

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 435**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/42** (2006.01)  
**C08G 18/66** (2006.01)  
**C08G 18/32** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08862494 .5**  
96 Fecha de presentación: **12.12.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2235086**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.10.2010**

54 Título: **Elastómeros de poliuretano de bajo punto de fusión**

30 Prioridad:  
**14.12.2007 US 13737**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**26.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**26.04.2012**

73 Titular/es:  
**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.  
9911 BRECKSVILLE ROAD  
CLEVELAND, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:  
**MELTZER, Donald A.**

74 Agente/Representante:  
**Ungría López, Javier**

**ES 2 379 435 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

Elastómeros de poliuretano de bajo punto de fusión.

La presente invención se refiere, en general, a composiciones de elastómero de poliuretano; y más preferentemente a composiciones de elastómero de poliuretano termoplástico. En una realización, las composiciones de elastómero de poliuretano de la presente invención tienen bajos puntos de fusión mientras que aún se comportan de una manera elastomérica. En otra realización, las composiciones de elastómero de poliuretano de la presente invención se preparan a partir de la reacción de un componente de poliol de poliéster, un componente de diisocianato de difenil metileno (MDI) y un prolongador de cadena de diol lineal que tiene 5 carbonos o 7 o más carbonos entre los grupos OH del diol.

Los elastómeros de poliuretanos termoplásticos normalmente se producen haciendo reaccionar un compuesto de poliol con un diisocianato y un prolongador de cadena, y tienen estructuras moleculares poliméricas lineales que tienen porciones de segmento duro y porciones de segmento blando. Los elastómeros de poliuretanos termoplásticos formados de acuerdo con esta receta generalmente pertenecen a una de estas dos clases principales; (1) TPU que presentan buenas propiedades elastoméricas y un punto de fusión mayor de 135 °C (determinado por calorimetría de exploración diferencial (DSC) a una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto); o (2) TPU que se comportan más como un plástico que como un elastómero, y tienen un punto de fusión de menos de 135 °C.

La Patente de Estados Unidos Nº 5.990.258 se refiere a la colada de elastómeros de poliuretano termoplásticos (TPU) con alta elasticidad y alta transparencia para su uso en ruedas para patines de rueda. Como se describe en este documento, los TPU de la Patente de Estados Unidos Nº 5.990.258 se forman a partir de una combinación de un poliol de poliéster o policaprolactonas, un diisocianato de difenil metileno (MDI) y al menos un prolongador de cadena de diol, que tiene la fórmula  $\text{OH}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ , en la que x es un número entero de 5 a aproximadamente 16. Adicionalmente, se describe que el componente de MDI de esta patente contiene 4,4'-MDI, de aproximadamente el 0 a aproximadamente el 60 por ciento en peso de 2,4'-MDI y menos de aproximadamente el 6 por ciento en peso de 2,2'-MDI.

La Patente de Estados Unidos Nº 6.221.999 se refiere a la colada de elastómeros de poliuretanos termoplásticos (TPU) con alta elasticidad y alta transparencia. Como se describe en la misma, los TPU de la Patente de Estados Unidos Nº 6.221.999 se forman a partir de una combinación de un poliol de poliéster; un diisocianato de difenil metileno (MDI), y al menos un prolongador de cadena de diol que tiene la fórmula  $\text{OH}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ , en la que x es un número entero de 5 a aproximadamente 16. Adicionalmente, se describe que el componente de MDI de esta patente contiene al menos un 70 por ciento en peso de 4,4'-MDI. Esto se debe a, como se describe en la Patente de Estados Unidos Nº 6.221.999, un aumento en el contenido de cualquiera de los isómeros de 2,4'-MDI o 2,2'-MDI, que conduce a una disminución indeseable en la elasticidad del elastómero de TPU producido de esta manera.

El documento US 5.821.180 describe un laminado que comprende una película de poliuretano termoplástico obtenida por extrusión en estado fundido, obtenida a partir de un diol polimérico, tal como un poliol de poliéster alifático, un poliisocianato, preferentemente 4,4'-MDI, y una mezcla de prolongador de cadena de 1,4-butanodiol y 1,9-nonanodiol en una proporción en peso de 80/20.

El documento US 6.022.939 describe un elastómero de poliuretano termoplástico obtenido haciendo reaccionar A) diisocianatos, B) compuestos de polihidroxi y/o poliaminas con C) en forma de mezclas de prolongador de cadena de C1) benceno sustituido con al menos dos grupos hidroxialquilo, hidroxialcoxi, aminoalquilo y/o aminoalcoxi y C2) un alcanodiol con 4 a 44 átomos de C. La reacción se caracteriza adicionalmente porque la proporción molar de C1 a C2 es de 60 a 40 hasta 95 a 5, y porque la proporción equivalente de grupos NCO a la suma de grupos reactivos con el CO es de aproximadamente 0,9 a 1,20.

La presente invención se refiere, en general, a composiciones de elastómero de poliuretano y, más preferentemente, a composiciones de elastómero de poliuretano termoplástico. En una realización, las composiciones de elastómero de poliuretano de la presente invención tienen puntos de fusión bajos, aunque aún se comportan de una manera elastomérica. En otra realización, las composiciones de elastómero de poliuretano de la presente invención se preparan a partir de la reacción de un solo componente de poliol de poliéster, un componente de diisocianato de difenil metileno (MDI) y un prolongador de cadena de diol lineal que tiene 5 carbonos o 7 o más carbonos entre los grupos OH del diol.

En particular, la presente invención se refiere a una composición de elastómero de poliuretano termoplástico que comprende el producto de reacción de:

(a) un poliol de poliéster sencillo seleccionado entre poliadiptatos, poliazelatos, polibutiratos y policarbonatos, en el que el peso molecular promedio en número del poliol de poliéster está en el intervalo de 2.000 a 15.000;

(b) al menos un poliisocianato; y

(c) al menos un prolongador de cadena de diol, donde al menos un prolongador de cadena consiste en uno o

más compuestos de acuerdo con la siguiente fórmula:



en la que x es igual a 5 o es un número entero en el intervalo de 7 a 30, y en el que al menos un poliisocianato comprende un 95 por ciento en peso de difenilmetano-4,4'-diisocianato.

- 5 En una realización adicional la presente invención se refiere a la película de poliuretano termoplástico formada a partir de la composición de elastómero de poliuretano termoplástico de la presente invención.

En otra realización la invención se refiere a una película elastomérica de poliuretano termoplástico extruido formada a partir de la composición elastomérica de poliuretano termoplástico de la invención. Las realizaciones preferidas de la invención son evidentes a partir de las reivindicaciones dependientes.

- 10 La presente invención se refiere, en general, a composiciones de elastómero de poliuretano; y más preferentemente a composiciones de elastómero de poliuretano termoplástico. En una realización, las composiciones de elastómero de poliuretano de la presente invención tienen bajos puntos de fusión mientras que aún se comportan de una manera elastomérica. En otra realización, las composiciones de elastómero de poliuretano de la presente invención se preparan a partir de la reacción un componente de poliol de poliéster sencillo, un componente de diisocianato de difenil metileno (MDI) y un prolongador de cadena de diol lineal que tiene 5 carbonos o 7 o más carbonos entre los grupos OH del diol.

- 15 En una realización, las composiciones de elastómero de poliuretano termoplástico de la presente invención pueden utilizarse para preparar películas y/u otros materiales. Dichas películas de TPU y/u otros materiales pueden formarse mediante una diversidad de técnicas incluyendo, pero aunque sin limitación, extrusión a partir de gránulos. Debe observarse que la presente invención no está limitada solo a las películas formadas a partir de las composiciones de elastómero de TPU descritas en este documento.

En otra realización, las composiciones de elastómero de poliuretano termoplástico de la presente invención pueden utilizarse para preparar películas que son adecuadas para su uso en la industria de prendas de vestir, por ejemplo para prendas sin puntadas o sin costuras.

- 25 En una realización, las composiciones de elastómero de poliuretano descritas en este documento pueden prepararse por numerosos métodos conocidos en la técnica. En una realización, se utiliza un proceso de polimerización de una sola etapa donde todos los reactantes se combinan simultáneamente, o sustancialmente simultáneamente, y se hacen reaccionar. En un caso, dicho proceso de una etapa puede realizarse en una extrusora. En otra realización, los TPU de la presente invención pueden polimerizarse en una diversidad de procesos de adición por etapas (por ejemplo, un proceso de polimerización por fusión aleatoria como se conoce en la técnica).

- 30 La expresión "composiciones de elastómero de poliuretano", cuando se utiliza a lo largo de la memoria descriptiva, puede referirse a una composición que contiene los reactivos necesarios utilizados para formar un elastómero de poliuretano, o una composición posterior a la reacción del elastómero de poliuretano que forman los reactivos mediante algún proceso o mecanismo. Como se ha indicado anteriormente, los polímeros de elastómero de poliuretano termoplástico de la presente invención comprenden el producto de reacción de un componente de poliol de poliéster, un componente de diisocianato de difenil metileno (MDI) y un prolongador de cadena de diol lineal que tiene 5 carbonos o 7 o más carbonos entre los grupos OH del diol.

- 35 En una realización, las composiciones de elastómero de poliuretano de acuerdo con la presente invención tienen una temperatura de fusión Kofler de una resina de menos de aproximadamente 120 °C. En otra realización, las composiciones de elastómero de poliuretano de acuerdo con la presente invención tienen una deformación permanente por tracción al 200%, a temperatura ambiente, (es decir, de 20 °C a 23,5 °C), de menos del 20% cuando se ensaya de acuerdo con ASTM D412, o incluso menor del 15%. En otra realización más, las composiciones de elastómero de poliuretano de acuerdo con la presente invención tienen una deformación permanente por tracción después de 3 ciclos a un alargamiento del 100% que es menor del 10% o incluso menor del 5%.

- 40 Como saben los expertos en la materia, el método por el que se produce una composición de elastómero de poliuretano termoplástico afecta a las propiedades físicas y químicas de dicha composición de elastómero de poliuretano termoplástico. Adicionalmente, el método por el que se forma un producto de elastómero de poliuretano afecta a las propiedades físicas y químicas de dicho producto de elastómero de poliuretano termoplástico. Dicho esto, las composiciones de elastómero de poliuretano idénticas que se producen mediante dos procedimientos diferentes (por ejemplo, en solución frente a polimerización a granel) en productos similares, poseerían propiedades físicas y químicas diferentes.

Poliolos:

- 45 Como se ha indicado anteriormente, los elastómeros de poliuretano termoplásticos de la presente invención son el producto de reacción de un componente de poliol de poliéster. Por "componente de poliol de poliéster" se entiende

que el componente de polioli de poliéster está formado a partir de la combinación de dos o más polioles de poliéster que tienen un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de al menos 1.000, al menos 1.500 o incluso al menos 2.000. Aquí, así como el cualquier otra parte de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los límites del intervalo individuales pueden combinarse para formar intervalos no desvelados. De acuerdo con la invención, los polioles de poliéster se seleccionan entre poliadipatos, poliazelatos, polibutiratos y policarbonatos.

El peso molecular promedio en número global de un polioli de poliéster utilizado en conexión con la presente invención está en el intervalo de 2.000 a 5.000 o de 2.000 a 12.000 o de 2.000 a 10.000, o incluso de 2.000 a 5.000.

Por "peso molecular promedio en número global" se entiende que el promedio numérico del componente de polioli de poliéster de la presente invención se calcula basado en los diferentes pesos moleculares y proporciones del uno o más polioles de poliéster contenidos en su interior. Como tal, los polioles de poliéster que tienen un peso molecular promedio en número fuera de los intervalos anteriores podrían utilizarse en la presente invención siempre y cuando el peso molecular promedio en número global de un componente de polioli de poliéster mixto esté dentro de uno o más de los intervalos anteriores.

De acuerdo con la invención, la porción de polioli de poliéster de la presente invención se selecciona entre un polioli de poliéster individual adecuado.

Los polioles de poliéster adecuados para su uso en la presente invención están disponibles en el mercado en Inolex, tales como Lexorez<sup>®</sup> 1600-55, 1640-55 o 1100-35; o de Polyurethane Specialties, tales como Millester<sup>®</sup> 11-55, 23 o 9-55.

#### Poliisocianatos:

Los polímeros de elastómero de poliuretano de la presente invención se forman a partir de una composición de elastómero de poliuretano que contiene un componente de isocianato. Para formar las cadenas de elastómero de poliuretano lineal relativamente largas se utilizan isocianatos bifuncionales o incluso polifuncionales. En una realización, se utilizan uno o más diisocianatos. Los poliisocianatos adecuados están disponibles en el mercado de compañías tales como, aunque sin limitación, Bayer Corporation of Pittsburgh, Pa., The BASF Corporation of Parsippany, N.J., The Dow Chemical Company of Midland, Mich., and Huntsman Chemical of Utah. Los poliisocianatos de la presente invención generalmente tienen una fórmula  $R(NCO)_n$ , en la que n es 2. R puede ser un aromático, un cicloalifático, un alifático o combinaciones de los mismos que tienen de 2 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de poliisocianatos incluyen, aunque sin limitación, difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI), tolueno-2,4-isocianato (TDI), tolueno-2,6-diisocianato (TDI), metilen bis(4-ciclohexilisocianato ( $H_{12}$ MDI)), 3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexil isocianato (IPDI), 1,6-hexano diisocianato (HDI), naftaleno-1,5-diisocianato (NDI), 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, trifenilmetano-4,4',4"-triiisocianato, polifenilpolimetilendiisocianato (PMDI), m-xilen diisocianato (XDI), 1,4-ciclohexil diisocianato (CHDI), diisocianato de isofozona, isómeros, dímeros, trímeros y mezclas o combinaciones de dos o más de los mismos.

En otra realización, los polímeros de elastómero de poliuretano de la presente invención se forman a partir de composiciones de elastómero de poliuretano que contienen un componente de diisocianato de difenil metano (MDI). Como saben los expertos en la materia, el MDI es una mezcla isomérica compuesta por 4,4'-MDI y otros isómeros, tales como, por ejemplo, los isómeros 2,4'-MDI y 2,2'-MDI. Dicho esto, en una realización, el poliisocianato usado junto con la presente invención comprende MDI, comprendiendo dicho MDI fundamentalmente el isómero 4,4'-MDI. Pero primeramente se entiende que al menos el 95 por ciento en peso de dichos componentes de MDI están formados por 4,4'-MDI o al menos el 97 por ciento en peso de 4,4'-MDI o incluso al menos el 98 por ciento en peso de 4,4'-MDI o incluso al menos el 99 por ciento en peso de 4,4'-MDI.

#### Prolongadores de Cadena:

Los prolongadores de cadena se emplean en la producción de las composiciones de elastómero de poliuretano de la presente invención. En una realización, los prolongadores de cadena utilizados en conexión con la presente invención se seleccionan entre aquellos prolongadores de cadena que tienen una cadena de hidrocarburo lineal larga terminada por dos grupos OH. De acuerdo con la invención, los prolongadores de cadena utilizados en conexión con la presente invención se seleccionan de entre aquellos prolongadores de cadena de diol que tienen la siguiente fórmula general:



en la que x es igual a 5, o es un entero en el intervalo de 7 a 30; o x está en el intervalo de 8 a 25, o x está en el intervalo de 9 a 20, o x es en el intervalo de 12 a 15, o x está incluso en el intervalo de 9 a 12. En una realización, x es igual a 5, 9 o 12.

En otra realización, el prolongador de cadena de la presente invención es 1,12-dodecanodiol (diol  $C_{12}$ ). En otra realización más, las dos o más prolongadores de cadena anteriores pueden combinarse para formar un componente de prolongador de cadena mixto para su uso junto con la presente invención. En otra realización más, un segundo prolongador de cadena, distinto de los prolongadores de cadena utilizados anteriormente, puede mezclarse con uno

o más de los prolongadores de cadena anteriores para formar un componente de prolongador de cadena mixto, para su uso junto con la presente invención.

La cantidad molar o proporción de los grupos hidroxilo totales del uno o más prolongadores de cadena utilizados a los grupos hidroxilo totales del componente de poliol de poliéster expuesto anteriormente generalmente es de 0,1 a 5,0 o de 0,2 a 4,0 o incluso de 0,4 a 2,5.

Proceso de polimerización y aditivos adicionales:

Como se ha indicado anteriormente, los elastómeros de poliuretano termoplásticos (TPU) de la presente invención se forman a partir de la reacción de (1) un componente de poliol de poliéster; (2) uno o más poliisocianatos; y (3) uno o más prolongadores de cadena. Se conocen numerosos métodos de formación de poliuretano, incluyendo los procesos multi-etapa, para hacer reaccionar el componente de poliol de poliéster con el componente de poliisocianato y el prolongador de cadena del mismo.

Los elastómeros de poliuretano termoplástico de la presente invención, en una realización, se producen mediante el proceso de polimerización "de una etapa", como se conoce en la técnica, en el que el componente de poliol de poliéster, el componente de poliisocianato y los prolongadores de cadena se añaden juntos, se mezclan y polimerizan. Deseablemente, el componente de poliol de poliéster y el prolongador de cadena se añaden en una corriente y el poliisocianato se añade en una segunda corriente. En un caso, el proceso de polimerización de una etapa se realiza en una extrusora. Los monómeros se suministran para la reacción de polimerización y la reacción se realiza a una temperatura en el intervalo de 60 °C a 220 °C o de 100 °C a 210 °C o incluso de 120 °C a 200 °C. Los tiempos de mezcla adecuados para permitir que los diversos componentes reaccionen y formen los poliuretanos termoplásticos de la presente invención, en una realización, son de 1 minuto a 10 minutos o de 2 minutos a 7 minutos, incluso de 3 minutos a 5 minutos.

La proporción molar de grupos funcionales poliisocianato a grupos hidroxilo totales del componente de poliol mixto y prolongadores de cadena, en una realización, es de 0,90 a 1,10 o incluso de 0,95 a 1,05.

El peso molecular promedio en peso de los elastómeros de poliuretano termoplásticos polimerizados de la presente invención generalmente varía de 10.000 a 500.000 o de 25.000 a 400.000 o incluso de 50.000 a 300.000.

Además de los componentes identificados anteriormente, las composiciones de elastómeros de TPU de la presente invención pueden contener también, opcionalmente, diversos aditivos, pigmentos, colorantes, cargas, lubricantes, absorbentes de UV, ceras, antioxidantes, agentes espesantes y similares, que pueden utilizarse en cantidades convencionales como conocen los expertos en la materia o se dan en la bibliografía. Los aditivos utilizados generalmente confieren propiedades deseadas a los elastómeros de poliuretano termoplásticos. Las cargas incluyen talco, silicatos, arcillas, carbonato de calcio y similares.

Si se desea que las composiciones de elastómero de poliuretano de la presente invención tengan un color o tonalidad, puede utilizarse cualquier pigmento de tinción convencional, en cantidades convencionales. Por tanto, puede utilizarse cualquier pigmento conocido por los expertos en la materia o en la bibliografía, tal como, por ejemplo, dióxido de titanio; óxido de hierro, negro de humo o similares, así como diversos tintes, con la condición de que no interfieran con las diversas reacciones de uretano.

Los elastómeros de poliuretano termoplásticos (TPU) de la presente invención pueden extraerse en cualquier producto final o forma deseada, y pueden enfriarse y granularse para almacenamiento o transporte a granel. El extruido puede procesarse inmediatamente de alguna otra manera después de la extrusión para dar el producto de uso final deseado.

**Ejemplos:**

Las Tablas 1 y 2 ilustran diversas formulaciones de elastómero de poliuretano que son los Ejemplos Comparativos 1-6. Las Tablas 3, 4, 6 y 7 muestran los Ejemplos 1 a 6 y 10 a 15 de acuerdo con la presente invención.

Los polímeros de elastómeros de poliuretano termoplástico ilustrados a continuación se preparan mediante un método de polimerización en estado fundido aleatorio. En este método, el componente de poliol de poliéster y el prolongador de cadena (por ejemplo 1,12-dodecanodiol, (diol C<sub>12</sub>)) se mezclan juntos a una temperatura de aproximadamente 120 °C y se suministran a un reactor equipado con un agitador mecánico. También, suministrado al reactor para adición a la combinación de componente de poliol de poliéster/prolongador de cadena, hay un poliisocianato precalentado (por ejemplo un componente de MDI adecuado a 120 °C). Los TPU resultantes se ensayan para T<sub>g</sub> (temperatura de transición vítrea) y T<sub>m</sub> (temperatura de fusión) y T<sub>c</sub> (temperatura de cristalización) por DSC. Los materiales después se moldean por compresión en una película de 127 μm (5 mil) para el ensayo de T<sub>m</sub> Kofler y en una película de 762 μm (30 mil) para ensayo de la deformación permanente por tracción. Los resultados de estos diversos ensayos se presentan en las Tablas 1 a 8.

**Tabla 1**

<u>Ejemplo</u>	<u>Comparativo 1</u>	<u>Comparativo 2</u>	<u>Comparativo 3</u>
Poliol de Poliéster (g) <sup>1</sup>	188,80	188,80	188,80
1,4-Butanodiol(1,4-BDO)(g)	11,20	11,20	11,20
MDI (g)	49,07	49,45	49,82,
Temperatura de Combinación (°C)	120	120	120
Temperatura de MDI (°C)	120	120	120
Tiempo de Reacción (minutos)	3	3	3
M <sub>n</sub> del Polioli de Poliéster	2500	2500	2500
P <sub>m</sub> de 1,4-BDO	90	96	90
P <sub>m</sub> de MDI	250,4	250,4	250,4
Proporción Molar CE/Poliol	1,648	1,648	1,648
Estequiometría (%)	98,00	98,00	98,00
T <sub>m</sub> por DSC (°C)	145	145	133
T <sub>g</sub> por DSC (°C)	-44	-37	-37
T <sub>c</sub> por DSC (°C)	48	40	38
P <sub>m</sub> por GPC	145153	366119	263097
M <sub>n</sub> por GPC	63396	98278	76133
T <sub>m</sub> Kofler (°C)	131	134	126
Deformación Permanente por Tracción al 200% (%)	6	5	4
Adipato de 1 1,6-Hexanodiol-1,4-Butanodiol			

**Tabla 2**

<u>Ejemplo</u>	<u>Comparativo 4</u>	<u>Comparativo 5</u>	<u>Comparativo 6</u>
Poliol de Poliéster (g) <sup>2</sup>	190,00	190,00	190,00
1,4-Butanodiol (1,4-BDO) (g)	10,00	10,00	10,00
MDI (g)	49,55	50,32	51,09
Temperatura de Combinación (°C)	120	120	120
Temperatura de MDI (°C)	120	120	120
Tiempo de Reacción (Minutos)	3	3	3
M <sub>n</sub> del Polioli de Poliéster	2000	2000	2000
1,4-BDOP <sub>m</sub>	90	90	90
P <sub>m</sub> de MDI	250,4	250,4	250,4

ES 2 379 435 T3

Ejemplo	Comparativo 4	Comparativo 5	Comparativo 6
Proporción Molar CE/Poliol	1,170	1,170	1,170
Estequiometría (%)	96,00	97,50	99,00
T <sub>m</sub> por DSC CO)	129	131	131
T <sub>g</sub> por DSC (°C)	-30	-26	-26
T <sub>c</sub> por DSC (°C)	Ninguno	Ninguno	Ninguno
P <sub>m</sub> por GPC	63616	76991	104235
M <sub>n</sub> por GPC	32356	35941	42811
T <sub>m</sub> Kofler (°C)	99	100	103
Deformación Permanente por Tracción al 200% (%)	9	8	8
Adipato de 2 Etilenglicol 1,4-Butanodiol			

**Tabla 3**

Ejemplo	1	2	3
Poliol de Poliéster(g) <sup>1</sup>	176,50	176,50	176,50
1,12-Dodecanodiol (1,12-Diol) (g)	23,50	23,50	23,50
MDI(g)	45,88	46,23	46,58
Temperatura de la combinación (°C)	120	120	120
Temperatura de MDI (°C)	120	120	120
Tiempo de Reacción (Minutos)	3	3	3
M <sub>n</sub> del Poliol de Poliéster	2500	2500	2500
P <sub>m</sub> de 1,12-Diol	202	202	202
M <sub>m</sub> de MDI	250,4	250,4	250,4
Proporción Molar CE/Poliol	1,648	1,648	1,648
Estequiometría (%)	98,00	98,75	99,50
T <sub>m</sub> por DSC CO)	124	123	122
T <sub>g</sub> por DSC (°C)	-45	-42	-44
T <sub>c</sub> por DSC (°C)	32	28	27
P <sub>m</sub> por GPC	170615	265876	477897
M <sub>n</sub> por GPC	68574	64274	132595
T <sub>m</sub> Kofler (°C)	113	11,5	116
Deformación Permanente por Tracción al 200% (%)	14	10	11
Adipato de 1 1,6-Hexanodiol-1,4-Butanodiol			

**Tabla 4**

<u>Ejemplo</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Poliol de Poliéster (g) <sup>1</sup>	181,79	181,79	181,79
1,12-Dodecanodiol (1,12-Diol) (g)	18,21	18,21	18,21
MDI (g)	39,97	40,27	40,58
Temperatura de Combinación (°C)	120	120	120
Temperatura de MDI (°C)	126	120	120
Tiempo de Reacción (Minutos)	3	3	3
M <sub>n</sub> del Poliol de Poliéster	2500	2500	2500
P <sub>m</sub> de 1,12-Diol	202	202	202
P <sub>m</sub> de MDI	250,4	250,4	250,4
Proporción Molar CE/Poliol	1,240	1,240	1,240
Estequiometría (%)	98,00	98,75	99,50
T <sub>m</sub> por DSC (°C)	117	116	115
T <sub>g</sub> por DSC (°C)	-43	-45	-41
T <sub>c</sub> por DSC (°C)	12	9	10
P <sub>m</sub> por GPC	223462	363169	435600
M <sub>n</sub> por GPC	76047	115612	94168
T <sub>m</sub> Kofler (°C)	109	110	110
Deformación Permanente por Tracción al 200% (%)	11	11	8
Adipato de 1 1,6-Hexanodiol-1,4-Butanodiol.			

**Tabla 5** (no de acuerdo con la invención)

5

<u>Ejemplo</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>
Poliol de Poliéster 1 (g) <sup>3</sup>	84,00	84,00	84,00
Poliol de Poliéster 2 (g) <sup>4</sup>	84,00	84,00	84,00
1,12-Dodecanodiol (1,12-Diol) (g)	32,00	32,00	32,00
MDI (g)	67,69	69,12	70,54
Temperatura de Combinación (°C)	120	120	120
Temperatura de MDI (°C)	120	120	120
Tiempo de Reacción (Minutos)	3	3	3
M <sub>n</sub> del Poliol de Poliéster 1	2156,4	2156,4	2156,4
M <sub>n</sub> del Poliol de Poliéster 2	963,4	963,4	963,4

ES 2 379 435 T3

P <sub>m</sub> de 1,12-Diol	202	202	3202
P <sub>m</sub> de MDI	250,4	250,4	250,4
Proporción Molar CE/Poliol	1,256	1,256	1,256
Estequiometría (%)	95,00	97,00	99,00
T <sub>m</sub> por DSC (°C)	125	125	125
T <sub>g</sub> por DSC (°C)	-27	-13	-12
T <sub>c</sub> por DSC (°C)	34	31	Ninguno
P <sub>m</sub> por GPC	53839	80650	1639961
M <sub>n</sub> por GPC	25960	38361	62741
T <sub>m</sub> Kofler (°C)	97	99	103
Deformación Permanente por Tracción al 200% (%)	33	27	21
<sup>3</sup> Adipato de 1,6 Hexanodiol - Neopentil diol de Inolex como Lexorez® 1400-56			
<sup>4</sup> Adipato de 1,6 Hexanodiol - Neopentil diol de Inolex como Lexorez® X1400-120			

**Tabla 6**

<u>Ejemplo</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>
Poliol de Poliéster (g) <sup>3</sup>	178,00	178,00	178,00
1,12-Dodecanodiol(1,12-Diol) (g)	22,00	22,00	22,00
MDI (g)	47,08	47,07	49,06
Temperatura de Combinación (°C)	120	120	120
Temperatura de MDI (°C)	120	120	120
Tiempo de Reacción (Minutos)	3	3	3
M <sub>n</sub> del Polioli de Poliéster	2000	2000	2000
P <sub>m</sub> de 1,12-Diol	202	202	202
P <sub>m</sub> de MDI	250,4	250,4	250,4
Proporción Molar CE/Poliol	1,224	1,224	1:224
Estequiometría (%)	95,00	97,00	99,00
T <sub>m</sub> por DSC (°C)	121	121	120
T <sub>g</sub> por DSC (°C)	-30	-29	-28
T <sub>c</sub> por DSC (°C)	20	Ninguno	Ninguno
P <sub>m</sub> por GPC	99648	134606	185899
M <sub>n</sub> por GPC	41959	50625	61427
T <sub>m</sub> Kofler (°C)	92	92	95
Deformación Permanente por Tracción al 200% (%)	15	13	11
<sup>3</sup> Adipato de 1,6-Hexanodiol - Neopentil diol de Inolex como Lexorez® 1400-56			

**Tabla 7**

<u>Ejemplo</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>
Poliol de Poliéster (g) <sup>1</sup>	181,79	181,79	181,79
1,12-Dodecanodiol (1,12-Diol) (g)	18,21	18,21	18,21
MDI (g)	38,74	39,15	39,56
Temperatura de Combinación (°C)	120	120	120
Temperatura de MDI (°C)	120	120	120
Tiempo de reacción (Minutos)	3	3	3
M <sub>n</sub> del Poliol de Poliéster	2500	2500	2500
P <sub>m</sub> de 1,12-Diol	202	202	202
P <sub>m</sub> de MDI	250,4	250,4	250,4
Proporción Molar CE/Poliol	1,240	1,240	1,240
Estequiometría (%)	95,00	96,00	97,00
T <sub>m</sub> por DSC (°C)	118	119	118
T <sub>g</sub> por DSC (°C)	-45	-42	-43
T <sub>c</sub> por DSC (°C)	21	17	15
P <sub>m</sub> por GPC	112522	145889	210393
M <sub>n</sub> por GPC	51097	62785	80152
T <sub>m</sub> Kofler (°C)	95	98	102
Deformación Permanente por Tracción al 200% (%)	13	11	10
Adipato de 1 1,6-Hexanodiol-1,4-Butanodiol			

**Tabla 8** (no de acuerdo con la invención)

5

<u>Ejemplo</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>
Poliol de Poliéster (g) <sup>b</sup>	168,00	168,00	168,00
1,12-Dodecanodiol (1,12-Diol) (g)	32,00	32,00	32,90
MDI (g)	70,23	70,77	71,31
Temperatura de Combinación (°C)	120	120	120
Temperatura de MDI (°C)	120	120	120
Tiempo de Reacción (Minutos)	1	3	3
M <sub>n</sub> del Poliol de Poliéster	1300	1300	1300
P <sub>m</sub> de 1,12-Diol	202	202	202
P <sub>m</sub> de MDI	250,4	250,4	250,4

## ES 2 379 435 T3

<u>Ejemplo</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>
Proporción Molar CE/Poliol	1,226	1,226	1,226
Estequiometría (%)	97,50	99,25	99,00
T <sub>m</sub> por DSC (°C)	126	131	127
T <sub>g</sub> por DSC (°C)	-33	-29	-26
T <sub>c</sub> por DSC (°C)	41	38	36
P <sub>m</sub> por GPC	136017	179452	135693
M <sub>n</sub> por GPC	55102	64235	53741
T <sub>m</sub> Kofler (°C)	101	102	102
Deformación Permanente por Tracción al 200% (%)	25	24	21
<sup>5</sup> Adipato de 1,4-Butanodiol			

Como se ha analizado anteriormente, las composiciones de elastómero de poliuretano termoplástico de la presente invención pueden usarse para formar cualquier artículo adecuado. Los artículos ejemplares incluyen gránulos y películas.

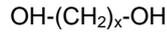
**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de elastómero de poliuretano termoplástico que comprende el producto de reacción de:

(a) un poliol de poliéster sencillo seleccionado entre poliadipatos, poliazelatos, polibutiratos y policarbonatos, en el que el peso molecular promedio en número del poliol de poliéster está en el intervalo de 2.000 a 15.000;

5 (b) al menos un poliisocianato; y

(c) al menos un prolongador de cadena de diol, donde el al menos un prolongador de cadena consiste en uno o más compuestos de acuerdo con la siguiente fórmula:



10 en la que x es igual a 5 o es un número entero en el intervalo de 7 a 30, y en la que al menos un poliisocianato comprende un 95 por ciento en peso de difenilmetano-4,4'-diisocianato.

2. La composición de elastómero de poliuretano termoplástico de la reivindicación 1 en la que x es un número entero en el intervalo de 8 a 25.

3. La composición de elastómero de poliuretano termoplástico de la reivindicación 1 o 2, en la que el peso molecular promedio en número del poliol de poliéster está en el intervalo de 2.000 a 10.000 o 2.500 a 10.000.

15 4. La composición de elastómero de poliuretano termoplástico de la reivindicación 1 o 2, en la que x es un número entero en el intervalo de 8 a 25, de 9 a 20 o de 9 a 12.

5. La composición de elastómero de poliuretano termoplástico de la reivindicación 1 o 2, en la que al menos un poliisocianato comprende al menos un 97 por ciento en peso de difenilmetano-4,4'-diisocianato.

20 6. Una película de poliuretano termoplástico formada a partir de la composición de elastómero de poliuretano termoplástico como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

7. Una película elastomérica de poliuretano termoplástico extruido formada a partir de la composición de elastómero de poliuretano termoplástico como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.