



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 327 736**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/40 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04717400 .8**

96 Fecha de presentación : **04.03.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1599522**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.11.2005**

54 Título: **Poliuretanos termoplásticos.**

30 Prioridad: **04.03.2003 US 451703 P**
24.02.2004 US 785529

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.11.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.11.2009

73 Titular/es: **Lubrizol Advanced Materials, Inc.**
9911 Brecksville Road
Cleveland, Ohio 44141-3247, US

72 Inventor/es: **Meltzer, Donald A. y**
Wiessner, Robert J.

74 Agente: **Ungría López, Javier**

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.

5 **Campo de la invención**

A los poliuretanos termoplásticos se les confieren las combinaciones deseadas de propiedades físicas tales como un recocido lento, una sensibilidad relativamente baja de la viscosidad compleja a cambios en las velocidades de cizalla, una cristalinidad reducida y una buena resistencia hidrolítica cuando se utilizan pequeñas cantidades de un copoliéster y un prolongador de cadena complementario.

Antecedentes de la invención

El documento U.S.-A-6.140.453, cedido a Merquinsa Mercados Químicos, S.L. de Montmeló, España, se refiere a polímeros de poliuretano específicos de la formulación indicada en ese documento.

El documento EP-A-0 953 586, cedido a Merquinsa Mercados Químicos, S.L. de Montmeló, España, se refiere a polímeros de poliuretano específicos de la formulación indicada en ese documento.

El documento U.S.-A-4.245.081, cedido a Bayer Aktiengesellschaft de Leverkusen, Alemania, se refiere a un proceso continuo para la producción de poliuretano termoplásticos haciendo reaccionar A. uno o más polioles sustancialmente lineales que tienen pesos moleculares en el intervalo de 400 a 10.000, B. uno o más diisocianatos orgánicos y C. un prolongador de cadena que contiene un grupo hidroxilo que tiene un peso molecular menor de 250, siendo la proporción de los grupos NCO del componente (B) a los grupos Zerewitinoff-activos en los componentes (A) y (C) entre 0,90 y 1,2, en extrusoras, caracterizado por que el prolongado de cadena (C) usado es una mezcla de al menos dos glicoles diferentes, de los cuales uno está presente en una cantidad del 50 al 99% en peso, basado en la cantidad total del componente (C), y un segundo en una cantidad del 1 al 50% en peso, basado en la cantidad total del componente (C).

El documento U.S.-A-4.371.684, cedido a Bayer Aktiengesellschaft de Leverkusen, Alemania, se refiere a un proceso para extruir o laminar en estado fundido poliuretanos termoplásticos calandrados en los que los poliuretanos usados se sintetizan a partir de pl (a) uno o más poliuretanos en los que los poliuretanos usados se sintetizan a partir de pl (a) uno o más polioles sustancialmente lineales de peso molecular relativamente alto que tienen pesos moleculares en el intervalo de 400 a 10.000 (b) difenil metano y/o diisocianato de hexametileno y (c) una mezcla del 85 al 99% en peso de 1,4-butanodiol y del 1 al 15% en peso de al menos un prolongador complementario seleccionado entre el grupo que consiste en etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dietilen-1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-bis-hidroximetil ciclohexano, hidroquinona-bis-hidroxietil éter, y mezclas de los mismos, siendo la proporción de equivalentes del grupo NCO en el componente (B) a átomos de hidrógeno Zerewitinoff-activos en los componentes (A) y (C) de 0,9:1 a 1,2:1 y siendo la proporción molar del componente (A) a (C) de 1:20 a 5:1.

El documento U.S.-A-6.022.939, cedido a Bayer Aktiengesellschaft de Leverkusen, Alemania se refiere a un elastómero de poliuretano termoplástico que se describe obtenido haciendo reaccionar (A) diisocianatos, (B) compuestos de polihidroxi y/o poliaminas, con (C) como prolongadores de cadena mezclas 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 por que la proporción molar de C1 a C2 = 60 a 40 a 95 a 5 y porque la proporción de equivalentes de grupos NCO a la suma de grupos reactivos con NCO es de 0,9 a 1,20.

Sumario de la invención

Los poliuretanos termoplásticos se preparan utilizando una mezcla de polioles de poliéster y poliéter, poliisocianatos que son predominantemente diisocianatos y prolongadores de cadena primarios y prolongadores de cadena complementarios. Se utilizan pequeñas cantidades del polirol de poliéter para mejorar la resistencia hidrolítica y mejorar las características reológicas y se utilizan pequeñas cantidades de un prolongador de cadena complementario asimétrico o de una longitud diferente para reducir la cristalinidad, reducir la sensibilidad a recocido, mejorar las características reológicas y la resistencia hidrolítica. Un aspecto importante de la presente invención es utilizar proporciones específicas del copolirol de poliéter al polirol de poliéster, proporciones molares específicas del prolongador de cadena complementario al prolongador de cadena primario y proporciones específicas del prolongador de cadena complementario al copolirol para conseguir propiedades adecuadas.

60 **Descripción detallada de la invención**

Los poliuretanos termoplásticos de la presente invención generalmente se preparan combinando y haciendo reaccionar a) al menos un componente de polirol de poliéster que tiene al menos uno y deseablemente dos grupos hidroxilo terminales, b) al menos un componente de poliisocianato que preferiblemente es un diisocianato y c) al menos un prolongador de cadena primario o simétrico, opcionalmente, aunque preferiblemente con un catalizador. Un aspecto importante de la presente invención es utilizar un intervalo específico de copolirol de poliéter con el polirol de poliéster así como utilizar un intervalo específico de un prolongador de cadena complementario con el prolongador de cadena simétrico. El poliuretano termoplástico se prepara preferiblemente en una extrusora de doble tornillo.

En particular, la presente invención se refiere a la composición de poliuretano termoplástico de la reivindicación 1 y a un proceso de la reivindicación 44 para producir dicha composición de poliuretano termoplástico. Las realizaciones preferidas de la invención son evidentes a partir de las reivindicaciones dependientes.

5 Polioles

Los poliuretanos termoplásticos de la presente invención comprenden polioles de poliéster terminados hidroxilo. Estos poliésteres son generalmente lineales y tienen pesos moleculares promedio en número, Mn, típicamente en el intervalo de 500 a 5.000, deseablemente de 600 a 4.000 y preferiblemente de 700 a 2.500. El peso molecular promedio en número puede determinarse, por ejemplo, ensayando el número de grupos funcionales terminales para un peso dado de polímero. Los poliésteres terminados en hidroxilo adecuados generalmente tienen un número de ácido de 1,3 o menor y típicamente de 0,8 o menor. El número de ácido se refiere el número de miligramos de hidróxido potásico necesarios para neutralizar un gramo del poliéster terminado en hidroxilo.

Como se sabe en la técnica y por la bibliografía, los polímeros de poliéster terminados en hidroxilo pueden producirse mediante 1) una reacción de esterificación de uno o más ácidos dicarboxílicos o anhídridos usando uno o más glicoles o, 2) una reacción de esterificación de uno o más ésteres de ácidos dicarboxílicos con uno o más glicoles. Una proporción molar en exceso de glicol a ácido o anhídrido se utiliza para conseguir un predominio de grupos hidroxilo terminales.

Los ácidos dicarboxílicos adecuados para preparar un intermedio de poliéster terminado en hidroxilo puede ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o combinaciones de los mismos. Puede usarse un solo ácido dicarboxílico o una combinación de ácidos dicarboxílicos. Típicamente, los ácidos dicarboxílicos tienen un total de 4 a 15 átomos de carbono. Los ejemplos de ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen ácidos succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, dodecanodioico, isoftálico, tereftálico y ciclohexano dicarboxílico y similares. Pueden usarse también los anhídridos de los ácidos dicarboxílicos anteriores tales como anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico y similares. Los ácidos preferidos incluyen ácido adípico, subérico, sebácico y azelaico.

Si se utiliza la ruta de transesterificación para la formación del poliéster terminado en hidroxilo, pueden usarse los ésteres de los ácidos dicarboxílicos descritos anteriormente. Estos ésteres incluyen típicamente un grupo alquilo, que normalmente tiene de 1 a 6 átomos de carbono, en lugar del hidrógeno ácido de las funcionalidades ácidas correspondientes.

Los glicoles que se hacen reaccionar para formar el intermedio de poliéster terminado en hidroxilo pueden ser alifáticos, aromáticos o combinaciones de los mismos. Los glicoles típicamente tienen un total de 2 a 12 átomos de carbono. Los glicoles adecuados incluyen, por ejemplo, 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 similares. Los glicoles preferidos incluyen 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol.

Los intermedios de poliéster terminados en hidroxilo o polioles de la presente invención están disponibles en el mercado en Crompton Corp como Fomrez®, Inolex como Lexorez®, o en Polyurethane Specialties como Millester®.

Para mejorar las propiedades tales como resistencia hidrolítica y características reológicas tales como sensibilidad reducida de la viscosidad compleja a la frecuencia angular o velocidad de cizalla, un aspecto importante de la presente invención es utilizar un copoliol de al menos de un poliéter en pequeñas cantidades tal como de 1 a 50, deseablemente de 2 a 25 y preferiblemente de 5 a 20 partes en peso por 100 partes en peso de la cantidad total de polioliol, es decir, la cantidad de uno o más polioles de poliéter y la de uno o más polioles de poliéster.

Para conseguir las propiedades deseadas para el poliuretano termoplástico, sólo se utilizan tipos específicos de copolioles, es decir, polioles de poliéter terminados en hidroxilo. Los intermedios de poliéter o polioles derivan de un diol o polioliol que tiene de 2 a 15 átomos de carbono y preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono. Los intermedios de poliéter terminados en hidroxilo pueden formarse a partir de la reacción de un alquil diol o glicol con un éter, tal como un óxido de alquilenol que tiene de 2 a 6 átomos de carbono.

El intermedio de poliéter puede ser un homopolímero o un copolímero. Por ejemplo, un polioliol copolimérico de poliéter terminado en hidroxilo puede producirse haciendo reaccionar en primer lugar propilenglicol con óxido de propileno seguido de una reacción posterior con óxido de etileno. Los ejemplos de polioles de poliéter adecuados incluyen, aunque sin limitación, poli(óxido de etileno) que puede formarse haciendo reaccionar óxido de etileno con etilenglicol; poli(óxido de propileno), que puede formarse haciendo reaccionar óxido de propileno con etilenglicol; poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno), que puede formarse haciendo reaccionar óxido de propileno y óxido de etileno con etilenglicol; y poli(tetrametilen éter glicol) derivado de tetrahidrofurano.

Los copolioles de poliéter de la presente invención tienen pesos moleculares medios en número generalmente de 100 a 10.000, deseablemente de 250 a 5.000 y preferiblemente de 500 a 4.000, determinados mediante el ensayo del número de grupos funcionales terminales para un peso dado de polímero. Pueden utilizarse mezclas de diversos polioles en la presente invención. Los polioles de poliéter adecuados están disponibles en el mercado en Bayer Corporation como Arcol®, Acclaim® o Multanol®; Dupont como Terathane®; Arch como Poly G®; y The BASF Corporation como PolyTHF®. Los polioles de poliéter preferidos incluyen poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno) y poli(óxido de etileno-co-óxido de polipropileno), prefiriéndose especialmente poli(tetrametilen éter glicol) (PTMEG).

Poliisocianato

Los poliisocianatos de la presente invención generalmente tienen la fórmula $R(NCO)_n$, donde n normalmente es un entero de 2 a 4, prefiriéndose 2, R puede ser un aromático, cicloalifático, alifático o combinaciones de los mismos que tienen de 2 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de poliisocianatos incluyen, aunque sin limitación, difenil-

Prolongadores de cadena

Los prolongadores de cadena principales o mayoritarios de la presente invención son deseablemente simétricos, es decir, poseen 2 y preferiblemente 3 elementos de simetría, incluyendo por ejemplo reflexión de rotación y ejes de inversión de rotación, tal como alcanodiolos de cadena lineal no ramificados ni sustituidos sin heteroátomos distintos que los de los grupos funcionales con hidrógenos zerewitinoff, por ejemplo, oxígenos en los grupos hidroxilo, ciertos dioles cicloalifáticos o ciertos dioles alquilarílicos. Los ejemplos incluyen 1,6-hexanodiol, 1,3-propanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM), hidroquinona di(β -hidroxietil) éter (HQEE) y 1,4-bencenodimetilol, prefiriéndose 1,4-butanodiol (1,4-BDO).

Para obtener propiedades mejoradas tales como una mejor resistencia hidrolítica y una tendencia reducida a recocido, es deseable usar pequeñas cantidades de un prolongador de cadena complementario, que deseablemente es asimétrico, tiene una longitud de cadena diferente o no es lineal, para reducir la cristalinidad del poliuretano termoplástico. Los prolongadores de cadena acíclicos que contienen uno o más heteroátomos distintos que los de los grupos funcionales con hidrógenos zerewitinoff, por ejemplo, oxígenos en los grupos hidroxilo, también se usan deseable como prolongadores de cadena complementarios. Los prolongadores de cadena complementarios, por lo tanto, incluyen 1,3-butanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, di(β -hidroxietil) resorcinol y 1,2-propilenglicol prefiriéndose 1,3-butanodiol (1,3-BDO) y dipropilenglicol (DPG). La cantidad total del uno o más prolongadores de cadena complementarios generalmente es de 1 a 50, deseablemente de 2 a 25 y preferiblemente de 5 a 10 moles por cada 100 moles del prolongador de cadena primario tal como 1,4-butanodiol.

Proporción molar de componentes

La proporción molar total global del uno o más diisocianatos a todos los diversos compuestos terminados en dihidroxilo, es decir, el uno o más polioles de poliéter, el uno o más copolios de poliéter, el prolongador de cadena primario y el uno o más prolongadores de cadena complementarios es de 0,95 a 1,05 y deseablemente de 0,98 a 1,03. La proporción molar de los prolongadores de cadena, es decir, el prolongador de cadena primario y el uno o más prolongadores de cadena complementarios, los polioles, es decir, el uno o más polioles de poliéster y el uno o más polioles de poliéter es generalmente de 0,4 a 10, deseablemente de 0,6 a 5 y preferiblemente de 0,7 a 3. La proporción molar del prolongador de cadena complementario al % en peso del copoliol de poliéter es generalmente de 0,1 al 10, preferiblemente del 0,15 al 3, y preferiblemente del 0,2 al 2. Esta proporción molar del prolongador de cadena complementario al porcentaje en peso del poliol de poliéter es importante en lo que respecta a que confiere una menor cristalinidad.

Catalizadores

Generalmente puede usarse cualquier catalizador de poliuretano termoplástico convencional conocido en la bibliografía y en la técnica para preparar el poliuretano termoplástico de la presente invención. Dicho catalizador incluye sales de ácidos orgánicos e inorgánicos de derivados organometálicos de bismuto, estaño, hierro, antimonio, cobalto, torio, aluminio, cinc, níquel, cerio, molibdeno, vanadio, cobre, manganeso y zirconio así como fosfinas y aminas orgánicas terciarias. Los catalizadores de organoestaño representativos tienen de 6 a 20 átomos de carbono e incluyen octoato estannoso, dioctoato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, y similares. Los catalizadores de amina orgánica terciaria representativos incluyen trietilamina, trietilendiamina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetraetiletilendiamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametilguanidina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N-dietiletanolamina, y similares. Los catalizadores de amina de polialcohol representativos incluyen trietanolamina, dietanolamina o bis(2-hidroxietil)amino-2-propanol y similares.

La cantidad de catalizador empleado generalmente es menor de 1000 y deseablemente menor de 400 partes en peso por partes en millón en peso del peso total del poliisocianato o poliisocianatos, los componentes del poliol y los prolongadores de cadena. Las mezclas de los catalizadores indicados anteriormente pueden utilizarse igualmente. Es deseable usar cantidades mínimas del catalizador para minimizar las reacciones secundarias. Los catalizadores preferidos incluyen octoato estannoso, dioctoato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño y octoato de bismuto.

Aditivos

Además de los componentes identificados anteriormente, las composiciones de poliuretano de la presente invención pueden contener también diversos aditivos, cargas, pigmentos o colorantes y similares, utilizados en cantidades convencionales que se conocen bien en la técnica y la bibliografía. Generalmente se utilizan aditivos que confieren las propiedades deseadas a los poliuretanos termoplásticos tales como diversos anti-oxidantes, diversos inhibidores de luz

ultravioleta, ceras tales como ceras de amida y ceras de éster, agentes espesantes y similares. Las cargas, cuando se utilizan, son generalmente cargas minerales, es decir, inorgánicas, e incluyen mica molida, talco, arcilla de caolinita, carbonato cálcico, sulfato cálcico, sílice coloidal, sílice pirógena, wolastonita, microesferas de vidrio huecas, vidrio, fibras de carbono y grafito diversos óxidos metálicos tales como cinc, titanio y zirconio y similares, cuarzo molido, diversos silicatos metálicos, polvos metálicos tales como plomo, aluminio, bronce y similares.

Si se desea que la composición de poliuretano termoplástico de la presente invención tenga un color o matiz, puede utilizarse cualquier pigmento o colorante convencional en cantidades convencionales. Por lo tanto, puede utilizarse cualquier pigmento conocido en la técnica y la bibliografía tal como, por ejemplo, dióxido de titanio, óxido de hierro, negro de humo, y similares, así como diversos colorantes con tal de que no interfieran con las diversas reacciones del uretano.

Los poliuretanos de la presente invención tienen una dureza Shore A medida de acuerdo con ASTM D-2240, generalmente de 98A o menor, deseablemente de 70A a 98A y preferiblemente de 80A a 98A.

Procedimientos de reacción

Los poliuretanos termoplásticos de la presente invención pueden prepararse por diversos métodos conocidos en la técnica y la bibliografía. Por ejemplo, puede utilizarse un proceso en dos etapas en el que el poliol de poliéster y el copoliol de poliéster se hacen reaccionar con al menos un diisocianato para formar un prepolímero cuya cadena se prolonga posteriormente con los prolongadores de cadena indicados anteriormente. Un proceso preferido es un procedimiento en una etapa en el que generalmente todos los reactantes se ponen juntos y sustancialmente se hacen reaccionar simultáneamente. Un procedimiento muy preferido es un proceso de polimerización en estado fundido aleatorio en el que el poliol de poliéster, el copoliol de poliéster, el prolongador de cadena lineal y el prolongador de cadena de longitud diferente así como el catalizador se ponen juntos y se mezclan a una temperatura de 60°C a 100°C. La mezcla después se calienta a una temperatura de 110°C a 200°C y preferiblemente de 120°C a 180°C. El diisocianato tal como MDI se calienta a temperaturas en el mismo intervalo que la mezcla, por ejemplo a 120°C y después se combina con la mezcla. Los reactantes se mezclan minuciosamente durante el periodo de reacción, que es generalmente de 2 a 3 minutos. La reacción es exotérmica y, de esta manera, presenta un aumento de temperatura generalmente mayor de 70°C. Un recipiente de reacción adecuado es una extrusora de doble tornillo. Tras completarse la reacción, los polímeros se descargan en un recipiente frío y se permite que se enfríen a temperatura ambiente. Después se realizaron diversos ensayos físicos del poliuretano termoplástico.

Los poliuretanos termoplásticos de la presente invención pueden tener un peso molecular medio en peso (Pm) de 10.000 a 1.000.000, deseablemente de 30.000 a 250.000 y preferiblemente de 60.000 a 120.000, medido por cromatografía de permeación en gel contra un patrón de poliestireno.

Los poliuretanos termoplásticos de la presente invención comparados con poliuretanos no termoplásticos basados en poliéster sencillo, donde el bloque de poliuretano se prepara a partir de un prolongador de cadena único primario o simétrico, generalmente tiene una cristalinidad reducida, una tendencia reducida al recocido, una resistencia o estabilidad hidrolítica mejorada y una menor sensibilidad a cizalla.

Por consiguiente, los poliuretanos pueden usarse para recubrir tejidos u otros sustratos tales como laminados adhesivos o recubrimientos. Los tejidos adecuados pueden estar tejidos o no tejidos tales como fibras de poliéster, fibras de poliolefina, fibras de nylon y similares. Las aplicaciones industriales incluyen películas, láminas o tejidos recubiertos, como para cintas transportadoras, bolsas de almacenamiento plegables (por ejemplo, para combustible, agua, zumos de frutas, aceites alimentarios, aceites para calefacción, etc.), productos inflables (por ejemplo, toboganes y plataformas de escape, dispositivos de flotación, colchones de aire, chalecos salvavidas, balsas para rápidos o salva-vidas, auge petrolero, petro-sellos, dispositivos elevadores eléctricos, globos meteorológicos) o membranas de prensado de uvas y similares. En la industria del vestir, los usos incluyen etiquetas y pegatinas usadas en lavandería y uniformes profesionales así como en ropas/atuendos protectores, cubiertas protectoras, impermeables, recubrimientos de sellado para etiquetas, paños quirúrgicos, atuendos protectores, cuero sintético, tiendas de campaña, tapizados, trajes de baño o de submarinismo y similares. Otros usos incluyen revestimientos para reparación de tuberías, cubiertas de espacios de cargas y similares.

Los poliuretanos pueden usarse también para fabricar películas y láminas de TPU no soportadas por extrusión o calandrado. Las aplicaciones para dichas películas y láminas incluyen colchones de aire, cortinas de ducha, láminas de aireación para plantas de purificación de agua, adhesivos, cubiertas de equipos, ropa protectora, delantales, bolsas para restos humanos, revestimientos de tanques, revestimientos de tuberías y similares.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar pero no para limitar la presente invención.

Las cantidades de prolongador de cadena complementario y copoliol (PTMEG con Mn = 1000) mostradas en la Tabla 1 se añadieron a 25 g de 1,4-BDO y se mezclaron con una cantidad de poli(butilen adipato) (PBAD) de manera que el peso total de dicha mezcla era de 200 g. La mezcla se fundió a 60°C y se agitó minuciosamente. La mezcla se agitó y se calentó a 120°C. Se añadió MDI caliente (60°C) en una cantidad consistente con la estequiometría indicada en la tabla. La mezcla se agitó durante 3 minutos y después se vertió en un recipiente frío recubierto con teflón. El material se envejeció entonces durante 2 horas a 105°C. La invención se representa mediante los Ejemplos 2, 3, 5, 9, 10, 12-14 y 16 mientras que los Ejemplos 1, 4, 6-8, 11 y 15 son ejemplos comparativos o controles.

Las recetas anteriores se ensayaron con respecto a las siguientes propiedades físicas y reométricas mostradas en la Tabla 2.

TABLA 1

Formulaciones en las que se basan la invención y los ejemplos comparativos												
	Ejemplo	PBA _d	1,4-BDO (g)	1,3-BDO (g)	DPG (g)	PTMEG (g)	Prolong. de cadena complem. (% en moles)	Copolíol (% en peso)	% en moles de prolong. de cadena complem. a % en peso de copolíol (PEt)	Índice de fusión (dg/min)	Estequiometría MDI (%)	P _m
Control	1	172,5	25	2,5	0	0	10	0	-	48	97,8	81500
Invención	2	155,25	25	2,5	0	17,25	10	10	1,0	50	98,8	78000
Invención	3	138	25	2,5	0	34,5	10	20	0,5	38	98,8	94000
Control	4	173,75	25	1,25	0	0	5	0	-	54	97,8	74800
Invención	5	156,37	25	1,25	0	17,38	5	10	0,5	33	97,7	102000
Control	6	157,5	25	0	0	17,5	0	10	0	44	98,4	82200
Control	7	140	25	0	0	35	0	20	0	50	98,3	84300
Control	8	171,28	25	0	3,72	0	10	0	-	45	98,8	81200
Invención	9	154,15	25	0	3,72	17,13	10	10	1,0	70	98,3	69500
Invención	10	137,02	25	0	3,72	34,26	10	20	0,5	64	98,3	75800
Control	11	173,14	25	0	1,86	0	5	0	-	48	97,8	75800
Invención	12	155,83	25	0	1,86	17,31	5	10	0,50	24	99,4	100000
Invención	13	150,4	25	2,1	0	22,5	8,4	13	0,65	34	98,4	101000
Invención	14	139	25	1,25	0	34,75	5	20	0,25	39	98,3	87000
Control	15	175	25	0	0	0	0	0	-	40	98,3	150000
Invención	16	150,4	25	2,1	0	22,5	8,4	13	0,65	45	98,1	79000

TABLA 2											
Propiedades físicas y características reológicas de la invención y los ejemplos ilustrativos											
	Ejemplo	T _c (°C)	T _{cn}	Tg (°C)	Propiedad de tracción original	Propiedad de tracción envejecida ^a		v _r (T _m +15)	v _{rt} ((T _m +15) / (T _m +35))	v _r (T _m +35)	v _t
					TS (psi)	TE	TS _N	TE _N			
Control	1	76	0,90	-14	4996	527	0,26	0,38	15	7,3	1,2
Invención	2	67	0,80	-9	5454	547	0,37	0,73	4	2,4	1,8
Invención	3	67	0,80	-9	5610	545	0,55	0,92	6	3,2	1,4
Control	4	78	0,93	-17	4616	559	0,27	0,29	12	4,1	4,5
Invención	5	67	0,80	-10	5539	587	0,46	0,89	4	2,2	2,9
Control	6	76	0,90	-17	5561	590	0,27	0,58	6	3,0	4,9
Control	7	75	0,89	-20	5522	604	0,39	0,79	5	2,2	4,7
Control	8	84	1,00	-12	5548	516	0,50	1,03	6	3,4	2,4
Invención	9	75	0,89	-14	4487	554	0,39	0,76	4	2,2	2,1
Invención	10	74	0,88	-12	5117	584	0,49	0,86	5	2,3	3,3
Control	11	77	0,92	-15	5269	565	0,23	0,39	6	2,2	4,4
Invención	12	74	0,88	-11	5674	534	0,36	0,86	6	3,6	3,1
Invención	13	76	0,90	-16	-	-	-	-	6	3,5	1,5
Invención	14	73	0,87	-12	-	-	-	-	5	3,1	2,2
Control	15	84	1,00	-15	-	-	-	-	7	3,3	4,8
Invención	16	79	0,94	-15	-	-	-	-	5	2,4	3,1
a) envejecido durante 4 semanas a 75°C y una humedad relativa del 95%											
Un guión "-" significa que no se obtuvieron datos											

ES 2 327 736 T3

Las propiedades de tracción, especialmente resistencia a tracción, TS, y alargamiento final, TE, se midieron de acuerdo con ASTM D-412/D-638.

La cristalinidad reducida se determina a partir del cambio en la temperatura de cristalización indicada en la Tabla 2 como T_C medida por DSC cuando la muestra se calienta a 250°C y después se enfría a 10°C/min comparado con un control que contiene un contenido de prolongador de cadena primario similar y, opcionalmente, uno o más polioles de poliéster, es decir, un poliuretano termoplástico normal o convencional que no contiene ningún poliol de poliéter o prolongador de cadena complementario, es decir, el Ejemplo 15. La cristalinidad reducida se define por lo tanto como la T_C normalizada a la de dicho TPU convencional, T_{CN} . De acuerdo con la invención los valores de T_{CN} deben ser generalmente de 0,95 o menores, deseablemente 0,90 o menores y preferiblemente 0,85 o menores.

La estabilidad hidrolítica se demuestra comparando la resistencia a tracción presentada por las muestras después del envejecimiento durante 4 semanas a 75°C y una humedad relativa del 95% respecto a la que presentaban antes del envejecimiento o resistencia a tracción normalizada, TS_N . De acuerdo con la invención los valores de este parámetro deben ser mayores de 0,3 y preferiblemente mayores de 0,35.

El índice de fusión (MI) se midió a 190°C y 8,7 kg, Pm se midió disolviendo las muestras en THF e inyectando la solución en un aparato GPC, usando poliestireno de Pm conocido como patrón.

Las mediciones reológicas se realizaron en un Sistema Espectrométrico Dinámico Universal Physica UDS 200 usando un huso MP306 (25 mm, 0°) HT. El huso y la placa se calentaron a 190°C. La muestra pre-secada (1,6 g) se pone en el intervalo medio de la placa calentada y la distancia entre la parte superior de la placa y la inferior del huso se ajusta a 3 mm y se deja en esta posición durante 1 minuto. La distancia entre el huso y la placa se reajusta entonces a 2 mm y de nuevo se mantiene en esta posición durante 1 minuto.

Después se reduce el hueco entre la parte superior de la placa inferior y la parte inferior del huso es de 1 mm, que se usa como el hueco de medida.

Antes de comenzar las mediciones, el sistema se deja en este hueco y a esta temperatura durante 1 minuto, asegurando que el hueco se llena con la muestra. El producto superfluo se retira de la placa inferior teniendo cuidado de que la superficie externa del cono no se cubra con la muestra. Se realizan mediciones dependientes del tiempo, la temperatura y la frecuencia de acuerdo con los perfiles resumidos en las Tablas 3 y 4.

Las temperaturas para las mediciones reológicas se seleccionaron por comparación con la temperatura de fusión, T_m , de un TPU convencional o de composición similar pero sin el prolongador de cadena complementario ni el copol. Para los ejemplos dados y basados en el Ejemplo 15, $T_m = 155^\circ\text{C}$.

La sensibilidad reducida a cizalla se determina controlando la dependencia de frecuencia de la viscosidad (V_f) calculada dividiendo la proporción de viscosidad compleja a 6 s^{-1} respecto a la observada a 600 s^{-1} medida a una temperatura igual a 15°C por encima de T_m del TPU convencional, 170°C, $V_f(T_m+15)$ y 35°C por encima de la T_m , 190°C, $V_f(T_m+35)$. Los valores de $V_f(T_m+15)$ adecuados son 10 o menor y preferiblemente 6 o menor, mientras que los valores de $V_f(T_m+35)$ son deseablemente 5 o menor y preferiblemente 4 o menor.

La sensibilidad de la viscosidad compleja a la temperatura se determina tomando la proporción de las medidas de viscosidad compleja a 170°C y 6 s^{-1} respecto a la medida a 190°C y 600 s^{-1} , es decir $V_{fT}((T_m+15)/(T_m+35))$. De acuerdo con la invención los valores de este parámetro deben ser deseablemente 10 o menor y preferiblemente 9 o menor.

El recocido reducido se determina mediante la proporción de viscosidad dependiendo del tiempo, final/inicial, (V_t) cuando la muestra se dejó a T_m+15 , 170°C, durante 30 minutos. De acuerdo con la invención, los valores de este parámetro deben ser 4,0 o menores y preferiblemente 3,5 o menores.

De conformidad con la presente invención, deben satisfacerse generalmente una mayoría, deseablemente al menos 5 y preferiblemente los 6 criterios numéricos anteriores.

ES 2 327 736 T3

TABLA 3

Medición de barrido de frecuencia y temperatura		
Intervalo	Ajuste del programa	Descripción
1	Temperatura: constante 190°C Duración del intervalo: 1 minuto	Templado de la muestra.
2	Temperatura: constante 190°C Amplitud: constante 5% Frecuencia: rampa log 100 - 1 Hz (perfil inverso) Número de datos puntuales: 40	Medición de barrido de frecuencia de la muestra a 190°C.
3	Temperatura: rampa lineal 190°C-180°C Velocidad de refrigeración: 10°C/min Duración del intervalo: 1 min	Refrigeración.
4	Temperatura: constante 180°C Duración del intervalo: 1 minuto	Templado de la muestra.
5	Temperatura: constante 180°C Amplitud: constante 5% Frecuencia: rampa log 100 - 1 Hz (perfil inverso) Número de datos puntuales: 40	Medición de barrido de frecuencia de la muestra a 180°C.
6	Temperatura: rampa lineal 180°C-170°C Velocidad de refrigeración: 10°C/min Duración del intervalo: 1 min	Refrigeración
7	Temperatura: constante 170°C Duración del intervalo: 1 minuto	Templado de la muestra.
8	Temperatura: constante 170°C Amplitud: constante 5% Frecuencia: rampa log 100 - 1 Hz (perfil inverso) Número de datos puntuales: 40	Medición de barrido de frecuencia de la muestra a 170°C.
9	Temperatura: rampa lineal 170°C - 190°C Velocidad de calentamiento: 10°C/min Duración del intervalo: 2 min	Cambio de medición de barrido de frecuencia a barrido de temperatura.

ES 2 327 736 T3

10	Temperatura: constante 190°C Duración del intervalo: 1 minuto	Templado de la muestra.
11	Temperatura: rampa lineal 190°C - 140°C Velocidad de refrigeración: 10°C/min Duración del intervalo: 5 minutos Amplitud: constante 5% Frecuencia: constante 50 Hz Número de datos puntuales: 40	Medición de barrido de temperatura.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de poliuretano termoplástico, que comprende:

un producto de reacción de un poliol de poliéster que tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 5.000; de 1 a 50 partes en peso de un copoliol de poliéster que comprende poli(tetrametilen éter glicol), poli(óxido de propileno), poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno), óxido de polietileno o combinaciones de los mismos por 100 partes en peso de la cantidad total de dicho poliol; un poliisocianato que tiene una fórmula $R(NCO)_n$ donde n es un entero de 2 a 4 y R es un aromático, cicloalifático, alifático o combinaciones de los mismos que tiene de 2 a 20 átomos de carbono; un prolongador de cadena simétrico; de 1 a 50 moles de un prolongador de cadena complementario que es asimétrico o de una longitud de cadena diferente o no es lineal o contiene un prolongador de cadena complementario heteroatómico por 100 moles de dicho prolongador de cadena simétrico; siendo la proporción molar de dicho prolongador de cadena complementario al porcentaje en peso de dicho poliol de poliéster de 0,1 a 10.

2. Una composición de poliuretano termoplástico de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho prolongador de cadena complementario comprende 1,3-butanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, di(β -hidroxietil) resorcinol o 1,2-propilenglicol o combinaciones de los mismos; y en la que dicho producto de reacción tiene un valor de recocido reducido, V_f de 4,0 o menor y una sensibilidad de la viscosidad compleja a la temperatura $V_f(T_m+15)/(T_m+35)$ de 9 o menor.

3. Una composición de poliuretano termoplástico de acuerdo con la reivindicación 2, en la que dicho prolongador de cadena simétrico comprende 1,6-hexanodiol, 1,3-propanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM), hidroquinona di(p-hidroxietil) éter (HQEE) o 1,4-bencenodimetilol o combinaciones de los mismos;

en la que dicho producto de reacción tiene una sensibilidad a cizalla V_f a $T_m+15^\circ\text{C}$ de 10 o menor o una V_f a $T_m+35^\circ\text{C}$ de 5 o menor; en la que la cantidad de dicho copoliol de poliéster es de 2 a 25 partes en peso por 100 partes en peso de dicho poliol de poliéster y en el que dicha proporción molar de dicho prolongador de cadena complementario al porcentaje en peso de dicho poliol de poliéster es de 0,15 a 3.

4. Una composición de poliuretano termoplástico de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el peso molecular promedio en número de dicho copoliol de poliéster es de 600 a 4.000; y

en la que el peso molecular promedio en número de dicho poliol de poliéster es de 250 a 5.000 y en el que dicho producto de reacción tiene una estabilidad hidrolítica, TS_N de 0,3 o mayor.

5. Una composición de poliuretano termoplástico de la reivindicación 4 en la que dicho poliol de poliéster se selecciona entre el grupo que consiste en poli(tetrametilen éter glicol), poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) y mezclas de los mismos.

6. Una composición de poliuretano termoplástico de la reivindicación 5 en la que dicho prolongador de cadena complementario es neopentilglicol, dipropilenglicol, 1,3-butanodiol o mezclas de los mismos.

7. Una composición de poliuretano termoplástico de acuerdo con la reivindicación 6, en la que dicho valor de recocido reducido V_f es 3,5 o menor, en la que dicho V_f a $T_m+15^\circ\text{C}$ es 6 o menor y dicho V_f a $T_m+35^\circ\text{C}$ es 4 o menor, en la que dicho poliol de poliéster es poli(tetrametilen éter glicol), en la que dicho diisocianato es MDI o H_{12} MDI o combinaciones de los mismos, en la que dicho prolongador de cadena simétrico es 1,4-butanodiol; y en la que la proporción molar de dicho prolongador de cadena complementario al porcentaje en peso de dicho poliol de poliéster es de 0,1 a 10; y en la que dicho prolongador de cadena complementario es 1,3-butanodiol, neopentilglicol o dipropilenglicol.

8. Una composición de poliuretano termoplástico de la reivindicación 7 en la que la proporción molar de dicho prolongador de cadena complementario al porcentaje en peso de dicho poliol de poliéster es de 0,15 a 3, preferiblemente de 0,2 a 2.

9. Una composición de poliuretano termoplástico de acuerdo con la reivindicación 7, en la que dicho poliol de poliéster procede de ácido adípico, ácido subérico, ácido sebácico o ácido azelaico o combinaciones de los mismos con 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol o combinaciones de los mismos.

10. La composición de poliuretano termoplástico de la reivindicación 1 en la que dicho prolongador de cadena complementario se usa a un nivel de 5 a 10 moles por 100 moles de dicho prolongador de cadena simétrico.

11. La composición de poliuretano termoplástico de la reivindicación 10, en la que dicho copoliol de poliéster se usa a un nivel de 5 a 20 partes en peso por 100 partes en peso de la cantidad total de dicho poliol.

12. Un artículo que comprende la composición de poliuretano termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en el que dicho artículo se selecciona entre una lámina, una película, una cinta transportadora, un artículo inflable,

ES 2 327 736 T3

una prenda de vestir, una bolsa de almacenamiento o un tejido revestido en el que dicho recubrimiento comprende dicha composición de poliuretano termoplástico.

13. El artículo de la reivindicación 12, en el que dicho tejido revestido comprende nylon, poliéster o poliolefina.

14. Un proceso para producir un polímero de poliuretano termoplástico que comprende hacer reaccionar:

A. un poliol de poliéster que tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 5.000;

B. de 1 a 50 partes en peso de un copoliol de poliéter que comprende poli(tetrametilen éter glicol), poli(óxido de propileno), poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno), óxido de polietileno o combinaciones de los mismos por 100 partes en peso de la cantidad total de dicho poliol;

C. un poliisocianato que tiene la fórmula $R(NCO)_n$ donde n es un entero de 2 a 4 y R es un aromático, cicloalifático, alifático o combinaciones de los mismos que tienen de 2 a 20 átomos de carbono;

D. un prolongador de cadena asimétrico;

E. de 1 a 50 moles de un prolongador de cadena complementario que es asimétrico o de una longitud de cadena diferente o no es lineal o contiene un prolongador de cadena complementario heteroatómico por 100 moles de dicho prolongador de cadena simétrico; y

en el que la proporción molar de dicho prolongador de cadena complementario al porcentaje en peso de dicho poliol de poliéter es de 0,1 a 10.

15. El proceso de la reivindicación 14 que comprende adicionalmente un catalizador de poliuretano termoplástico en una cantidad menor de 1000 partes en peso por partes en millón en peso del peso combinado de dicho poliol de poliéster, copoliol de poliéter, poliisocianato, prolongador de cadena simétrico y dicho prolongador de cadena complementario.

16. El proceso de la reivindicación 15 en el que dicho proceso se realiza en una extrusora de doble tornillo donde los reactantes se ponen juntos y se hacen reaccionar sustancialmente simultáneamente.

17. El proceso de la reivindicación 16 en el que dicho proceso se realiza de 110°C a 200°C.

18. El proceso de la reivindicación 17 en el que el tiempo de reacción es de 2 a 3 minutos.

19. El proceso de la reivindicación 17 en el que dicho prolongador de cadena complementario se usa a un nivel de 5 a 10 moles por 100 moles de dicho prolongador de cadena simétrico.

20. El proceso de la reivindicación 19 en el que dicho copoliol de poliéter se usa a un nivel de 5 a 20 partes en peso por 100 partes en peso de la cantidad total del dicho poliol.

21. El proceso de la reivindicación 14

A. en el que dicho poliol de poliéster procede de un ácido seleccionado entre el grupo que consiste en ácido adipico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido azelaico y combinaciones de los mismos que se hacen reaccionar con un glicol seleccionado entre el grupo que consiste en 1,4-butanodiol, dietilenglicol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol y combinaciones de los mismos;

B. en el que dicho copoliol de poliéter se selecciona entre el grupo que consiste en poli(tetrametilen éter glicol), poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), poli(óxido de propileno-co-óxido de etileno) y mezclas de los mismos;

C. en el que dicho poliisocianato es un diisocianato seleccionado entre el grupo que consiste en MDI, H_{12} MDI y mezclas de los mismos;

D. en el que dicho prolongador de cadena simétrico se selecciona entre el grupo que consiste en 1,6-hexanodiol, 1,3-propanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, hidroquinona di(p-hidroxietil) éter, 1,4-bencenodimetilol y mezclas de los mismos; y

E. en el que dicho prolongador de cadena complementario se selecciona entre el grupo que consiste en 1,3-butanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, di(β -hidroxietil) resorcinol, 1,2-propilenglicol y mezclas de los mismos.