadamente 45, para demostrar los beneficios de la invención. Las formulaciones de los ejemplos de TPU se resumen en las tablas a continuación. Cada uno de los ejemplos se prepara haciendo reaccionar los componentes y formando después una muestra para el ensayo por medio de extrusión o moldeo por inyección.

15

Tabla 3: Formulaciones de los Ejemplos del Conjunto de Ejemplos B

	Poliisocianato ¹	Poliol ²	Prolongador de cadena ³	Porcentaje de segmento duro ⁴
Ej Comp. B-1 ⁵	N/A	N/A	N/A	N/A
Ej Comp. B-2	H12MDI	PTMO 1K	BDO	56,3
Ej Comp. B-3	MDI	PTMO 1K	BDO	50
Ej de la Inv B-4	HDI/H12MDI (19:1)	PTMO 1K	BDO	49

1 - Para el poliisocianato: HDI es 1,6-hexanodisocianato y H12MDI es diisocianato de 4,4'-metileno dicitclohexilo.

2 - Para el poliol: PTMO 1K es un poliol de politetrametilen éter glicol poliéter de peso molecular promedio en número de 1.000

3 - Para el prolongador de cadena: BDO es 1,4-butanodiol.

4 - El porcentaje de Segmento Duro se calcula sumando el contenido en porcentaje en peso de prolongador de cadena y poliisocianato en el TPU y dividiendo el total por la suma de los contenidos en porcentaje en peso del prolongador de cadena, el poliisocianato y el poliol en el TPU.

5 - El Ejemplo Comparativo B-1 es una amida en bloque de poliéter disponible en el mercado comercializada como PEBAX® 4033 por Arkema, incluido para su comparación.

Cada muestra se ensaya utilizando los mismos procedimientos descritos anteriormente.

20

Tabla 4: Resultados de Ensayo del Conjunto de Ejemplos B

	Ej Comp. B-1	Ej Comp. B-2	Ej Comp. B-3	Ej de la Inv B-4
Dureza	42	45	45	44
Módulo en seco (MPa (psi))	86,94 (12610)	107,3 (15568)	61,67 (8944)	112 (16247)
Módulo en húmedo (MPa (psi))	69,36 (10060)	23,59 (3421)	39,49 (5727)	90,79 (13168)
Alargamiento (a la rotura) (%)	794	413	419	661
Elasticidad de rebote (%)	39	31	30	48
Recuperación de la deformación plástica (%)	52,85	48,68	49,79	69,72

Los resultados muestran que las composiciones de TPU descritas en el presente documento proporcionan una combinación de propiedades al menos comparable, si no superior, con respecto a los ejemplos comparativos de PEBAX® y los ejemplos de TPU no de la invención, donde todas las muestras tienen una dureza similar. En particular, se observa que el Ejemplo de la Invención B-4 tiene propiedades de módulo en húmedo, recuperación del rebote y recuperación de la deformación plástica mejores que las del PEBAX® del Ejemplo Comparativo B-1 o cualquiera de los TPU de los Ejemplos Comparativos, sin dejar de tener un alargamiento a la rotura aceptable.

25

30

Conjunto de Ejemplos C. Se prepara una tercera serie de ejemplos con una dureza Shore D, como se mide mediante la norma ASTM D2240, de aproximadamente 65 para demostrar los beneficios de la invención. Las formulaciones de los ejemplos de TPU se resumen en las tablas a continuación. Cada uno de los ejemplos se prepara haciendo reaccionar los componentes y formando después una muestra para el ensayo por medio de extrusión o moldeo por inyección.

35

Tabla 5: Formulaciones de los Ejemplos en el Conjunto de Ejemplos C

	Poliisocianato ¹	Poliol ²	Prolongador de cadena ³	Porcentaje de segmento duro ⁴
Ej Comp. C-1 ⁵	N/A	N/A	N/A	N/A
Ej Comp. C-2	H12MDI	PTMO 1K	BDO	69,4
Ej Comp. C-3	MDI	PTMO 650/PTMO 1400 (3:1)	BDO	65
Ej de la Inv C-4	HDI/H12MDI (9:1)	PTMO 1K	BDO	85

1 - Para el poliisocianato: HDI es 1,6-hexanodiiisocianato y H12MDI es diisocianato de 4,4'-metileno dicitclohexilo.
2 - Para el poliol: PTMO 1K es un poliol de politetrametilen éter glicol poliéter de peso molecular promedio en número de 1.000
3 - Para el prolongador de cadena: BDO es 1,4-butanodiol.
4 - El porcentaje de Segmento Duro se calcula sumando el contenido en porcentaje en peso de prolongador de cadena y poliisocianato en el TPU y dividiendo el total por la suma de los contenidos en porcentaje en peso del prolongador de cadena, el poliisocianato y el poliol en el TPU.
5 - El Ejemplo Comparativo C-1 es una amida en bloque de poliéter disponible en el mercado comercializada como PEBA[®] 7233 por Arkema, incluido para su comparación.

Cada muestra se ensaya utilizando los mismos procedimientos descritos anteriormente.

5

Tabla 6: Resultados del Ensayo del Conjunto de Ejemplos C

	Ej Comp. C-1	Ej Comp. C-2	Ej Comp. C-3	Ej de la Inv C-4
Dureza	67	67	74	67
Módulo en seco (MPa (psi))	753,1 (109228)	1067 (154701)	979,5 (142062)	605,5 (87825)
Módulo en húmedo (MPa (psi))	399,8 (57993)	40,13 (5820)	114,9 (16663)	314,8 (45652)
Alargamiento (a la rotura) (%)	486	307	315	286
Elasticidad de rebote (%)	37	30	35	46
Recuperación de la deformación plástica (%)	62,37	95,2	86,59	77,29

Los resultados muestran que las composiciones de TPU descritas en el presente documento proporcionan combinaciones comparables de propiedades con respecto a los ejemplos comparativos de PEBA[®] y los ejemplos de TPU que no son de la invención, donde todas las muestras tienen una dureza similar.

10

Como se describe en lo sucesivo en el presente documento el peso molecular de los materiales descritos anteriormente se ha determinado utilizando métodos conocidos, tales como el análisis por CEM utilizando patrones de poliestireno. Los métodos para determinar los pesos moleculares de los polímeros son bien conocidos. Los métodos se describen, por ejemplo: (i) P.J. Flory, "Principles of star polymer Chemistry", Cornell University Press 91953), Capítulo VII, págs. 266-315; o (ii) "Macromolecules, an Introduction to star polymer Science", F. A. Bovey y F. H. Winslow, Editores, Academic Press (1979), páginas. 296-312. Como se utilizan en el presente documento los pesos moleculares promedio en peso y promedio en número de los materiales descritos se obtienen mediante la integración del área bajo el pico correspondiente al material de interés, excluyendo los picos asociados a diluyentes, impurezas, cadenas de polímero radial sin acoplar y otros aditivos.

20

REIVINDICACIONES

1. Una composición de poliuretano termoplástico que comprende el producto de reacción de:
 - 5 a) un componente de poliisocianato que comprende 1,6-hexanodiiisocianato (HDI) como un primer diisocianato alifático lineal y dicitohexilmetano-4,4'-diisocianato (H12MDI) como un segundo diisocianato alifático en una relación en peso del primer diisocianato alifático lineal al segundo diisocianato alifático de 1:1 a 20:1;
 - b) un componente de poliol que comprende al menos un poliol de poliéter; y
 - 10 c) un componente prolongador de cadena que comprende al menos un prolongador de cadena de diol de fórmula general HO-(CH₂)_x-OH donde x es un número entero de 2 a 6.
2. La composición de poliuretano termoplástico de la reivindicación 1, donde dicho producto de reacción es un poliuretano termoplástico que tiene una o más de las siguientes propiedades:
 - 15 i) una dureza Shore D, como se mide mediante la norma ASTM D2240, de 20 a 75;
 - ii) un módulo de flexión en húmedo, como se mide mediante la norma ASTM D790, de 3.000 a 55.000;
 - iii) un alargamiento a la rotura, como se mide mediante la norma ASTM D412 del 250 al 1000 por ciento;
 - iv) una recuperación del rebote, como se mide mediante la norma ASTM D2632 del 30 al 50 por ciento;
 - 20 v) una resistencia a la tracción, como se mide mediante la norma ASTM D412, de 3.000 a 10.000
 - vi) una recuperación de la deformación plástica como se mide mediante la norma ASTM D2990-01 del 30 al 90 por ciento.
3. La composición de poliuretano termoplástico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde el poliol de poliéter tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 3.000.
- 25 4. La composición de poliuretano termoplástico de la reivindicación 3, donde dicho poliol de poliéter comprende uno o más de PTMO, PEG o combinaciones de los mismos.
5. La composición de poliuretano termoplástico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el componente prolongador de cadena comprende 1,4-butanodiol.
- 30 6. La composición de poliuretano termoplástico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la relación molar del componente prolongador de cadena al componente de poliol es de 30:1 a 0,5 a 1.
- 35 7. La composición de poliuretano termoplástico de la reivindicación 6, donde el componente prolongador de cadena comprende del 2 % en peso al 30 % en peso del peso total de la composición.
8. La composición de poliuretano termoplástico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el componente de poliol comprende adicionalmente un poliol de poliéster, un poliol de policarbonato, un poliol de polisiloxano, un poliol de oligómero de poliamida o cualquier combinación de los mismos.
- 40 9. La composición de poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el componente prolongador de cadena comprende adicionalmente uno o más prolongadores de cadena de diol, prolongadores de cadena de diamina o una combinación de los mismos.
- 45 10. La composición de poliuretano termoplástico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde la composición de poliuretano termoplástico comprende uno o más aditivos adicionales seleccionados del grupo que consiste en pigmentos, estabilizadores al UV, absorbentes de UV, antioxidantes, agentes de lubricidad, estabilizadores térmicos, estabilizadores a la hidrólisis, activadores de reticulación, retardantes de la llama, silicatos estratificados, cargas, colorantes, agentes de refuerzo, mediadores de adherencia, modificadores de la resistencia al impacto y antimicrobianos.
- 50 11. La composición de poliuretano termoplástico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde la relación en peso del primer diisocianato alifático lineal al segundo diisocianato alifático es de 1:1 a 19:1.
- 55 12. Un artículo que comprende la composición de poliuretano termoplástico como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Un proceso de fabricación de una composición de poliuretano termoplástico, comprendiendo dicho proceso las etapas de: (I) hacer reaccionar:
 - 60 a) un componente de poliisocianato que comprende 1,6-hexanodiiisocianato (HDI) como un primer diisocianato alifático lineal y dicitohexilmetano-4,4'-diisocianato (H12MDI) como un segundo diisocianato alifático en una relación en peso del primer diisocianato alifático lineal al segundo diisocianato alifático de 1:1 a 20:1;
 - 65 b) un componente de poliol que comprende al menos un poliol de poliéter; y
 - c) un componente prolongador de cadena que comprende al menos un prolongador de cadena de diol de fórmula

general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x\text{-OH}$ donde x es un número entero de 2 a 6.