



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0620581-0 A2**

(22) Data de Depósito: 01/12/2006
(43) Data da Publicação: 16/11/2011
(RPI 2132)



(51) *Int.Cl.:*
C08G 18/48
C08G 18/10
D01F 6/70

(54) **Título:** POLIURETANO TERMOPLÁSTICO, ARTIGO MOLDADO E PROCESSO DE PRODUÇÃO DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO

(30) **Prioridade Unionista:** 06/12/2005 US 11/294,850

(73) **Titular(es):** E I Du Pont De Nemours And Company

(72) **Inventor(es):** Hari Babu Sunkara

(74) **Procurador(es):** Cristiane Araújo Rodrigues

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2006046055 de 01/12/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/067436de 14/06/2007

(57) **Resumo:** POLIURETANO TERMOPLÁSTICO, ARTIGO MOLDADO E PROCESSO DE PRODUÇÃO DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO A presente invenção refere-se a um poliuretano termoplástico preparado a partir de reagentes que compreendem: (a) poli-trimetileno éter glicol; (b) diisocianato; (e) extensor de cadeias de diol; e (d) terminal de cadeia de álcool monofuncional ou terminal de cadeia de amina monofuncional; e sua fabricação e uso.

“POLIURETANO TERMOPLÁSTICO, ARTIGO MOLDADO E PROCESSO DE PRODUÇÃO DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO”

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a composições de politrimerileno éter uretano termoplásticas, processos de sua fabricação, artigos moldados que compreendem as composições de politrimerileno éter uretano termoplástico, processos de fabricação dos artigos moldados e uso dos artigos moldados.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Polímeros de poliuretano pertencem à família de elastômeros termoplásticos (TPEs) e são tipicamente copolímeros de bloco que compreendem blocos de segmentos moles e duros. Os segmentos moles são formados principalmente a partir de poliéter ou poliéster poliol e os segmentos duros são formados principalmente a partir de diisocianato e extensores de cadeia (em que as hidroxilas nas extremidades dos poliéter glicóis são considerados como parte do segmento duro). Elastômeros de poliuretano são amplamente utilizados para fabricar fibras de spandex, filmes, espumas, resinas, adesivos e revestimentos para diversos usos finais, que incluem coberturas de pára-choques automotivos, pneus sólidos, rolos industriais, solas de sapatos e botas esportivas, bem como para aplicações biomédicas e outras.

Fibras de spandex são copolímeros de poliuretano-uréia segmentados que consistem de segmentos duros de poliuretano-uréia e segmentos moles de poliéter ou poliéster alternados. Tanto o processo de polimerização para fabricação de polímero quanto o processo de fiação seca para produzir fibras de spandex são conduzidos na presença de solvente, tal como dimetil formamida ou dimetil acetamida. No processo de fiação seca, solução altamente viscosa é colocada através de fieira e, simultaneamente, ar quente é fornecido para evaporar o solvente. O processo de fiação seca é, portanto, um processo caro, complicado e desfavorável para o meio ambiente.

Além disso, a maior parte dos ingredientes utilizados para a fabricação de polímeros de poliuretano comerciais e fibras de spandex é derivada de combustíveis fósseis e não renováveis.

5 A preparação de artigos moldados a partir de poliuretanos utilizando método de processamento de fusão é desejada há muito tempo. Esses processos foram desenvolvidos (vide, por exemplo, *Chemical Fibers International*, Vol. 51, págs. 46-48), mas a indústria deseja melhores propriedades e produtos de recursos renováveis.

10 Poliuretano preparado utilizando politrimetileno éter glicol (PO3G) para formar o segmento mole é descrito em US 6.852.823 e US 6.946.539. PO3G pode ser preparado a partir de 1,3-propanodiol que, por sua vez, pode ser preparado a partir de recursos renováveis, tais como milho e outras safras. Estes poliuretanos podem ser utilizados para elaborar artigos processados por fusão. Os poliuretanos descritos podem ser processados por fusão para
15 fabricar fibras, filmes e outros produtos. Existe ainda um desejo por poliuretanos que possam ser extrudados mais facilmente.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a poliuretano termoplástico preparado a partir de reagentes que compreendem: (a) politrimetileno éter glicol;
20 (b) diisocianato; (c) extensor de cadeias de diol; e (d) terminal de cadeia álcool monofuncional ou terminal de cadeia amina monofuncional. O poliuretano termoplástico pode conter terminal de cadeia álcool monofuncional, terminal de cadeia amina monofuncional ou os dois tipos de terminais de cadeia.

25 Em uma realização preferida, o extensor de cadeia de diol consiste essencialmente de um único diol. Em outra realização preferida, o extensor de cadeia de diol compreende uma mistura de dois ou mais dióis.

Preferencialmente, o terminal de cadeia amina ou álcool monofuncional é álcool monofuncional, preferencialmente selecionado a partir

do grupo que consiste de n-butanol, n-hexanol, n-octanol, n-decanol, n-dodecanol e suas misturas.

Preferencialmente, o terminal de cadeia amina ou álcool monofuncional é amina monofuncional, preferencialmente selecionada a partir do grupo que consiste de etil amina, propilamina, butil amina, octil amina, estearil amina e suas misturas.

Preferencialmente, a razão entre o total de grupos hidroxila e amina contidos no polítrietileno éter glicol, extensores de cadeia de diol e terminais de cadeia álcool ou amina monofuncionais e grupos isocianato no diisocianato é de cerca de 1:0,95 a cerca de 1:1,1, de maior preferência 1:0,98 a 1:1,05.

Em uma realização preferida, o polítrietileno éter glicol é produzido a partir de ingredientes que compreendem 1,3-propanodiol derivado de processo de fermentação utilizando uma fonte biológica renovável.

O extensor de cadeia de diol e o diisocianato formam o segmento duro da composição de poliuretano. O polítrietileno éter glicol forma o segmento mole da composição de poliuretano. Dependendo das aplicações de uso final, as composições de acordo com a presente invenção contêm preferencialmente segmentos duros de cerca de 20 a cerca de 80% e segmento mole de cerca de 80 a cerca de 20%, ambos em peso do peso total do poliuretano. O poliuretano preferido para usos finais em fibra inclui segmentos duros de cerca de 20 a cerca de 40%, com segmento mole de cerca de 80 a cerca de 60%, e o poliuretano preferido para usos finais em filme inclui segmentos duros de cerca de 30 a cerca de 60%, com segmento mole de cerca de 70 a cerca de 40%, todos em peso do poliuretano.

A presente invenção também se refere a um poliuretano termoplástico que compreende: (a) 80 a 20% em peso, em peso do poliuretano termoplástico, de segmento mole que contém unidades de repetição de polítrietileno éter glicol; (b) 20 a 80% em peso, em peso do poliuretano

termoplástico, de segmento duro que compreende unidades de repetição de diisocianato e de extensor de cadeia de diol; e (c) unidades de término de cadeia de terminal de cadeia álcool monofuncional ou terminal de cadeia amina monofuncional. Preferencialmente, a razão entre o total de grupos hidroxila e amina contidos no politrimetileno éter glicol, extensores de cadeia de diol e terminais de cadeia amina ou álcool monofuncional e grupos isocianato no diisocianato é de cerca de 1:0,95 a cerca de 1:1,1. Em uma realização preferida, o poliuretano termoplástico compreende de 80 a 60% em peso de segmento mole e de 20 a 40% em peso de segmento duro. Em outra realização preferida, o poliuretano termoplástico compreende de 70 a 40% em peso de segmento mole e de 30 a 60% em peso de segmento duro.

A presente invenção refere-se ainda a processo de produção de poliuretano termoplástico que compreende: (a) reação de diisocianato e politrimetileno éter glicol, mantendo ao mesmo tempo razão equivalente de NCO:OH de cerca de 1,1:1 a cerca de 10:1 para formar pré-polímero de politrimetileno éter-uretano terminado com diisocianato; e (b) reação do pré-polímero de politrimetileno éter-uretano terminado com diisocianato com extensor de cadeia de diol e terminal de cadeia amina ou álcool monofuncional. Preferencialmente, a razão entre o total de grupos hidroxila e amina contidos no politrimetileno éter glicol, extensores de cadeia de diol e terminais de cadeia amina ou álcool monofuncional e grupos isocianato no diisocianato é de cerca de 1:0,95 a cerca de 1:1,1. Preferencialmente, este processo é realizado em uma extrusora sob temperatura de cerca de 100°C a cerca de 220°C.

Além disso, a presente invenção refere-se a um processo de produção de poliuretano termoplástico que compreende: (a) fornecimento de (i) diisocianato, (ii) politrimetileno éter glicol, (iii) extensor de cadeia de diol e (iv) terminal de cadeia amina ou álcool monofuncional; e (b) reação do diisocianato, politrimetileno éter glicol, extensor de cadeia de diol e terminal de cadeia amina

ou álcool monofuncional. Preferencialmente, a razão entre o total de grupos hidroxila e amina contido no politrimetileno éter glicol, extensores de cadeia de diol e terminais de cadeia amina ou álcool monofuncional e grupos isocianato no diisocianato é de cerca de 1:0,95 a cerca de 1:1,1.

5 Além disso, a presente invenção refere-se a um artigo moldado que compreende o poliuretano termoplástico. Preferencialmente, o artigo moldado é selecionado a partir do grupo que consiste de fibras, filmes, folhas, mangueiras, tubulação, revestimentos de fios e cabos, solas de sapatos, bexigas de *airbags* e dispositivos médicos.

10 Uma realização preferida refere-se a fibra fiada por fusão. Preferencialmente, a fibra é uma fibra monofilamentar ou multifilamentar. Preferencialmente, a fibra é selecionada a partir do grupo que consiste de filamento contínuo ou fibra descontínua. A presente invenção também se refere a material tecido ou costurado que compreende a fibra.

15 Outra realização preferida refere-se a filme que compreende o poliuretano termoplástico. Preferencialmente, a espessura do filme é de cerca de 5 μm a 500 μm .

Os filmes de poliuretano termoplásticos são úteis como materiais permeáveis a vapor d'água, particularmente quando a alta capacidade de
20 respiração a vapor d'água for vital. Desta forma, uma realização preferida adicional é uma membrana permeável a vapor d'água. Elas são úteis para muitos propósitos, tais como para coberturas de feridas, coberturas de queimaduras, cortinas cirúrgicas, suturas cirúrgicas e similares e a presente invenção também se refere aos processos de uso. Preferencialmente, a
25 membrana de poliuretano possui permeabilidade a vapor d'água de pelo menos cerca de 2.500 mil-g/m²/dia, de maior preferência cerca de 2.500 a cerca de 10.000 e, de preferência superior, cerca de 3.000 a cerca de 6.000. A presente invenção refere-se ainda a tecido impermeável a água mas permeável a vapor

d'água que compreende uma série de substratos, que incluem tecidos ou não tecidos sintéticos ou naturais (tais como poliéster, poliamida, algodão, lã etc.). Os filmes de poliuretano podem ser laminados sobre um substrato com adesivos ou diretamente por meio de união.

5 A presente invenção também se refere a um processo de formação de artigo moldado que compreende o fornecimento do poliuretano termoplástico e o processamento por fusão do poliuretano termoplástico para formar um artigo moldado. Os artigos moldados preferidos são descritos acima e incluem fibras. Desta forma, a presente invenção refere-se a um processo de
10 formação de fibra que compreende o fornecimento do poliuretano termoplástico e fiação por fusão do poliuretano termoplástico na forma de fibra. Em uma realização preferida, o poliuretano termoplástico é fiado na forma de fibra a partir da fusão na ausência de solvente.

Em uma realização preferida de fiação por fusão do poliuretano a
15 partir de fiação para formar fibra, o processo compreende adicionalmente as etapas de: (c) deposição da fibra e (d) enrolamento da fibra em bobinas. A presente invenção também se refere a material tecido ou costurado que compreende as fibras preparadas por meio desses métodos.

A presente invenção fornece composições elastoméricas de
20 poliuretano que podem ser derivadas de ingredientes bio-baseados que são favoráveis para o meio ambiente e apropriados para a produção de artigos moldados, tais como fibras elásticas termoplásticas em filmes, processos favoráveis para o meio ambiente livres de solvente. As muitas vantagens da presente invenção são descritas ao longo do presente documento.

25 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Todas as publicações, pedidos de patente, patentes e outras referências mencionadas no presente são integralmente incorporadas como referência. A menos que definido em contrário, todos os termos técnicos e

científicos utilizados no presente possuem o mesmo significado comumente compreendido pelos técnicos comuns no assunto a que pertence a presente invenção. No caso de conflito, o presente relatório descritivo, incluindo as definições, terá prioridade.

5 Exceto quando indicado expressamente, marcas comerciais são exibidas com letras maiúsculas.

Os materiais, métodos e exemplos do presente são apenas ilustrativos e, exceto quando indicado especificamente, não se destinam a ser limitadores. Embora métodos e materiais similares ou equivalentes aos
10 descritos no presente possam ser utilizados na prática ou teste da presente invenção, métodos e materiais apropriados são descritos no presente.

A menos que indicado em contrário, todos os percentuais, partes, razões etc. são em peso.

Quando uma quantidade, concentração ou outro valor ou
15 parâmetro for fornecido na forma de faixa, faixa preferida ou lista de valores preferíveis superiores e valores preferíveis inferiores, deve-se compreender como descrevendo especificamente todas as faixas formadas a partir de qualquer par de qualquer limite de faixa ou valor preferido superior e qualquer
20 limite de faixa ou valor preferido inferior, independentemente de se as faixas são descritas separadamente. Quando uma série de valores numéricos for indicada no presente, a menos que indicado em contrário, a faixa destina-se a incluir os seus extremos e todos os números inteiros e frações nessa faixa. Não se pretende que o escopo da presente invenção seja limitado aos valores
25 específicos indicados ao definir uma faixa.

Quando a expressão “cerca de” for utilizada na descrição de valor ou extremo de faixa, o relatório descritivo deverá ser compreendido como incluindo o valor específico ou limite indicado.

Da forma utilizada no presente, os termos “compreende”, “que

compreende”, “inclui”, “que inclui”, “contém”, “que contém” ou qualquer outra de suas variações destinam-se a cobrir inclusão não exclusiva. Por exemplo, um processo, método, artigo ou aparelho que compreende uma lista de elementos não se limita necessariamente apenas àqueles elementos, mas pode incluir outros elementos não expressamente relacionados ou inerentes a esse processo, método, artigo ou aparelho. Além disso, a menos que indicado expressamente em contrário, “ou” indica ou inclusivo e não ou exclusivo. Condição A ou B é satisfeita, por exemplo, por qualquer dos seguintes: A é verdadeiro (ou presente) e B é falso (ou ausente), A é falso (ou ausente) e B é verdadeiro (ou presente) e ambos, A e B, são verdadeiros (ou presentes).

O uso de “um” ou “uma” é empregado para descrever elementos e componentes da presente invenção. Isso é feito meramente por conveniência e para gerar sentido geral da presente invenção. O presente relatório descritivo deverá ser lido para incluir um ou pelo menos um e o singular também inclui o plural, a menos que seja óbvio que se pretende em contrário.

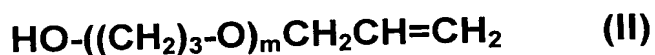
A presente invenção refere-se a poliuretano termoplástico preparado a partir de reagentes que compreendem: (a) politrimetileno éter glicol; (b) diisocianato; (c) extensor de cadeia de diol; e (d) terminal de cadeia de álcool monofuncional ou terminal de cadeia de amina monofuncional. O poliuretano termoplástico pode conter terminal de cadeia de álcool monofuncional, terminal de cadeia amina monofuncional ou os dois tipos de terminal de cadeia.

Nos poliuretanos, segmentos moles formam-se principalmente a partir do politrimetileno éter glicol e segmentos duros formam-se principalmente a partir do poliisocianato e extensores de cadeia (a hidroxila nas extremidades dos politrimetileno éter glicóis é considerada parte integrante do segmento duro).

Os politrimetileno éter glicóis para uso na presente invenção são preparados por meio da policondensação catalisada por ácido de reagente 1,3-

propanodiol, preferencialmente conforme descrito em US 2002/007043A1, US 2005/0020805A1, US 6.720.459, US 7.074.969 e Pedidos de Patente US 11/204.713, depositado em 16 de agosto de 2005, e 11/204.731, depositado em 16 de agosto de 2005. Por "reagente 1,3-propanodiol", indica-se 1,3-propanodiol, seus dímeros e trímeros, bem como suas misturas.

Preferencialmente, os politrimetileno éter glicóis após a purificação essencialmente não contêm grupos terminais ácidos, mas contêm grupos terminais insaturados, predominantemente grupos terminais alila, na faixa de cerca de 0,003 a cerca de 0,03 meq/g. A pequena quantidade de grupos terminais alila nos politrimetileno éter glicóis são úteis para controlar o peso molecular de poliuretano e características de superfície, embora sem restringí-los indevidamente, de forma que possam ser preparados elastômeros idealmente apropriados para fibras e outros usos finais. Desta forma, os politrimetileno éter glicóis podem ser considerados como consistindo essencialmente dos compostos que possuem as fórmulas a seguir:



em que m encontra-se em faixa tal que M_n encontra-se na faixa de M_n mencionada acima em que compostos da fórmula (II) estão presentes em uma quantidade tal que os grupos terminais alila (preferencialmente todos os terminais ou grupos terminais insaturados) estejam presentes na faixa de cerca de 0,003 a cerca de 0,03 meq/g.

O politrimetileno éter glicol contém preferencialmente unidades trimetileno éter tais como cerca de 50 a 100% molar, de maior preferência cerca de 75 a 100% molar, de preferência ainda maior cerca de 90 a 100% molar e, de preferência superior, cerca de 99 a 100% molar das unidades de repetição.

Politrimetileno poliéter glicóis são preferencialmente preparados por meio da policondensação de monômeros que compreendem 1,3-

propanodiol, de forma a resultar em polímeros ou copolímeros que contêm unidades de repetição de trimetileno éter. Conforme indicado acima, pelo menos 50% das unidades de repetição são unidades trimetileno éter. Desta forma, quantidades menores de outras unidades de repetição de polialquileno éter podem também estar presentes. Preferencialmente, estas são derivadas de dióis alifáticos diferentes de 1,3-propanodiol. Exemplos de dióis alifáticos típicos dos quais podem ser derivadas unidades de repetição de polialquileno éter incluem os derivados de dióis alifáticos, tais como etileno glicol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1,5-pentanodiol, 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1,6-hexanodiol e 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-hexadecafluoro-1,12-dodecanodiol, dióis cicloalifáticos, tais como 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol e isossorbeto. Um grupo preferido de dióis alifáticos é selecionado a partir do grupo que consiste de etileno glicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, isossorbeto e suas misturas. O diol de maior preferência além de 1,3-propanodiol é o etileno glicol.

O 1,3-propanodiol empregado para a preparação dos polítrimetileno éter glicóis pode ser obtido por meio de qualquer dos diversos processos químicos ou por meio de vias de transformação bioquímica. Vias preferidas são descritas em US 5.015.789, US 5.276.201, US 5.284.979, US 5.334.778, US 5.364.984, US 5.364.987, US 5.633.362, US 5.686.276, US 5.821.092, US 5.962.745, US 6.140.543, US 6.232.511, US 6.235.948, US 6.277.289, US 6.297.408, US 6.331.264, US 6.342.646, US 2004/0225161A1, US 2004/0260125A1, US 2004/0225162A1 e US 2005/0069997A1. O 1,3-propanodiol de maior preferência é preparado por meio de um processo de fermentação utilizando fonte biológica renovável. Preferencialmente, o 1,3-

propanodiol utilizado como reagente ou como componente do reagente possuirá pureza de mais de cerca de 99% em peso, conforme determinado por meio de análise cromatográfica de gás.

Os politrimetileno éter glicóis para uso na presente invenção possuem peso molecular numérico médio (M_n) na faixa de cerca de 500 a cerca de 5.000. Podem também ser utilizadas misturas de politrimetileno éter glicóis. O politrimetileno éter glicol pode compreender, por exemplo, uma mistura de politrimetileno éter glicol com peso molecular mais alto e mais baixo, preferencialmente em que o politrimetileno éter glicol com peso molecular mais alto possui peso molecular numérico médio de 1.000 a 5.000 e o politrimetileno éter glicol com peso molecular mais baixo possui peso molecular numérico médio de 200 a 750. O M_n dos politrimetileno éter glicóis misturados deverá ainda estar na faixa de cerca de 500 a cerca de 5.000. A polidispersão (ou seja, M_w/M_n) do politrimetileno éter glicol encontra-se preferencialmente na faixa de 1,5 a 2,1. A polidispersão pode ser ajustada utilizando-se misturas de politrimetileno éter glicóis.

Em uma realização, o politrimetileno éter glicol pode ser misturado com outros dióis de polímeros selecionados a partir do grupo de dióis de poliéter, dióis de poliéster, dióis de policarbonato, dióis de poliolefina e dióis de silicone. Misturas de diol polimérico fornecem poliuretanos com combinações de propriedades muito úteis. Nesta realização, o politrimetileno éter glicol é preferencialmente misturado com até cerca de 50% em peso, de maior preferência até cerca de 25% em peso e, de preferência superior, até cerca de 10% em peso dos outros dióis de polímeros.

Dióis de poliéter preferidos para mistura com politrimetileno éter glicol são polietileno glicol, poli(1,2-propileno glicol), politetrametileno glicol, copoliéteres tais como copolímeros de tetraidrofurano/óxido de etileno e tetraidrofurano/óxido de propileno, bem como suas misturas.

Dióis de poliéster preferíveis para mistura com politrimetileno éter glicol são adipato de (poli)butileno hidroxil-terminado, succinato de (poli)butileno, adipato de (poli)etileno, adipato de (poli)1,2-propileno, adipato de (poli)trimetileno, succinato de (poli)trimetileno, diol de éster de ácido poliláctico e diol de policaprolactona. Outros dióis úteis para mistura incluem dióis de polycarbonato, dióis de poliolefina e glicóis de silicone. Dióis de polycarbonato preferíveis para mistura com politrimetileno éter glicol são selecionados a partir do grupo que consiste de diol de carbonato de polietileno, diol de carbonato de politrimetileno e diol de carbonato de polibutileno. Dióis de poliolefina são disponíveis por meio da Shell como KRATON LIQUID L e da Mitsubishi Chemical como POLYTAIL H. Glicóis de silicone são bem conhecidos e exemplos representativos são descritos em US 4.647.643.

Qualquer diisocianato útil na preparação de poliuretanos a partir de poliéter glicóis, diisocianatos e dióis ou amina pode ser utilizado na presente invenção. Eles incluem, mas sem limitar-se a diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno ("TDI"), diisocianato de 4,4'-difenilmetano ("MDI"), diisocianato de 4,4'-díciclohexilmetano ("H12MDI"), diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenila ("TODI"), diisocianato de 1,4-benzeno, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de 1,5-naftaleno ("NDI"), diisocianato de 1,6-hexametileno ("HDI"), diisocianato de 4,6-xileno, diisocianato de isoforona ("IDPI") e suas combinações. MDI, HDI e TDI são preferidos.

Pequenas quantidades, preferencialmente de menos de cerca de 10% em peso com base no peso do diisocianato, de monoisocianatos ou poliisocianatos, podem ser utilizadas em mistura com o diisocianato.

A função de extensor de cadeia de diol é aumentar o peso molecular dos poliuretanos. Qualquer extensor de diol útil na preparação de poliuretanos pode ser empregado na presente invenção. Os dióis podem ser aromáticos ou alifáticos, lineares ou ramificados. Extensores de cadeia de diol

úteis na fabricação dos poliuretanos de acordo com a presente invenção possuem preferencialmente peso molecular médio na faixa de 60 a cerca de 600. Eles incluem, mas sem restringir-se a etileno glicol, 1,2-propileno glicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, dietileno glicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,5-pentanodiol, 2-metil-2-etil-1,3-propanodiol, 1,4-bis(hidroxiéteri)benzeno, tereftalato de bis(hidroxiéteri), bis(2-hidroxiéteri)éter de hidroquinona, ciclohexano dimetanol, bis(2-hidroxiéteri) bisfenol A e suas misturas. Os dióis também incluem glicol éteres tais como dietileno glicol, trietileno glicol, dipropileno glicol e tripropileno glicol. Extensores de cadeia de diol preferidos são etileno glicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol e 2-metil-1,3-propanodiol.

O extensor de cadeia de diol e o diisocianato compõem o segmento duro da composição de poliuretano. Dependendo das aplicações de uso final, composições de acordo com a presente invenção podem conter segmentos duros de 20 a 80% em peso do peso total do polímero. A composição preferida para uso final em fibra inclui segmentos duros de 20 a 40% e a composição preferida para uso final em filme inclui segmentos duros de 30 a 60% em peso.

A fim de controlar a cristalização do poliuretano, pode ser vantajoso utilizar mistura de dois ou mais, preferencialmente dois extensores de cadeia de diol. Neste caso, a mistura extensora de cadeia consistirá de 85 a 99% em peso, preferencialmente de 90 a 98% em peso e, de preferência superior, 92 a 95% em peso de um diol, o diol primário é de 1 a 15% em peso, preferencialmente 2 a 10% em peso e, de preferência superior, 5 a 8% em peso de outro diol secundário ou sua mistura. O diol primário de preferência superior é 1,4-butanodiol. Dióis secundários preferidos são quaisquer dos relacionados acima.

Os terminais de cadeia utilizados na presente invenção são álcool monofuncional ou amina monofuncional. Qualquer um ou ambos podem ser utilizados. Eles controlam o peso molecular dos poliuretanos e ajudam a atingir maior capacidade de extrusão e fiação.

5 Os terminais de cadeia preferidos são monoálcoois. Os monoálcoois para uso como terminais de cadeia são preferencialmente álcoois alquila C₂-C₁₈ tais como n-butanol, n-octanol e n-decanol, n-dodecanol, álcool estearílico e álcoois fluoretados C₂-C₁₂, de maior preferência álcoois alquila C₃-C₆ tais como n-propanol, n-butanol e n-hexanol.

10 Monoaminas também são terminais de cadeia preferidos. Qualquer monoamina reativa com isocianatos pode ser utilizada como terminal de cadeia. As monoaminas preferidas são as monoaminas primárias e secundárias. Monoaminas primárias ou secundárias alifáticas são de maior preferência. Exemplo de monoaminas úteis como terminais de cadeia incluem,
15 mas sem limitar-se a etilamina, propilamina, butilamina, hexilamina, 2-etil hexilamina, dodecilamina, estearilamina, dibutilamina, dinonilamina, bis(2-etil hexil)amina, bis(metoxietil)amina e n-metilestearilamina.

Dever-se-á observar que, na presente invenção, ao utilizar-se aminas monofuncionais como terminal de cadeia, isso resulta em polímero com
20 grupos terminais uréia. Isso contrasta com a formação de poliuretano uréias que contêm ligações uréia ao longo de toda a cadeia utilizando diamina. Desta forma, a presente invenção refere-se à preparação de composições que são denominadas "poliuretanos", não "poliuretano uréias".

25 Em uma realização preferida, os poliuretanos termoplásticos de acordo com a presente invenção são preparados a partir de um ou mais ingredientes renováveis. Exemplos desses ingredientes biobaseados incluem, mas sem limitar-se a politrimetileno éter glicóis preparados a partir de 1,3-propanodiol, politrimetileno éter éster diol, diol de succinato de politrimetileno,

diol de succinato de polibutileno e polióis com base vegetal tais como polióis de soja e polióis de mamona. Extensores de cadeia biobaseados incluem 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol e etileno glicol.

Outros aditivos dos tipos geralmente utilizados na indústria podem ser empregados. Aditivos úteis incluem agentes de ramificação poliídros funcionais, agentes de liberação de moldes (tais como silicones, fluoroplásticos, ésteres de ácidos graxos), minerais e nanocompostos para reforço (tais como mica, fibras orgânicas, fibras de vidro etc.), deslustrantes (tais como TiO_2 , sulfeto de zinco ou óxido de zinco), corantes (tais como tinturas), estabilizantes (tais como antioxidantes (como aminas e fenóis obstruídos), estabilizantes de luz ultravioleta, estabilizantes de calor etc.), plastificantes, cargas, retardantes de chama, pigmentos, agentes antimicrobianos, agentes antiestáticos, clareadores óticos, auxiliares de processamento, amplificadores da viscosidade e outros aditivos funcionais. Como exemplo específico, politrimetileno éter glicóis são submetidos a oxidação durante armazenagem e um estabilizante antioxidante preferido é comumente conhecido como butil-hidróxitolueno ou BHT, utilizado em nível de 50 a 500 microgramas/g com base no peso do politrimetileno éter glicol. O nível de preferência superior é de cerca de 100 microgramas/g.

Os poliuretanos de acordo com a presente invenção podem ser preparados por meio de métodos de tiro único ou múltiplos tiros, preferencialmente por meio de métodos de múltiplos tiros. Podem ser empregados reatores de bateladas, semicontínuos e contínuos.

No processo de um tiro, o poliuretano é preparado por meio de (a) fornecimento do diisocianato, (ii) do politrimetileno éter glicol, (iii) diol ou mistura de dois ou mais extensores de cadeia de diol e (iv) terminal de cadeia monofuncional; e reação de todos os ingredientes para formar o poliuretano em uma etapa. Eles reagem preferencialmente a cerca de 40 a cerca de 120°C, de

maior preferência cerca de 80 a cerca de 100°C. Preferencialmente, a razão entre grupos de isocianato e a soma de grupos reativos de isocianato, ou seja, grupos hidroxila e amina, é de cerca de 1:1 para resultados ideais. Caso esta razão seja de menos de cerca de 0,95:1, o peso molecular dos polímeros resultantes é mais baixo que o desejado. Por outro lado, caso a razão seja de mais de 1,1:1, pode ocorrer reticulação. A razão preferida é de cerca de 0,98:1 a 1,05:1 para poliuretanos termoplásticos fiáveis por fusão.

No método de múltiplos tiros, é produzido um pré-polímero de politrimetileno éter-uretano terminado com diisocianato por meio da reação de diisocianato e politrimetileno éter glicol, mantendo ao mesmo tempo razão equivalente de NCO:OH de cerca de 1,1:1 a cerca de 10:1, preferencialmente pelo menos cerca de 1,5:1, de maior preferência pelo menos cerca de 1,6:1, de preferência superior pelo menos cerca de 2:1 e, preferencialmente, até cerca de 8:1, preferencialmente sob temperatura de cerca de 40°C a cerca de 120°C, de maior preferência cerca de 50°C a cerca de 100°C, para formar o pré-polímero. Em seguida, o pré-polímero terminado em diisocianato e o extensor de cadeia de diol e o terminal de cadeia são conduzidos.

O pré-polímero de acordo com a presente realização é estável e pode ser transportado ou movido para outro local antes da reação com extensor de cadeia de diol e terminal de cadeia. Alternativamente, a reação com extensor de cadeia de diol e terminal de cadeia pode ser conduzida imediatamente. Ao adicionar-se extensor de cadeia de diol e terminal de cadeia juntos, isso é conduzido mantendo-se ao mesmo tempo a razão equivalente entre amina mais hidroxila e isocianato de cerca de 1:0,95 a cerca de 1:1,1. Segundo um processo preferido, o pré-polímero é aquecido até cerca de 60-70°C, completamente misturado com um misturador de alta velocidade com o extensor de cadeia de diol(óis) e o terminal de cadeia. Após a mistura, a reação é completada por meio de aquecimento a cerca de 80°C até cerca de 100°C.

Alternativamente, o extensor de cadeia pode ser adicionado em primeiro lugar e, em seguida, o terminal de cadeia pode ser adicionado ao final da polimerização.

5 O poliuretano que tenha sido preparado desta forma pode ser processado na forma de lascas, flocos, pelotas e similares. Geralmente, as lascas ou pelotas são secas por meio de qualquer método de secagem convencional antes do uso adicional.

As composições de poliuretano de acordo com a presente invenção podem ser fabricadas continuamente por meio de reação em 10 extrusora, preferencialmente em extrusora de rosca única ou gêmeas. Processos de reação de extrusora são conhecidos na técnica e descritos em US 4.245.081 e US 4.371.684. A temperatura de reação no extrusora encontra-se geralmente na faixa de cerca de 60 a 275°C, preferencialmente em zonas de reação que aumentam de temperatura de forma a acumular MW e os tempos 15 de permanência da fusão de reação no extrusora de rosca são geralmente de cerca de 0,5 a 30 minutos. Cada um dos ingredientes pode ser alimentado separadamente ou um ou mais podem ser alimentados juntos. Entretanto, pelo menos duas alimentações deverão ser utilizadas e, caso sejam utilizados apenas dois fluxos de alimentação, um fluxo deverá conter o (i) politrimetileno éter glicol, 20 (ii) extensor de cadeia de diol e (iii) terminal de cadeia e o outro fluxo deverá conter o diisocianato. Ambas as reações de tiro único e de múltiplos tiros descritas acima são conduzidas na extrusora para fabricar pré-polímeros de poliuretano e polímeros finais e os politrimetilenos éter uretanos resultantes são elaborados na forma de lascas, flocos ou pelotas e processados diretamente, 25 seja por meio de fusão ou solução, para elaborar vários artigos moldados.

Catalisadores não são necessários para preparar os poliuretanos, mas podem fornecer vantagens na sua fabricação. Os catalisadores mais amplamente utilizados são aminas terciárias e compostos de organoestanho

tais como octoato de estanho, dioctoato de dibutilestanho, dilaurato de dibutilestanho e podem ser utilizados em processo de um tiro para fabricar pré-polímeros ou na fabricação de poliuretanos a partir de pré-polímeros.

5 Aditivos podem ser incorporados ao polítrimetileno éter glicol, ao pré-polímero ou ao poliuretano por meio de métodos conhecidos. Aditivos úteis incluem agentes ramificadores poliidróxi funcionais (tais como glicerina, trimetilolpropano, hexanotriol, pentaeritritol), deslustrantes (tais como TiO_2 , sulfeto de zinco ou óxido de zinco), corantes (tais como tinturas), estabilizantes (tais como antioxidantes (como fenóis obstruídos e aminas tais como as

10 vendidas como IRGANOX, ETHANOX, LOWINOX), estabilizantes de luz ultravioleta (tais como TINUVIN 368, TINUVIN 765), estabilizantes de calor etc., cargas, retardantes de chama, pigmentos, agentes antimicrobianos, agentes antiestáticos, clareadores óticos, amplificadores da viscosidade, agentes lubrificantes, agentes antibloqueadores/auxiliares de processamento de extrusão

15 (tais como ACRAWAX C, GLYCOLUBE VL) e outros aditivos funcionais.

Os elastômeros de poliuretano de acordo com a presente invenção são processáveis por fusão ou moldagem de solução, extrusão de fusão e/ou calandragem, moldagem por injeção e moldagem por sopro para formar folhas, filmes ou fibras fiadas por fusão, mangueiras e tubulações,

20 revestimento de fios e cabos, solas de sapatos, bexigas de airbags, dispositivos médicos e similares. O uso de maior preferência de acordo com a presente invenção é em fibras e tecidos elásticos fiados por fusão. As fibras elásticas produzidas incluem mono ou multifilamentos e podem ser filamentos contínuos ou fibra descontínua. As fibras são utilizadas para preparar tecido

25 não tecido, costurado e tecido. Os tecidos não tecidos podem ser preparados utilizando métodos convencionais tais como os utilizados para tecidos unidos, cardados, fiadas por fusão e soprados por fusão, incluindo união por calor (união de ponto e ar quente), captura de ar etc. Fibras de poliuretano

termoplástico fiadas por fusão de acordo com a presente invenção podem ser combinadas com outras fibras naturais e sintéticas para a fabricação de roupas.

Fibras fiadas por fusão podem ser fabricadas a partir de composições poliméricas preparadas por meio dos métodos de polimerização descritos acima.

O poliuretano termoplástico de acordo com a presente invenção pode ser fiado na forma de fibras por meio de métodos convencionais que envolvem a fiação por fusão do poliuretano a partir de fiação para formar fibra, aquecimento opcional e deposição da fibra, e enrolamento da fibra em bobinas. A seção cruzada da fibra pode ser redonda ou qualquer outra seção cruzada apropriada.

O poliuretano termoplástico fiado por fusão pode ser fiado na forma de filamento isolado ou pode sofrer coalescência por meio de métodos convencionais em fios com múltiplos filamentos. Cada filamento pode ser elaborado em uma série de deniers. Denier é termo da técnica que designa o tamanho da fibra. Denier é o peso em gramas de 9.000 metros de fibra. As fibras possuem preferencialmente pelo menos cerca de 5 denier e, preferencialmente, são de até cerca de 2.000 denier, de maior preferência até cerca de 1.200 denier e, de preferência superior, menos de 250 denier.

As velocidades de fiação podem ser de pelo menos cerca de 100 metros por minuto (mpm), de maior preferência pelo menos cerca de 1.000 mpm e podem ser de até 5.000 mpm ou superior.

As fibras podem ser depositadas em cerca de 1,5x a cerca de 8x, preferencialmente pelo menos cerca de 2x e preferencialmente até cerca de 4x. Deposição em etapa única é o método de deposição preferido. Na maior parte dos casos, prefere-se não depositar fibras.

As fibras podem ser termoajustadas e, preferencialmente, a

temperatura de termoajuste é de pelo menos cerca de 100°C e, preferencialmente, até cerca de 175°C.

Acabamentos podem ser aplicados às fibras para fiação ou processamento subsequente e incluem óleo de silicone, óleo mineral e outros acabamentos de fiação utilizados para poliésteres, elastômeros de spandex, etc.

As fibras podem ser estiradas, ter boa resistência ao cloro, podem ser tingidas sob condições normais de tingimento de poliéster e possuir excelentes propriedades físicas, que incluem propriedades superiores de resistência e recuperação de estiramento, particularmente deterioração por tensão.

Para reduzir a adesão, certos aditivos podem ser introduzidos nas fibras. Estes aditivos incluem óleo de silicone, estearatos metálicos tais como estearato de cálcio, estearato de sódio, estearato de magnésio, talco, sulfato de bário e similares. Além disso, vários acabamentos foram sugeridos para a lubrificação das superfícies das fibras e assim reduzir a sua adesão. As fibras produzidas desta forma podem ser adicionalmente processadas, por exemplo, por meio de tingimento úmido a cerca de 100°C.

Fibras fiadas por fusão de acordo com a presente invenção possuem muitas vantagens. Nenhum solvente é necessário, por exemplo, ao fabricar composições de polímero ou durante o processo real de fiação e, portanto, as fibras finais não contêm solventes residuais. Como resultado, o processo de fiação por fusão é livre de poluição e possui custos de produção reduzidos (baixo consumo de energia, necessidades simples de construção e necessidade de mão de obra mínima). Por outro lado, o processo de fiação a seco da solução é muito caro, complicado e necessita de solvente durante os processos de polimerização e fiação. O solvente necessita ser recuperado, o que significa que os custos de instalação e operação são altos. Além disso, o principal ingrediente da composição de acordo com a presente invenção é politrimetileno éter glicol, que é preparado a partir de diol biobaseado (ou seja,

1,3-propanodiol preparado por meio de fermentação a partir de carboidrato (tal como açúcar)) e, desta forma, os poliuretanos fiados por fusão são mais “verdes” que os poliuretanos atuais.

Podem ser preparados filmes e folhas utilizando composições de polímero fabricadas por meio de qualquer dos processos descritos anteriormente, preferencialmente por meio do método de polimerização de um tiro. Filmes podem ser elaborados por meio de extrusão de fusão, sopro, moldagem por extrusão, moldagem de solução ou por meio de calandragem, preferencialmente por meio de moldagem por extrusão. Para moldar os filmes a partir da solução, o polímero deverá ser dissolvido em solvente apropriado tal como dimetilformamida, dimetilacetamida e tetraidrofurano. A solução resultante é moldada sobre um suporte de acordo com um procedimento convencional para obter filmes mediante evaporação do solvente. Quando extrudado por fusão para formar filmes, o polímero é seco em primeiro lugar e extrudado em extrusora de roscas gêmeas comercial normal para fundir a resina e tornar a fusão homogênea. A fusão de polímero é bombeada através de meio de filtragem com mesh fino (tal como filtro mesh 70 μ) para permitir processamento adicional. O polímero é extrudado em seguida através de molde de filme moldado estilo “cabide” convencional. O polímero é moldado sobre rolo de resfriamento frio convencional (tal como canais espirais resfriados com água) sob temperaturas de cerca de 15 a cerca de 25°C. As propriedades dos filmes fabricados desta forma são testadas.

A espessura do filme pode variar, dependendo do uso pretendido para o filme. Filmes mais espessos, que possuem, por exemplo, espessuras de cerca de 1 mm ou mais, podem ser preferidos para alguns usos. Em algumas realizações, o filme possui espessura de 500 μ m ou menos. Em algumas realizações, o filme possui espessura de 100 μ m ou menos. Em outras realizações, o filme possui espessura de 50 μ m ou menos. Geralmente, o filme

possui espessura de cerca de 5 μm ou mais, em algumas realizações cerca de 10 μm ou mais, freqüentemente cerca de 20 μm ou mais. Filmes mais finos, ou seja, que possuem espessuras de 5 a 25 micrômetros, podem ser preferidos para uso como barreiras contra umidade.

5 Os filmes de poliuretano flexíveis de acordo com a presente invenção também são úteis como membranas semipermeáveis e preferencialmente úteis como membranas permeáveis a vapor d'água ou umidade, tais como os utilizados em coberturas de feridas, coberturas de queimadura, cortinas cirúrgicas etc. A taxa permeável ou de transmissão de vapor d'água (WVTR) de filmes determina o quanto os filmes são respiráveis a vapor d'água. A permeabilidade a vapor d'água é medida de acordo com ASTM F1249. A WVTR é calculada por meio de medição de quantos gramas de água em forma de vapor passam através de um metro quadrado de filme em 24 horas (h) e expressa em unidades de $\text{g}/(\text{m}^2\cdot 24 \text{ h})$. A WVTR do filme depende principalmente da sua composição química e espessura. Preferencialmente, a membrana de poliuretano possui taxa de permeabilidade a vapor d'água de pelo menos cerca de 2.500 mil- $\text{g}/\text{m}^2/\text{dia}$, de maior preferência cerca de 2.500 a cerca de 10.000 e, de preferência superior, cerca de 3.000 a cerca de 6.000.

20 Os poliuretanos podem ser utilizados na forma de filmes puros ou aplicados sobre tecidos têxteis que incluem tecidos ou não tecidos naturais ou sintéticos por meio de laminação utilizando adesivos ou de revestimento. A presente invenção refere-se ainda a tecido impermeável a água mas permeável a vapor d'água que compreende substrato e o filme de poliuretano.

25 Os tecidos ou filmes de poliuretano que são respiráveis a vapor d'água podem ser utilizados em indústrias de assistência médica, construção, agricultura e embalagem de alimentos, tais como do tipo descrito em US 5.120.813. Os filmes de acordo com a presente invenção são úteis sempre que se deseje impermeabilidade a água e permeabilidade a vapor d'água, tal como

em uso em roupas para chuva ou coberturas de sapatos.

Os filmes de poliuretano de acordo com a presente invenção possuem surpreendentemente baixa absorção de água, excelentes propriedades mecânicas, elásticas e respiráveis e, desta forma são idealmente apropriados quando a estabilidade dimensional for preocupante. Os filmes de acordo com a presente invenção são membranas não porosas.

Além disso, a taxa de transmissão de vapor d'água dos filmes do presente pode ser adicionalmente aumentada por meio da elaboração de filmes de poliuretano a partir das misturas de politrimetileno éter glicol e polietileno glicol. Aditivos, tais como sais inorgânicos como brometo de lítio, podem ser adicionados para aumentar as taxas de transmissão de vapor de umidade.

Os exemplos a seguir são apresentados com o propósito de ilustrar a presente invenção e não se destinam a ser limitadores. Todas as partes, percentuais etc. são em peso, a menos que indicado em contrário.

EXEMPLOS

O 1,3-propanodiol utilizado nos exemplos foi preparado por meio de métodos biológicos descritos em US 2005/0069997A1 e apresentou pureza de > 99,8%.

MÉTODOS DE TESTE

Pesos moleculares numéricos médios (M_n) de politrimetileno éter glicol foram calculados a partir do número hidroxila, que foi determinado de acordo com o método ASTM E222. O peso molecular numérico médio e o peso molecular ponderal médio de polímeros de poliuretano foram medidos por meio de cromatografia de permeação de gel (GPC).

Ponto de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de transição em vidro (T_g) foram determinados utilizando o procedimento da Sociedade Norte-Americana de Materiais de Teste ASTM D-3418 (1988) utilizando Instrumento DuPont DSC modelo 2100 (E. I. du Pont de

Nemours and Co., Wilmington DE). As velocidades de aquecimento e de resfriamento foram de 10°C por minuto.

A absorção de água de filmes de poliuretano é medida de acordo com a ASTM D570, que é incorporado ao presente como referência. A
5 velocidade de transmissão de vapor d'água através dos filmes utilizando sensor infravermelho modulado foi medida de acordo com a ASTM F1249 e esse método é aplicável a filmes com espessura de até 2,54 mm.

A permeabilidade a vapor d'água é medida de acordo com a ASTM F1249.

10

MÉTODOS DE FIAÇÃO DE FIBRAS

FIAÇÃO POR FUSÃO DE FIBRA ELÁSTICA A PARTIR DE UNIDADE DE FIAÇÃO SOB

PRESSÃO EM PEQUENA ESCALA

Para realizar a fiação por fusão, empregou-se célula cilíndrica com diâmetro interno de 2,2 cm e comprimento de 12,7 cm. A célula foi equipada com
15 aríete dirigido hidraulicamente que foi inserido sobre o topo da amostra. O aríete continha extremidade de TEFLON® substituível projetada para encaixe firme no interior da célula. Um aquecedor elétrico anular que rodeava o quarto inferior da célula foi utilizado para controlar a temperatura da célula. Um termopar no interior do aquecedor celular registrou a temperatura da célula. Fixado ao fundo da célula,
20 encontrava-se uma fieira, cujo interior incluiu uma passagem cilíndrica que mede 1,27 cm de diâmetro com cavidade celular de 0,64 cm. A cavidade de fieira continha filtros de aço inoxidável com o mesh a seguir, inseridos na seguinte ordem, a partir do fundo (ou seja, mais próximos à saída): 50, 50, 325, 50, 200, 50, 100, 50. Uma vedação de
25 alumínio anular comprimível foi encaixada no topo da "pilha" de filtros. Abaixo dos filtros, encontrava-se uma passagem cilíndrica com comprimento de cerca de 2,5 cm e diâmetro interno de 0,16 cm, cujo inferior foi afilado (em ângulo de sessenta graus a partir da vertical) para encontrar-se com um orifício de saída que mede 0,069 cm de comprimento e 0,023 cm de diâmetro interno. A temperatura da fieira foi controlada

por um aquecedor anular separado. O filamento de saída foi enrolado em volta de um conjunto de rolos de alimentação operado a 40 metros por minuto, seguidos por um conjunto de rolos de deposição operado a 160 metros por minuto (razão de deposição 4x) e fornecido em seguida para o pacote final. A razão entre a velocidade do rolo de deposição e o rolo de alimentação define a razão de deposição.

O polímero foi seco antes de ser transferido para a extrusora. As propriedades físicas relatadas no presente são para fibras fiadas em diferentes razões de deposição.

FIAÇÃO POR FUSÃO DE FIBRA ELÁSTICA A PARTIR DE UNIDADE DE FIAÇÃO EM ESCALA

SEMI-INDUSTRIAL (MÁQUINA DE FIAÇÃO POSIÇÃO A)

As condições de fiação foram as seguintes. As fibras foram fiadas por fusão em uma extrusora de roscas gêmeas 28 MM (Werner & Pfleiderer Corporation, Ramsey NJ). A velocidade de rosca da extrusora foi de cerca de 25 rpm. O fluxo da fusão de polímero através da extrusora foi de cerca de 13 g/min. Utilizou-se uma feira com treze orifícios que possui dimensões de 0,228 x 0,305 mm. Um filtro que possui mesh 25/50 foi colocado antes da feira. Para evitar adesão das fibras, um acabamento foi espalhado sobre as fibras por meio de bomba de seringa à velocidade de 0,2 ml/min. A fiação foi realizada sob temperatura de fiação de 230°C e a fibra foi enrolada em velocidades de enrolamento que variam de 750 a 1.000 mpm.

PROPRIEDADES DE FIBRA

TENACIDADE E ALONGAMENTO DA FIBRA

A tenacidade na quebra, T, em gramas por denier (gpd) e o percentual de alongamento na quebra, E, foram medidos no Aparelho de Teste Instron.RTM com Pinças de Ação Pneumática Série 2712 (002) equipadas com faces de contato de acrílico. O teste foi repetido três vezes e, em seguida, é relatada a média dos resultados.

O denier médio para as fibras utilizadas nas medições de tenacidade e alongamento é relatado como Den 1.

POTÊNCIA DE DESCARREGAMENTO DE FIBRA, DETERIORAÇÃO POR TENSÃO E AJUSTE

PERCENTUAL

O denier médio para as fibras utilizado na medição de potência de descarregamento, deterioração por tensão e ajuste percentual é relatado como Den 2.

A potência de descarregamento (TM1) foi medida em gramas por denier. Um filamento, com comprimento medido de 5 cm, foi utilizado para cada determinação. Medições separadas foram realizadas utilizando ciclos de alongamento de 0 a 300%. Potência de descarregamento (ou seja, a tensão em alongamento específico) foi medida após a ciclização das amostras por cinco vezes em taxa de alongamento constante de 1.000% por minuto e, em seguida, manutenção em extensão de 100% a 300% por meio minuto após a quinta extensão. Durante o descarregamento desta última extensão, a tensão ou potência de descarregamento foi medida em vários alongamentos.

Deterioração por tensão foi medida como o percentual de perda de tensão sobre uma fibra ao longo do período de 30 segundos com a amostra mantida em extensão de 100 a 300% ao final do quinto ciclo de carregamento.

$S = ((F-C)*100/F$, em que:

- S = deterioração por tensão, %
- F = tensão em extensão completa; e
- C = tensão após trinta segundos.

O percentual de ajuste foi medido a partir da curva de tensão/estiramento registrada no papel de gráfico.

EXEMPLO 1

Este exemplo ilustra a preparação de pré-polímero de polítrimetileno-éter terminado com diisocianato.

O pré-polímero foi preparado conforme segue. Um polítrimetileno éter glicol (2,885 kg) com peso molecular numérico médio 2.000 foi seco até

um teor de umidade de menos de 500 ppm e, em seguida, carregado em um frasco de 5 litros com quatro gargalos equipado com um agitador mecânico, funil de adição, termopar e um adaptador de entrada de gás. O antioxidante IRGANOX 1098 (2,3 g) (Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown NJ) foi adicionado ao glicol e mantido até a mistura completa. A mistura foi aquecida em seguida a 60°C sob atmosfera de nitrogênio inerte. Diisocianato de 4,4'-difenil metano (ISONATE 125M, Dow Chemical Company, Midland MI) fundido (50°C) (1,665 kg) foi adicionado lentamente à mistura sob velocidade suficiente para manter temperatura de reação de <70°C. A temperatura do reator foi mantida a 70 até cerca de 80°C até o terminal da reação NCO:OH. O produto de pré-polímero teve seus gases retirados e foi transferido quente para um recipiente de plástico seco limpo e vedado sob atmosfera de nitrogênio até ser testado ou utilizado.

EXEMPLO 2

Este exemplo é um exemplo de controle que ilustra a preparação de poliuretano utilizando o pré-polímero preparado no Exemplo 1 e um extensor de cadeia de diol, mas sem terminal de cadeia monofuncional.

Uma alíquota (800 g) de pré-polímero de politrimetileno éter-uretano terminado com diisocianato elaborado no Exemplo 1 foi transferida para outro reator e mantida a 60°C. 1,4-Butanodiol previamente aquecido (78 g) foi adicionado ao pré-polímero (razão NCO:OH de 1,05:1) e a mistura prosseguiu por cerca de 90 segundos, até que o diol fosse visualmente misturado no pré-polímero. A mistura de reação foi despejada em seguida em um molde com face aberta e colocada em forno para cura posterior a 110°C por 16 horas.

EXEMPLO 3

Este exemplo ilustra a preparação de um pré-polímero de politrimetileno éter-uretano terminado com diisocianato para uso em reação subsequente com extensor de cadeia e terminal de cadeia para preparar as

composições de acordo com a presente invenção.

Politrimetileno éter glicol (937,1 g) com peso molecular 2.000 foi seco e carregado em seguida em um frasco de 2 litros com quatro gargalos equipado com agitador mecânico, funil de adição, termopar e adaptador de entrada de gás. Adicionou-se antioxidante (mistura de IRGANOX 1076 e ETHANOX 300 (2,3 g)) ao poliol e permitiu-se uma mistura completa. Esta mistura foi aquecida em seguida a 60°C sob atmosfera de nitrogênio inerte. Diisocianato de 4,4-difenil metano (541 g de ISONATE 125M) fundido (50°C) foi lentamente adicionado à mistura sob velocidade suficiente para manter temperatura de reação de <70°C. O reator foi mantido a 70-80°C até o término da reação de NCO:OH. O produto de pré-polímero teve seus gases retirados e foi transferido quente para um recipiente plástico seco limpo e vedado sob atmosfera de nitrogênio para uso posterior.

EXEMPLO 4

Este exemplo ilustra a preparação do poliuretano da presente invenção por meio da reação do pré-polímero preparado no Exemplo 3 com extensor de cadeia 1,4-butano diol e terminal de cadeia monofuncional n-butanol.

Uma alíquota (273 g) de pré-polímero de politrimetileno éter-uretano terminado em diisocianato do Exemplo 3, que contém teor de NCO de 9,68%, foi transferida para outro reator e mantida a 60°C. Uma mistura pré-aquecida de 1,4-butanodiol (27,5 g) e n-butanol (0,34 g) foi adicionada ao pré-polímero. A mistura prosseguiu por cerca de noventa segundos até que o diol fosse misturado visualmente no pré-polímero. A mistura de reação foi despejada em molde com face aberta e colocada em forno para pós-cura a 110°C por dezesseis horas.

EXEMPLO 5

Este exemplo ilustra a preparação do poliuretano da presente invenção por meio de reação do pré-polímero preparado no Exemplo 3 com extensor de cadeia de 1,4-butanodiol e terminal de cadeia monofuncional de n-butanol. Neste exemplo, o nível de terminal de cadeia foi mais alto que no

Exemplo 4, para ilustrar que as composições de produto foram extrudáveis nos dois níveis de terminal de cadeia.

Uma alíquota (365 g) de pré-polímero de politrimetileno éter-uretano terminado em diisocianato preparado no Exemplo 3 foi transferida para outro reator e mantida a 60°C. Uma mistura previamente aquecida de 1,4-butanodiol (36,6 g) e n-butanol (0,9 g) foi adicionada ao pré-polímero. A mistura prosseguiu por cerca de noventa segundos, até que o diol fosse visualmente misturado no pré-polímero. A mistura de reação foi despejada em molde com faces abertas e colocada em forno para pós-cura a 110°C por 16 horas.

EXEMPLO 6

Este exemplo ilustra a preparação de um poliuretano a partir de politrimetileno éter glicol, diisocianato de 4,4'-difênil metano, mistura de extensores de cadeia 1,4-butanodiol e 1,3-propanodiol, em que 1,4-butanol foi o extensor de cadeia primário, e terminal de cadeia n-butanol.

Politrimetileno éter glicol (2,1 kg) com peso molecular 2420 foi seco e carregado em seguida em um frasco de cinco litros com quatro gargalos equipado com agitador mecânico, funil de adição, termopar e adaptador de entrada de gás. Mistura de antioxidantes de IRGANOX 1076 e ETHANOX 300 (4,8 g) foi adicionada ao polioliol e mantida até mistura completa. Esta mistura foi aquecida em seguida a 60°C sob atmosfera de nitrogênio inerte e, em seguida, adicionou-se lentamente à mistura 900 g de diisocianato de 4,4'-difênilmetano fundido (50°C) sob velocidade suficiente para manter temperatura de reação de <70°C. A mistura de reação foi mantida a 70 até cerca de 80°C até o término da reação de NCO:OH. O produto de pré-polímero continha teor de NCO de 7,60%.

A quantidade total de pré-polímero teve seus gases retirados em forno a vácuo a 60°C por duas horas e, em seguida, adicionou-se mistura de 235 g de 1,4-butanodiol, 2,0 g de 1,3-propanodiol e 2,94 g de n-butanol ao pré-polímero em um frasco com fundo abaulado a 60°C. A mistura de reação

resultante foi misturada completamente por cerca de 90 segundos e, em seguida, mantida em cura no frasco com fundo abaulado e colocada em seguida em forno para pós-cura a 110°C por 16 horas.

EXEMPLO 7

5 Politrimetileno éter glicol (2,82 kg) que possui peso molecular numérico médio de 2420 foi seco e carregado em um frasco de 5 litros equipado com agitador mecânico, funil de adição, termopar e adaptador de entrada de gás. Antioxidante LOWINNOX 1790 (6,14 g) foi adicionado e permitiu-se a mistura completa. Em seguida, a mistura foi aquecida a 60°C sob
10 atmosfera de nitrogênio. Adicionou-se lentamente difenil diisocianato de metileno (981 g) ao reator e permitiu-se a mistura por cerca de duas horas, quando pequena amostra foi removida para análise da funcionalidade de NCO presente no pré-polímero. O percentual de NCO foi de 6,13%. O pré-polímero teve seus gases retirados a vácuo no frasco com fundo abaulado por duas
15 horas e, em seguida, adicionou-se uma mistura de 242,5 g de 1,4-butanodiol e 2,93 g de n-butanol, previamente aquecida a 60°C, com agitação. A mistura prosseguiu por 3,5 minutos, até que a mistura de butanodiol fosse visualmente misturada no pré-polímero. A mistura resultante foi mantida para cura no frasco e colocada em seguida em forno para pós-cura a 110°C por 16 horas.

20 As propriedades dos polímeros de poliuretano preparados encontram-se relacionadas na Tabela 1.

EXEMPLO 8

25 Este exemplo descreve os resultados de fiação por fusão de fibras a partir das composições de poliuretano polimerizadas descritas nos Exemplos 4 a 7 e no Exemplo controle 2. As fibras foram fiadas a partir das composições descritas nos Exemplos 4 e 5 por meio do procedimento de unidade de fiação por pressão descrito acima. As fibras foram fiadas a partir das composições descritas nos Exemplos 6 e 7 pela máquina de fiação semi-industrial.

Tentativas de fiar fibras por fusão a partir do poliuretano preparado no Exemplo controle 2 utilizando unidade de fiação por pressão que não contém terminal de cadeia monofuncional não foram adequadas devido a quebras de filamento. Isso demonstra que os polítrimetileno éter uretanos comparativos, que não contém terminais de cadeia monofuncionais, não são tão apropriados para fiação por fusão e que esta deficiência é superada pelas composições de acordo com a presente invenção.

As propriedades de fibras monofilamentares são apresentadas na Tabela 2 e de fibras multifilamentares na Tabela 3.

10

TABELA 1**PROPRIEDADES DE TPU**

Ex.	% HS	Mn	Mw	Tg (°C)	Tm (°C)	Tc (°C)
2	42	28650	57180	-62	186; 209; 226	129
4	42	32990	59700	-58	180	110
5	42	31040	54280	-59	183; 208	113
6	35	33800	62740	-63	177; 192; 211	113
7	30	41740	87590	-62	173	98

Foram observadas diversas transições de fusão de segmentos duros (Tm) ao longo de ampla faixa de temperaturas.

TABELA 2

15

PROPRIEDADES DA FIBRA ELÁSTICA FIADA POR FUSÃO (MONOFILAMENTAR)

Ex.	Razão de dep.	Veloc. fiação mpm	Den 1	Tenac. (gpd)	Along. (%)	Den 2	TM1 (gpd)	Deter. por tensão	Aj. (%)
2	Não fiável por fusão								
4	1X	210	31	1,19	400	27	0,13	27	57
	2X	160	44	1,58	290	46	0,20	27	58
	4X	300	31	2,46	190	34	0,49	24	67
	6X	430	31	2,17	170	27	0,55	20	68

Ex.	Razão de dep.	Veloc. fiação mpm	Den 1	Tenac. (gpd)	Along. (%)	Den 2	TM1 (gpd)	Deter. por tensão	Aj. (%)
5	1X	210	49	1,42	320	49	0,17	27	56
	2X	160	35	2,14	200	36	0,44	24	66
	4X	290	31	2,35	190	31	0,55	22	68
	5X	360	16	2,21	170	14	0,66	23	69

As temperaturas de fiação estiveram na faixa de 225 a 230°C. TM1, deterioração por tensão e medições de ajuste foram realizadas utilizando ciclos de alongamento de 0 a 100%.

TABELA 3

PROPRIEDADES DA FIBRA ELÁSTICA FIADA POR FUSÃO (MULTIFILAMENTAR)

Ex.	Razão de dep.	Veloc. fiação mpm	Den 1	Tenac. (g/d)	Along. (%)	Den 2	TM1 (gpd)	Deter. por tensão (%)	Aj. (%)
6	5X	1000	160	0,746	300	152	0,003	27	55
	5X	750	232	0,713	290	252	0,0045	26	53
7	2,5X	1125	82	0,477	313	83	0,0032	25	54
	2,5X	1500	76	0,435	305	67	0,0029	25	57

A temperatura de fiação foi de 230°C para polímero no Exemplo 6 e 210°C para polímero no Exemplo 7. Utilizou-se fieira de 0,009 x 0,012 de treze orifícios. As medições de TM1, deterioração por tensão e ajuste foram realizadas utilizando ciclos de alongamento de 0 a 300%.

Os exemplos acima demonstram a fabricação de fibras fiadas por fusão a partir das composições de poliuretano em processo favorável para o meio ambiente sem o uso de solvente e o uso de ingrediente polítrimetileno éter glicol biobaseado. Os dados das Tabelas 2 e 3 indicam que as fibras, fios e filamentos de acordo com a presente invenção exibem

baixa deterioração por tensão ou relaxamento por tensão. Este comportamento é muito similar a borracha e superior às fibras elastoméricas de spandex fiadas secas. Otimização adicional do processo atingirá propriedades ainda melhores.

5

EXEMPLO 9

Este exemplo ilustra a preparação de composição de poliuretano a partir de politrimetileno éter glicol para filmes.

934,3 g de politrimetileno éter glicol com Mn de 1380 foram adicionados ao frasco com fundo abaulado e três gargalos sob purga de nitrogênio. Aplicou-se vácuo à amostra e a temperatura foi elevada para 105°C por duas horas. A temperatura foi reduzida para 60°C e adicionou-se 1,6931 g de antioxidante LOWINOX 1790 (Great Lakes Chemicals, West Lafayette IN) ao polioli, mantendo-se até mistura completa. Foram adicionados 505,2 g de ISONATE 125M ao polioli e a temperatura do reator foi elevada para 80°C. A amostra reagiu até que o teor de NCO fosse medido a 7,85%. 117,5 g de 1,4-butanodiol, misturado com 1,4677 g de n-butanol, foram adicionados ao pré-polímero e mantidos em reação até que totalmente polimerizados. A amostra polimerizada foi colocada em forno a 110°C e aquecida por 16 horas.

20

EXEMPLO COMPARATIVO

Este exemplo ilustra a preparação de composição de poliuretano a partir de politetrametileno éter glicol.

981,8 g de TERATHANE 1.000 (politetrametileno éter glicol) foram adicionados ao frasco com fundo abaulado e três gargalos sob purga de nitrogênio. Aplicou-se vácuo à amostra e a temperatura foi elevada para 105°C por duas horas. A temperatura foi reduzida para 60°C, adicionou-se 1,8870 g de LOWINOX 1790 e manteve-se até mistura total. Adicionou-se 574,6 g de ISONATE 125M ao polioli e a temperatura

do reator foi elevada para 80°C. A amostra reagiu até a medição do teor de NCO a 6,51%. 104,8 g de 1,4-butanodiol, misturados com 1,2931 g de n-butanol, foram adicionados ao pré-polímero e mantidos em reação até a polimerização total. A amostra polimerizada foi colocada em forno a 110°C e aquecida por 16 horas.

EXEMPLO 10

Este exemplo demonstra a preparação de filmes de poliuretano.

Os filmes foram elaborados utilizando extrusor de 28 mm (Werner & Pfliederer), equipado com alimentador Foremost nº 11, tambor de modelagem nº 3 e enrolador nº 4. O funil e o gargalo do extrusor continham cobertor de nitrogênio.

Migalhas de poliuretano foram alimentadas através do funil até o extrusor de roscas gêmeas. A amostra foi aquecida até a fusão e alimentada em molde de filme. A abertura do molde foi definida em espessura de cerca de 5 mil (1 mil = 1/1.000 polegadas = 25,4 micra) e o filme foi extrudado continuamente à velocidade aproximada de 91,4 cm por minuto. O filme foi resfriado em seguida a 29°C sobre um tambor de modelagem, que foi equipado com cobertor de água de resfriamento. O filme resfriado foi enrolado em seguida sobre um rolo com enrolador. As temperaturas das zonas extrusoras e molde encontram-se relacionadas na Tabela 4.

TABELA 4

CONDIÇÕES DE PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE FILME

Ex.	Temperaturas de zona (°C)					Molde (°C)
	1	2	3	4	5	
Ex. Comp.	137	197	211	210	206	196
Ex. 9	136	199	209	210	210	209

TABELA 5**PROPRIEDADES DE FILMES DE TPU**

Propriedade	Método de Teste	Ex. Comp.	Exemplo 9
Espessura de filme, mils		5,0	5,5
Absorção de água (24 h), %	ASTM D570	1,7	3,2
Taxa de transmissão de vapor d'água, g/(m ² -dia)	ASTM F1249	397	875
Taxa de permeação de vapor d'água, mil- g/(m ² -dia)		1983	4834
Tensão na quebra, ksi	ASTM D882-02	3,316	3,380
Tensão em estiramento a 10%, ksi		0,268	0,263
Tensão na quebra, %		395	985

É evidente a partir da Tabela 5 que o filme de poliuretano com base em polítrimetileno éter glicol de acordo com a presente invenção possui propriedades mecânicas muito boas (tais como resistência à tensão e rigidez), propriedades elásticas notáveis (estiramento) e capacidade de respiração superior com relação a uretanos com base em politetrametileno glicol. A combinação de alta taxa de permeabilidade a vapor d'água com excelentes propriedades elásticas e mecânicas é exclusiva de filmes de uretano com base em polítrimetileno éter glicol. Revestimentos têxteis e filmes de roupas enrolados necessitam de grande taxa de permeação de vapor d'água para conforto ideal durante o uso.

O relatório descritivo acima de realizações da presente invenção foi apresentado para fins de ilustração e descrição. Ele não se destina a ser exaustivo nem a limitar a presente invenção às formas precisas descritas. Muitas variações e modificações das realizações descritas no presente serão

5 óbvias para os técnicos comuns no assunto à luz do relatório descritivo.

REIVINDICAÇÕES

1. POLIURETANO TERMOPLÁSTICO, preparado a partir de reagentes, caracterizado pelo fato de que compreendem:

- (a) politrimetileno éter glicol;
- (b) diisocianato;
- (c) extensor de cadeia de diol; e
- (d) terminal de cadeia de álcool monofuncional ou terminal de

cadeia amina monofuncional.

2. POLIURETANO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o terminal de cadeia amina ou álcool monofuncional é álcool monofuncional selecionado a partir do grupo que consiste de n-butanol, n-hexanol, n-octanol, n-decanol, n-dodecanol e suas misturas.

3. POLIURETANO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o terminal de cadeia amina ou álcool monofuncional é amina monofuncional selecionada a partir do grupo que consiste de etil amina, propilamina, butil amina, octil amina, estearil amina e suas misturas.

4. POLIURETANO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o extensor de cadeia de diol é selecionado a partir do grupo que consiste de etileno glicol, 1,2-propileno glicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, dietileno glicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,5-pentanodiol, 2-metil-2-etil-1,3-propanodiol, 1,4-bis(hidroxietóxi)benzeno, tereftalato de bis(hidroxietileno), bis(2-hidroxietil)éter de hidroquinona e suas misturas; e o diisocianato é selecionado a partir do grupo que consiste de diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-dicrolohexilmetano, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenila, diisocianato de 1,4-benzeno, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 1,6-hexametileno,

diisocianato de 4,6-xileno, diisocianato de isoforona e suas misturas.

5 5. POLIURETANO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a razão entre grupos amina e hidroxila totais contidos no politrimetileno éter glicol, extensores de cadeia diol e terminais de cadeia amina ou álcool monofuncional e grupos isocianato no diisocianato é de cerca de 1:0,95 a cerca de 1:1,1.

10 6. POLIURETANO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o politrimetileno éter glicol é produzido a partir de ingredientes que compreendem 1,3-propanodiol derivado de processo de fermentação utilizando fonte biológica renovável.

7. POLIURETANO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) 80 a 20% em peso do poliuretano termoplástico de segmento mole que contém unidades de repetição de politrimetileno éter glicol;

15 (b) 20 a 80% em peso do poliuretano termoplástico de segmento duro que compreende unidades de repetição de diisocianato e de extensor de cadeia de diol; e

(c) unidades de término de cadeia de terminal de cadeia de álcool monofuncional ou terminal de cadeia de amina monofuncional;

20 em que a razão entre grupos amina e hidroxila total contidos no politrimetileno éter glicol, extensores de cadeia de diol e terminais de cadeia amina ou álcool monofuncional e grupos isocianato no diisocianato é de cerca de 1:0,95 a cerca de 1:1,1.

25 8. ARTIGO MOLDADO, caracterizado pelo fato de que compreende o poliuretano termoplástico, conforme descrito em uma das reivindicações 1 a 7.

9. ARTIGO, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que é fibra fiada por fusão.

10. ARTIGO, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que é filme.

11. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO, conforme descrito em uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

(a) reação de diisocianato e politrimetileno éter glicol para formar pré-polímero de politrimetileno éter-uretano terminado em diisocianato; e

(b) reação do pré-polímero de politrimetileno éter-uretano terminado em diisocianato com extensor de cadeia de diol e terminal de cadeia amina ou álcool monofuncional.

12. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a reação do diisocianato e politrimetileno éter glicol é conduzida mantendo-se razão equivalente de NCO:OH de cerca de 1,1:1 a cerca de 10:1 e em que a razão entre grupos amina e hidroxila total contidos no politrimetileno éter glicol, extensores de cadeia de diol e terminais de cadeia amina ou álcool monofuncional no diisocianato é de cerca de 1:0,95 a cerca de 1:1,1.

RESUMO**"POLIURETANO TERMOPLÁSTICO, ARTIGO MOLDADO E PROCESSO DE PRODUÇÃO DE POLIURETANO TERMOPLÁSTICO"**

A presente invenção refere-se a um poliuretano termoplástico preparado a partir de reagentes que compreendem: (a) poli-trimetileno éter glicol; (b) diisocianato; (c) extensor de cadeias de diol; e (d) terminal de cadeia de álcool monofuncional ou terminal de cadeia de amina monofuncional; e sua fabricação e uso.