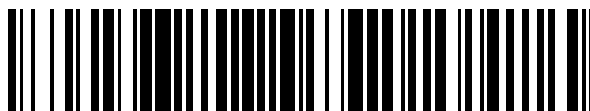


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 369**

51 Int. Cl.:

C08G 18/65 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02780674 .4**

96 Fecha de presentación: **14.11.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1456272**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.09.2004**

54 Título: **Poliuretanos termoplásticos altamente cristalinos extruibles**

30 Prioridad:
21.12.2001 US 36567

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.10.2012

73 Titular/es:
LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.
(100.0%)
9911 BRECKSVILLE ROAD
CLEVELAND, OH 44141-3247, US

72 Inventor/es:
ONDER, KEMEL

74 Agente/Representante:
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).

ES 2 389 369 T3

DESCRIPCIÓN

Poliuretanos termoplásticos altamente cristalinos extruibles

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de poliuretano termoplástico (TPU) que incluyen un componente retardante de la cristalización que ventajosamente mejora el comportamiento durante el procesamiento y permite que las composiciones altamente cristalinas se procesen en una extrusora. El componente retardante de la cristalización generalmente está presente en la composición de poliuretano en cantidades suficientes para reducir la formación de cristales durante el proceso de extrusión y retrasar esencialmente el comienzo de la cristalización hasta que la composición ha salido del troquel o salida de la extrusora, sin alterar las propiedades deseables del producto final. Los componentes retardantes de la cristalización comprenden dioles de cadena corta o monoméricos que están ramificados, sustituidos o contienen heteroátomos.

Antecedentes de la invención

Típicamente, los poliuretanos termoplásticos de fases separadas altamente cristalinos no se han utilizado en aplicaciones de extrusión puesto que las composiciones generalmente son difíciles de procesar, o incluso no procesables, puesto que cristalizan y forman conglomerados o acumulaciones de materia sólida en el equipo del proceso de extrusión. Adicionalmente, los intentos de prevenir la cristalización aumentando las temperaturas de procesamiento del equipo de extrusión han sido insatisfactorios y han dado como resultado productos que se descomponen por calor.

Los productos de poliuretano termoplástico (TPU) altamente cristalino con propiedades deseables para extrusión hasta ahora, en general, no han estado disponibles. Los poliuretanos termoplásticos con alta cristalinidad tienen una resistencia al desgaste y resistencia a disolventes más fuertes que sus homólogos poco cristalinos.

Los poliuretanos termoplásticos altamente cristalinos también fraguan más rápido durante el proceso de extrusión haciendo que las formas extruidas, tales como tubo flexible, tubo, láminas, películas, fibras y perfiles, sean más fáciles de manipular después de que el fundido polimérico sale del troquel de conformado. Esto es deseable porque conduce a un aumento de la productividad y a una mejor calidad del producto final.

El documento WO-A-94/15985 desvela composiciones de poliuretano termoplástico extruidas obtenidas a partir de un poliisocianato, un poliéterpoliol y dietilenglicol.

El documento EP-A-0347794 desvela un poliuretano termoplástico preparado por extrusión a partir de polibutilen adipato diol, MDI, 1,4-butanodiol y dipropilenglicol.

40 Sumario de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de poliuretano termoplástico extruidas que tienen alta cristalinidad. Ventajosamente, el poliuretano termoplástico incluye un componente para retrasar o retardar la cristalización que permite que las composiciones se extruyan fácilmente sin provocar una acumulación de sólidos o cristalización apreciable en una extrusora. Ventajosamente, el componente retardante de la cristalización desplaza o reduce la temperatura de cristalización de una composición cuando se compara con la misma composición sin el componente retardante de la cristalización.

Generalmente, los poliuretanos termoplásticos altamente cristalinos contienen una cantidad relativamente alta de segmentos duros. La cristalinidad se desea porque mejora las propiedades mecánicas, resistencia química y resistencia al calor del producto final. Los bajos niveles del componente retardante de la cristalización aún permiten que transcurra la cristalización de bloques duros, aunque a una velocidad muchos más lenta que sin el mismo. De esta manera, las propiedades deseables del polímero aún se retienen. La velocidad de cristalización más lenta, a su vez, no permite la formación de materia sólida cristalina o que se acumulen bloques en la extrusora. Pueden obtenerse productos cristalinos extruidos de alta calidad tales como películas, láminas o tubos.

En particular, la presente invención se refiere a

una composición de poliuretano termoplástico extruida que tiene un alto contenido cristalino que comprende el producto de reacción de una combinación de:

un componente poliol, en el que dicho componente poliol tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 10.000 por poliol y en el que dicho componente poliol se utiliza en una cantidad tal que el contenido del grupo hidroxilo es de 2 a 70 equivalentes por 100 equivalentes de los grupos hidroxilo totales presentes en la composición;

un componente diisocianato;

un componente prolongador de cadena, en el que dicho componente prolongador de cadena es un alcanodiol de cadena lineal, no ramificado libre de heteroátomos y que tiene de 2 a 6 átomos de carbono;

un componente retardante de la cristalización seleccionado entre dipropilenglicol, neopentilglicol, 2-metil-2,4-

pentanodiol o una combinación de los mismos y en el que el componente retardante de la cristalización se utiliza en una cantidad tal que el contenido de grupo hidroxilo es de 1 a 15 equivalentes por 100 equivalentes de los grupos hidroxilo totales del componente poliol, el componente prolongador de cadena y el componente retardante de la cristalización; y

5 opcionalmente un catalizador de poliuretano;

en el que dicha composición se ha extruido y en el que dicha composición tiene un contenido de segmento duro del 30 al 70%.

La presente invención se refiere adicionalmente a una proceso para preparar un

10 proceso para preparar un poliuretano termoplástico que tiene un alto contenido cristalino, que comprende la etapa de extruir en una extrusora la composición de poliuretano termoplástico como se ha definido anteriormente.

Las realizaciones preferidas de la invención resultan evidentes a partir de las reivindicaciones dependientes.

15 Breve descripción de los dibujos

Las Figuras 1 a 8 ilustran gráficos producidos por una calorimetría de exploración diferencial (DSC) para diversas formulaciones de poliuretano como se expone en la sección de Ejemplos.

20 Las Figuras 9 a 16 ilustran curvas de viscosidad en estado fundido para diversas formulaciones de poliuretano como se expone en la sección de Ejemplos.

En las Figuras 11 a 14 y 16 1 dyn/cm^2 corresponde a 0,1 Pa.

25 Descripción detallada de la invención

Los poliuretanos termoplásticos de la presente invención tienen un alto contenido cristalino e incluyen un componente retardante de la cristalización, tal como dipropilenglicol, que permite que las composiciones se extruyan y procesen en productos útiles.

30 La temperatura de cristalización de la composición puede determinarse típicamente por calorimetría de exploración diferencial. Generalmente, las composiciones cristalizadas pueden fundirse, solvarse o amorfizarse de otra manera y después recristalizarse. El término cristizable se refiere a composiciones que están a) cristalizadas o b) no cristalizadas, pero que son capaces de cristalización por una reducción en la temperatura de la composición.

35 Altamente cristalino o alto contenido cristalino se refiere a composiciones de poliuretano termoplástico que contienen al menos el 30 o 40% de contenido de segmento duro hasta el 70%. El contenido de segmento duro puede definirse como igual al total del porcentaje en peso del componente de isocianato, prolongadores de cadena y componente retardante de la cristalización dividido por el porcentaje en peso total de la composición de poliuretano termoplástico (porcentaje en peso del componente de isocianato, prolongador de cadena, componente retardante de la cristalización y componente poliol). Se sabe que no todos los polímeros altamente cristalinos están dentro del intervalo definido anteriormente de segmentos duros, pero que los mismos deben incluirse dentro del alcance de la invención. Los uretanos termoplásticos altamente cristalinos son aquellos que cristalizan fácilmente durante el proceso de extrusión en una extrusora. Su cristalinidad pueden cuantificarla también aquellos expertos en la materia por exploraciones DSC típicas, por ejemplo como se muestra en la Figura 1 a Figura 8 a continuación en este documento. Las composiciones que muestran generalmente una exotermia del calor de cristalización mayor de 4, deseablemente 4,5 y preferentemente 5 o 5,5 hasta 20, 25, 30 o 40 J/g, como se calcula por el ensayo ASTM D3417-99, (tercera curva de cada gráfico de DSC) durante el enfriamiento desde el estado fundido, pueden describirse como altamente cristalinas. Las composiciones de poliuretano termoplásticas se refieren a una composición que contiene poliuretano, a los reactivos usados para formar el poliuretano o a una combinación de los mismos, y pueden referirse a la composición antes de la extrusión, dentro de la extrusora o después de la extrusión.

Los poliuretanos termoplásticos de la presente invención generalmente se preparan combinando y haciendo reaccionar a) un componente poliol de al menos un intermedio terminado en hidroxilo tal como poliéster, poliéter, policarbonato o policaprolactona terminado en hidroxilo con b) al menos un componente de poliisocianato, c) un componente retardante de la cristalización, d) al menos un prolongador de cadena primario y opcionalmente, un catalizador. Estos reactivos generan un poliuretano termoplástico, por ejemplo, en una extrusora u otro recipiente de reacción.

Los componentes de la composición de poliuretano de alto contenido cristalino pueden combinarse para formar una composición de poliuretano antes de la introducción en la extrusora o pueden combinarse *in situ* dentro de la extrusora. El componente retardante de la cristalización típicamente se proporciona una cantidad suficiente para producir menor acumulación de poliuretano cristalizado o materia sólida en la extrusora que la que se encontraría usando la misma composición de poliuretano sin el componente retardante de la cristalización. Para los fines de esta comparación, la cantidad de acumulación para una cantidad dada de material que se ha extruido puede determinarse de una diversidad de maneras incluyendo, por ejemplo, comparar el espesor de la acumulación, el área superficial de la extrusora cubierta por la acumulación y/o el peso de la acumulación para una cantidad dada de

composición de poliuretano extruida en las mismas condiciones. Por ejemplo, para una extrusora, configuración de extrusora, condiciones de extrusión (por ejemplo temperaturas, presiones y velocidades de extrusión), y pérdida de tiempo dadas, la adición de un componente retardante de la cristalización puede reducir la acumulación en al menos un 90%. Las condiciones y cantidades de extrusión del componente retardante de la cristalización pueden elegirse de manera que la acumulación pueda reducirse generalmente en al menos un 95% e incluso en al menos un 98%, 99% o mayor. En al menos algunos casos, la adición de un componente retardante de la cristalización puede evitar, es decir, reducir en aproximadamente el 100%, lo que de otra manera sería una acumulación significativa para un conjunto dado de condiciones y periodo de tiempo. El porcentaje especificado de reducción en la acumulación se consigue si hay la reducción apropiada en la acumulación de acuerdo con al menos un criterio de medición, incluso si ese porcentaje de reducción no se satisface cuando se usan otros criterios de medición.

Poliol

Los poliuretanos termoplásticos de la presente invención incluyen un componente poliol que incluye, aunque sin limitación, poliésteres terminados en hidroxilo, poliéteres terminados en hidroxilo, policarbonatos terminados en hidroxilo, policaprolactonas terminadas en hidroxilo, poliácridatos terminados en hidroxilo y poliolefinas terminadas en hidroxilo.

La clase de poliésteres y poliéteres terminados en hidroxilo, a menudo poliésteres lineales, que tienen un peso molecular promedio en número, M_n , de al menos 500 y típicamente no mayor de 10.000 para proporcionar al poliuretano con una distribución de segmentos duros y blandos. El peso molecular promedio en número del poliéster terminado en hidroxilo típicamente está en el intervalo de 700 a 5.000 y a menudo está en el intervalo de 700 a 4.000. El peso molecular promedio en número puede determinarse, por ejemplo, por ensayo del 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 al número de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar un gramo del poliéster terminado en hidroxilo. Los poliésteres terminados en hidroxilo adecuados están disponibles en el mercado de compañías tales como, por ejemplo, Witco Corp. of Perth Amboy, NJ como Fomrez, Inolex Chemical Co. of Philadelphia, PA como Lexorez, y Ruco Polymer Corp. of Hicksville, NY como Rucofeld.

Los polímeros de poliéster terminados en hidroxilo pueden producirse, por ejemplo, (1) mediante una reacción de esterificación de uno o más ácidos o anhídridos dicarboxílicos usando uno o más glicoles o (2) una reacción de transesterificación de uno o más ésteres de ácidos dicarboxílicos usando uno o más glicoles. Se prefieren proporciones molares generalmente en exceso de más de un mol de glicol a ácido, anhídrido o éster, de manera que se obtienen cadenas lineales que tienen una preponderancia de grupos hidroxilo terminales.

Los ácidos dicarboxílicos adecuados para preparar un intermedio de poliéster terminado en hidroxilo incluyen ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos. 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 ácido succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebáico, dodecanodioico, isoftálico, tereftálico y ciclohexano dicarboxílico. Pueden usarse también los anhídridos de los ácidos dicarboxílicos anteriores tales como anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico. El ácido adípico es un ácido dicarboxílico usado habitualmente.

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 típicamente incluyen un grupo alquilo que normalmente tiene de 1 a 6 átomos, 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 y dodecametilenglicol. Los glicoles usados habitualmente son 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol.

La clase de poliéteres de poliéter terminados en hidroxilo se deriva de un diol o poliéter que tiene un total de 2 a 15 átomos de carbono. Por ejemplo, un alquil diol o glicol puede hacerse reaccionar con un éter, tal como óxido de alquilo, que tiene de 2 a 6 átomos de carbono. Los óxidos de alquilo adecuados incluyen, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno o mezclas de los mismos. Los poliéteres terminados en hidroxilo adecuados están disponibles en el mercado a partir de compañías tales como, por ejemplo, E. I. DuPont de Nemours Co., Inc. of Wilmington, DE como Terathane, BASF Corp. of Parsippany, NJ como poli THF y Penn Specialties of Philadelphia, PA como Polymeg.

Los poliéteres de poliéter adecuados incluyen, por ejemplo, poli(etilenglicol) que puede formarse haciendo reaccionar óxido de etileno con etilenglicol, poli(propilenglicol) que puede formarse haciendo reaccionar óxido de propileno con propilenglicol, poli(propileno-etilenglicol) que puede formarse haciendo reaccionar óxido de propileno y óxido de etileno con propilenglicol, poli(tetrametilenglicol) (PTMG) que puede formarse haciendo reaccionar agua con

tetrahidrofurano (THF). Otros polioles de poliéter adecuados incluyen aductos de poliamida de un óxido de alquileo incluyendo, por ejemplo, un aducto de etilendiamina que es el producto de reacción de etilendiamina y óxido de propileno, aducto de dietilentriamina que es el producto de reacción de dietilentriamina con óxido de propileno y polioles de poliéter de tipo poliamida similares. Los co-poliéteres pueden utilizarse también en la presente invención.

5 Los copoliéteres típicos incluyen el producto de reacción de THF y óxido de etileno o THF y óxido de propileno. Los co-poliéteres adecuados están disponibles en BASF Corp. of Parsippany, N. J. como Poli THF B, un copolímero de bloque, y poli THF R, un copolímero aleatorio.

10 Los intermedios de poliéter terminados en hidroxilo adecuados tienen un peso molecular promedio en número determinado por ensayo de los grupos funcionales terminales de al menos 500 y típicamente no mayor de 10.000 para producir una proporción deseada de segmentos blandos y duros del poliuretano. Típicamente, el peso molecular promedio en número del poliéter terminado en hidroxilo varía de 500 a 5.000. A menudo el peso molecular promedio número del poliéter terminado en hidroxilo varía de 700 a 3.000.

15 La clase de policarbonatos terminados en hidroxilo está disponible en el mercado en Stahl USA of Peabody, MA. Los policarbonatos terminados en hidroxilo adecuados pueden prepararse haciendo reaccionar un glicol con un carbonato. El documento U.S.-A-4.131.731, describe policarbonatos terminados en hidroxilo, su preparación y cómo pueden utilizarse. Tales policarbonatos son típicamente lineales. El peso molecular promedio en número de los policarbonatos terminados en hidroxilo generalmente es al menos 500 y típicamente no mayor de 3.000.

20 La clase de policaprolactonas terminadas en hidroxilo están disponibles en el mercado de compañías tales como, por ejemplo, Union Carbide Corp. of Danbury, CT. Las policaprolactonas terminadas en hidroxilo pueden formarse por reacción de una caprolactona con un glicol. Las caprolactonas adecuadas incluyen ϵ -caprolactona y metil ϵ -caprolactona. 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, y dodecametilenglicol. Los métodos para la preparación de policaprolactonas terminadas en hidroxilo generalmente son conocidos por los expertos en la materia.

30 Las poliolefinas terminadas en hidroxilo se preparan a partir de monómeros de olefina que tienen de 4 a 10 o 12 átomos de carbono, tales como butadieno. El peso molecular promedio en número de las poliolefinas terminadas en hidroxilo varía de 500 a 6.000 o 10.000. Las poliolefinas terminadas en hidroxilo están disponibles en Shell as Kraton Liquid L and Mitsubishi Chemical como Polytail H.

35 El componente polioli, tal como los polioles de poliéteres de la presente invención, tiene un contenido de insaturación generalmente menor de 0,10 o 0,05 meq/gramo, deseablemente menor de 0,02 o 0,03 meq/gramo y preferentemente menor de 0,015 meq/gramo (miliequivalentes por gramo) por polioli, según puede determinarse por métodos bien conocidos por los expertos en la materia. El peso molecular promedio en número del componente polioli de la presente invención, que puede comprender diferentes polioles como se ha definido anteriormente, generalmente es de 500 o 600 a 10.000, deseablemente de aproximadamente 700 o 5.000 y preferentemente de 1.000 a 4.000 por polioli. La funcionalidad hidroxilo promedio del componente polioli generalmente es de 1,8 a 2,2, deseablemente de 1,90 a 2,10 y preferentemente de 1,95 a 2,00 o 2,05. El componente polioli se utiliza en la composición de poliuretano termoplástico de la presente invención en cantidades tales que el contenido del grupo hidroxilo es de 2 a 70 equivalentes, deseablemente de 3 a 65 equivalentes y preferentemente de 5,5 o 10 a 50 o 60 equivalentes por 100 equivalentes de los grupos hidroxilo totales presentes en la composición de poliuretano termoplástico.

Poliisocianatos

50 Los poliuretanos de la presente invención proceden de un compuesto de isocianato. Para formar largas cadenas lineales de poliuretano, se utilizan diisocianatos difuncionales. Los poliisocianatos adecuados están disponibles en el mercado de compañías tales como, aunque sin limitación, Bayer AG of Leverkusen, Alemania como Mondur, The BASF Corporation of Parsippany, New Jersey como Luprinat, The Dow Chemical Company of Midland, Michigan como Isonate, y Huntsman Chemical of Utah como Rubinate. Los poliisocianatos de la presente invención generalmente tienen una fórmula $R(NCO)_n$, donde n es un número entero de 2. R puede ser un aromático, un cicloalifático, un alifático o combinaciones de los mismos que tienen de 2 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de poliisocianatos incluyen, aunque sin limitación, difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI); tolueno-2,4-diisocianato (TDI); tolueno-2,6-diisocianato (TDI); metilen bis (4-ciclohexilisocianato) (H_{12} MDI); 3-isocianato-metil-3,5,5-trimetil-ciclohexil isocianato (IPDI); 1,6-hexano diisocianato (HDI); naftaleno-1,5-diisocianato (NDI); 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato; polifenilpolimetilendiisocianato (PMDI); m-xilen diisocianato (XDI); 1,4-ciclohexil diisocianato (CHDI); diisocianato de isofozona; isómeros y mezclas o combinaciones de los mismos. Los isocianatos preferidos son aromáticos e incluyen difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI), incluyendo MDI polimérico y también H_{12} MDI que produce poliuretanos con un débil color amarillo.

Componente retardante de la cristalización

Un componente retardante de la cristalización se añade a los poliuretanos termoplásticos de alto contenido cristalino de la presente invención en cantidades suficientes para permitir que la composición se extruya. Es decir, sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que el componente retardante de la cristalización retrasa la formación de las estructuras cristalinas durante una cantidad de tiempo suficiente para permitir que la composición se procese por extrusión. El comienzo de la cristalización se retrasa de manera que preferentemente el 100% de la cristalización ocurre después del procesamiento del poliuretano termoplástico en la extrusora, es decir, después de que la composición salga o deje el troquel u orificio de la extrusora.

El componente retardante de la cristalización ventajosamente reduce o desplaza la temperatura de cristalización de una composición de poliuretano termoplástico cuando se compara con las mismas composiciones sin el componente retardante de la cristalización, permitiendo ventajosamente que las composiciones de alta cristalización no extruibles previamente se procesen en una extrusora. Los componentes retardantes de la cristalización generalmente tienen impedimentos estéricos, de manera que la formación cristalina se interrumpe o retrasa, permitiendo que el poliuretano termoplástico se procese. Los componentes retardantes de la cristalización son dioles de cadena corta o monoméricos que están ramificados, sustituidos y/o contienen heteroátomos (átomos distintos de carbono). Si el componente retardante de la cristalización es un diol que contiene aromático, la sustitución debe ser distinta de sustitución trans, es decir, puede que no haya sustancialmente isómeros trans, preferentemente de manera que al menos exista algo de impedimento estérico en el diol.

Los componentes retardantes de la cristalización se seleccionan entre dipropilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol 2-metil-2,4-pentanodiol, prefiriéndose el dipropilenglicol.

El componente retardante de la cristalización se utiliza en la composición de poliuretano termoplástico de la presente invención en cantidades tales que el contenido del grupo hidroxilo sea de 1 a 15 o 20 equivalentes, deseablemente de 2 o 3 a 15 equivalentes y preferentemente de 5 a 11 o 12 equivalentes por 100 equivalentes de los grupos hidroxilo, es decir, el componente poliol, el componente retardante de la cristalización y el componente prolongador de cadena presentes en la composición de uretano. Los componentes retardantes de la cristalización preferentemente deberían reaccionar a una velocidad similar a la de los prolongadores de cadena primarios o principales, tales como 1,4-butanodiol. El intervalo de peso molecular para el componente retardante de la cristalización es menor de 450 o 500 promedio en número.

Prolongadores de cadena

Los prolongadores de cadena se emplean deseablemente en las formulaciones de poliuretano de la presente invención generalmente para aumentar el peso molecular de las mismas, y se conocen bien en la técnica y en la bibliografía. También son responsables de la formación de los bloques duros cristalinos que conducen a los poliuretanos termoplásticos con propiedades mecánicas deseables. Tales prolongadores de cadena son alcanos dioles de cadena lineal, no sustituidos y no ramificados libres de heteroátomos que tienen un total de 2 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen etanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-propanodiol, 1,5-pentanodiol y, preferentemente, 1,4-butanodiol. Pueden utilizarse también mezclas de los prolongadores de cadena citados anteriormente.

Los prolongadores de cadena preferidos de la presente invención incluyen 1,4-butanodiol, etilenglicol, 1,6-hexanodiol, 1,3-propanodiol y 1,5-pentanodiol. La cantidad del uno o más prolongadores de cadena utilizados está basada en los equivalentes totales de los grupos hidroxilo de los componentes reactivos de la composición de poliuretano termoplástico. La cantidad de prolongador de cadena utilizado generalmente es aquella en la que el contenido del grupo hidroxilo es de 5 o 10 a 97 o 99 equivalentes, deseablemente de 20 a 95 equivalentes y preferentemente de 30 o 40 a 90 equivalentes basado en los 100 equivalentes de los grupos hidroxilo totales presentes en la composición de poliuretano.

La proporción en peso de equivalentes de los grupos funcionales poliisocianato a los grupos funcionales hidroxilo totales del componente poliol, el componente retardante de la cristalización y el prolongador de cadena generalmente es de 0,90 a 1,10, deseablemente de 0,95 a 1,05 y preferentemente de 0,98 a 1,03.

Catalizadores

Los catalizadores se usan opcionalmente, aunque preferentemente, en las mezclas de reacción de poliuretano de la presente invención. Cualquiera de los catalizadores empleados o conocidos convencionalmente en la técnica y en la bibliografía para catalizar la reacción de isocianato con un compuesto que contiene hidrógeno reactivo puede emplearse para este fin. Tales catalizadores incluyen sales de ácido orgánico o inorgánico, y 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 incluyen octoato estannoso, dioctoato de dibutil estaño, dilaurato de dibutil estaño y similares. Los catalizadores de amina orgánica terciaria representativos incluyen trietilamina, trietilendiamina, N,N,N'-tetrametiletildiamina, N,N,N'-tetraetiletildiamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N,N',N'-

tetrametilguanidina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N-dimetiletanolamina y N,N-dietiletanolamina.

La cantidad de catalizador empleado generalmente está dentro del intervalo de 20 a 500 partes en peso por partes en millón en peso del peso total de los poliisocianatos, el componente polioliol y el prolongador o prolongadores de cadena. Las mezclas de los catalizadores indicados anteriormente pueden utilizarse análogamente. Es deseable usar cantidades mínimas del catalizador para minimizar las reacciones secundarias. Los catalizadores preferidos incluyen octoato estannoso, dioctoato de dibutil estaño, dilaurato de dibutil estaño y octoato de bismuto.

Además de los componentes identificados anteriormente, las composiciones de poliuretano de la presente invención pueden contener también diversos aditivos, pigmentos, tinte y cargas utilizadas en cantidades convencionales que se conocen bien en la técnica y en la bibliografía.

Generalmente se utilizan aditivos que confieren propiedades deseadas a los poliuretanos termoplásticos, tales como diversos antioxidantes, diversos inhibidores de luz ultravioleta, ceras tales como ceras de amida y ceras de éster y agentes espesantes. Las cargas, cuando se utilizan, generalmente son cargas minerales, es decir, inorgánicas, e incluyen mica molida, talco, arcilla caolinita, carbonato de calcio, sulfato de calcio, sílice coloidal, sílice pirógena, wolastonita, microesferas de vidrio huecas, fibras de vidrio, carbono y grafito, diversos óxidos metálicos tales como cinc, zirconio, titanio, cuarzo molido, diversos silicatos metálicos, polvos metálicos tales como plomo, aluminio y bronce.

Si se desea que la composición de poliuretano de la presente invención tenga un color o tonalidad, puede utilizarse cualquier pigmento o tinte convencional en las cantidades convencionales. De esta manera, puede utilizarse cualquier pigmento conocido en la técnica y en la bibliografía tal como, por ejemplo, dióxido de titanio, óxido de hierro, negro de humo así como diversos tintes con la condición de que no interfieran con las diversas reacciones del uretano.

Los elastómeros de poliuretano termoplásticos de la invención pueden prepararse mediante procesos que son convencionales en la técnica para la síntesis de elastómeros de poliuretano tales como, aunque sin limitación, procesos de prepolímero en dos etapas o, preferentemente una técnica de una sola etapa (mezcla madre). En el proceso en dos etapas, el prepolímero se forma haciendo reaccionar el componente polioliol con el componente poliisocianato para formar un prepolímero terminado en isocianato cuya cadena se alarga posteriormente. En el procedimiento de una sola etapa preferido, todos los reactantes se juntan y se hacen reaccionar simultáneamente o sustancialmente simultáneamente. El procedimiento de una sola etapa se realiza preferentemente en una extrusora, por ejemplo de un solo tornillo, de doble tornillo (deseada), en la que los componentes formadores, es decir, los polioles, los poliisocianatos y el prolongador o prolongadores de cadena, el catalizador o catalizadores y cualquier otro aditivo, etc., si se desea, se introducen individualmente o como una mezcla en la extrusora, y se hacen reaccionar a una temperatura generalmente de 100 a 300 °C, deseablemente de 150 a 250 °C y preferentemente de 150 a 240 °C.

Los poliuretanos resultantes de la presente invención tienen un peso molecular promedio en peso generalmente de 50.000 a 500.000, deseablemente de 75.000 a 250.000 y preferentemente de 100.000 a 150.000, medido por cromatografía de permeación en gel frente a patrones de poliestireno. Los poliuretanos generalmente tiene una dureza que varía de 65 Shore A a 80 D o incluso más duros.

El poliuretano termoplástico de alto contenido cristalino resultante puede extruirse en cualquier producto final deseado o forma, o puede enfriarse y granularse para almacenamiento o transporte a granel. El extruido puede procesarse también adicionalmente de forma inmediata para dar un producto de uso final deseado.

Los poliuretanos termoplásticos de alto contenido cristalino de la presente invención ventajosamente son adecuados para muchas aplicaciones incluyendo, aunque sin limitación, membranas, películas o láminas transpirables que pueden utilizarse para envoltorios domésticos, materiales o membranas para tejado, tubos, revestimiento de hilos y cables, piezas moldeadas, suelas de zapatos, tubos flexibles, películas para laminado, cinturillas, y estructuras elásticas, tales como fibras.

La presente invención se entenderá mejor por referencia los siguientes ejemplos, que sirven para ilustrar la invención.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos confirman el efecto drástico de los componentes retardantes de la cristalización sobre la estabilidad en estado fundido de los TPU. Las composiciones mostradas a continuación en este documento se ensayaron en condiciones dinámicas (a una frecuencia de 100 radianes/segundo) con un viscosímetro de estado fundido de placas paralelas de acuerdo con ASTM D4440-95a durante un periodo de dos horas.

Ejemplo 1 (que no está de acuerdo con la invención): Sin componente retardante de la cristalización; contenido de segmento duro 31,2%.

Ejemplo 1

COMPONENTE REACTIVO	Peso EQ.	Equivalentes	PESO Eq*EQ	% PESO
MDI (poliisocianato)	125,20	2,93	366,64	25,08
Butanodiol (prolongador de cadena)	45,06	1,92	86,56	5,92
DPG Dipropilenglicol (crc)	67,09	0,00	0,00	0,00
PTMEG 2000 (poliol)	1000,00	1,00	1000,00	68,40
OH TOTAL		2,92	1086,56	74,32
OH Y NCO TOTAL			1453,20	99,40
COMPONENTE NO REACTIVO			PESO CAL	% PESO
Octoato Estannoso (catalizador)			0,07	0,01
IRGANOX 1010			4,39	0,30
Tinuvin 328			4,39	0,30
ADITIVOS TOTALES			8,85	0,61
TOTAL PARA EL ENSAYO			1462,04	100,00

La Figura 9 ilustra un gráfico de datos de viscosidad calculados a partir de la formulación de poliuretano de los Ejemplos. Esta composición es un TPU con una dureza de 75 A. Sin componente retardante de la cristalización, la viscosidad en estado fundido compleja, ETA^* (Pa-s), aumentó gradualmente durante el periodo de ensayo de 2 horas debido a las restricciones de flujo impuestas por la cristalización de los bloques duros. El producto de esta naturaleza se espera que se congele gradualmente en los puntos muertos de una extrusora en las partes de la estructura cristalina sólidas que luego se liberarán en la corriente de fundido de vez en cuando durante el transcurso de la extrusión, estropeando la calidad del extruido tal como películas, tubos, etc. G' es el componente elástico de la viscosidad y G'' es el componente viscoso de la viscosidad.

Ejemplo 2: 10 Equivalentes de Componente Retardante de la Cristalización, Contenido de Segmento Duro 31,6%.

Ejemplo 2

COMPONENTE REACTIVO	Peso EQ.	Equivalentes	Peso Eq*EQ	% PESO
MDI (poliisocianato)	125,20	2,9410	368,21	24,967
Butanodiol (prolongador de cadena)	45,06	1,6469	174,21	5,032
DPG Dipropilenglicol (crc)	67,09	0,2941	19,73	1,338
PTMEG 2000 (poliol)	1000,00	1,0000	1000,00	67,808
OH TOTAL		2,9410	1093,94	74,178
OH Y NCO TOTAL			1462,15	99,1445
COMPONENTE NO REACTIVO			PESO CAL	% PESO
Octoato Estannoso (catalizador)			0,07	0,005
Acrawax C			3,69	0,250
IRGANOX 1010			4,42	0,300
Tinuvin 328			4,42	0,300
ADITIVOS TOTALES			12,61	0,856
TOTAL PARA EL ENSAYO			1474,76	100,00

La Figura 10 ilustra un gráfico de datos de viscosidad calculados a partir de la formulación de poliuretano del Ejemplo 2. El mismo ensayo de TPU con la misma dureza fabricado reemplazando un 10% del peso equivalente del prolongador de cadena principal 1,4-butanodiol (BDO) por dipropilenglicol (DPG). El ensayo muestra claramente que la viscosidad en estado fundido compleja es más plana y no sube significativamente durante el transcurso del ensayo. Esto indica una buena procesabilidad de la extrusión. Para confirmar la capacidad de extrusión indicada, la formulación de TPU se aumentó de escala en un reactor piloto (extrusora Werner Pfleiderer de doble tornillo de 40 mm) y se extruyó en una película soplada de excelente calidad en una extrusora Killion de un solo tornillo de 6,35 cm (2 1/2").

Ejemplo 3 (Ejemplo Comparativo): 0 Equivalentes de Componente Retardante de la Cristalización, Contenido de Segmento Duro 65,1%.

Ejemplo 3

COMPONENTE REACTIVO	Peso EQ.	Equivalentes	Peso Eq*EQ	% PESO
MDI (poliisocianato)	125,20	6,9321	867,89	50,040
Butanodiol (prolongador de cadena)	45,06	5,6321	253,78	14,632
PTMEG 1000 (poliol)	500,00	1,0000	500,00	28,828
PTMEG 650 (poliol)	335,00	0,3000	100,50	5,794
DPG Dipropilenglicol (crc)	67,09	0,0000	0,00	0,000
OH TOTAL		6,9321	854,28	49,255

COMPONENTE REACTIVO	Peso EQ.	Equivalentes	Peso Eq*EQ	% PESO
OH Y NCO TOTAL			1722,18	99,295
COMPONENTE NO REACTIVO			PESO CAL	% PESO
Octoato Estannoso (catalizador)			0,09	0,005
IRGANOX 1010			6,94	0,400
Tinuvin 328			5,20	0,300
ADITIVOS TOTALES			12,23	0,705
TOTAL PARA EL ENSAYO			1734,40	100,00

La Figura 11 ilustra un gráfico de datos de viscosidad calculados a partir de la formulación de poliuretano del Ejemplo 3. La Figura 11 muestra la estabilidad en estado fundido de éter con una dureza Shore D 65 altamente cristalino. El rápido aumento en la viscosidad compleja en estado fundido indica que este producto no es adecuado para el proceso de extrusión. Los intentos de extruir este producto dieron como resultado una solidificación significativa en el troquel y canales de paso del tornillo de la extrusora.

Ejemplo 4: 15 Equivalentes de Componente Retardante de la Cristalización, Contenido de Segmento Duro 66,6%.

Ejemplo 4

COMPONENTE REACTIVO	Peso EQ.	Equivalentes	Peso Eq*EQ	% PESO
MDI (poliisocianato)	125,20	7,2115	902,88	50,040
Butanodiol (prolongador de cadena)	45,06	4,8298	217,63	12,062
PTMEG 1000 (poliol)	498,00	1,0000	498,00	27,601
PTMEG 650 (poliol)	335,00	0,3000	100,50	5,570
DPG Dipropilenglicol (crc)	67,09	1,0817	72,57	4,022
OH TOTAL		7,2115	888,70	49,255
OH Y NCO TOTAL			1791,59	99,295
COMPONENTE NO REACTIVO			PESO CAL	% PESO
Octoato Estannoso (catalizador)			0,09	0,005
IRGANOX 1010			7,22	0,400
Tinuvin 328			5,41	0,300
ADITIVOS TOTALES			12,72	0,705
TOTAL PARA EL ENSAYO			1804,31	100,00

La Figura 12 ilustra un gráfico de datos de viscosidad calculados a partir de la formulación de poliuretano del Ejemplo 4. La Figura 12 muestra la estabilidad en estado fundido de un producto de éter similar al del Ejemplo 3 modificado con 15 equivalentes de dipropilenglicol (DPG). El aumento en la viscosidad en estado fundido es moderado y gradual. Este material se extruyó con éxito en tubos y láminas en una extrusora Killion de 6,35 cm (2 ½").

Ejemplo 5 (Ejemplo Comparativo): 0 Equivalentes de Componente Retardante de la Cristalización, Contenido de Segmento Duro 58,9%.

Ejemplo 5

COMPONENTE REACTIVO	Peso EQ.	Equivalentes	Peso Eq*EQ	% PESO
MDI (poliisocianato)	125,20	13,1205	11642,69	43,789
BDO (prolongador de cadena)	45,06	12,1205	1546,15	14,559
Ester Poliol (poliol)	1525,00	1,0000	1525,00	40,652
OH TOTAL		13,1205	12071,15	55,211
OH Y NCO TOTAL			13713,84	99,000
COMPONENTE NO REACTIVO			PESO CAL	% PESO
ACRAWAX C			9,38	0,250
IRGANOX 1010			19,38	0,250
Stabaxol P-200			18,76	0,500
ADITIVOS TOTALES			37,51	1,000
TOTALES PARA EL ENSAYO			3751,36	100,000

La Figura 13 ilustra un gráfico de datos de viscosidad calculados a partir de la formulación de poliuretano del Ejemplo 5. La Figura 13 muestra las curvas en estado fundido de un TPU basado en éster poliol de 55 D altamente cristalino. El rápido aumento en la viscosidad debido a la cristalización supera la capacidad de la máquina viscosímetro para completar el ensayo después de 25 minutos. Este producto no pudo extruirse en una extrusora.

Ejemplo 6: 10 Equivalentes de Componente Retardante de la Cristalización, Contenido de Segmento Duro 59,7%.

Ejemplo 6

COMPONENTE REACTIVO	Peso EQ.	Equivalentes	Peso Eq*EQ	% PESO
MDI (poliisocianato)	125,20	13,382	1675,40	43,811
BDO (prolongador de cadena)	45,06	11,044	497,62	13,013
Ester Poliol (poliol)	1525,00	1,000	1525,00	39,878
Dipropilenglicol DPG (crc).	67,09	1,338	89,78	2,348
OH TOTAL		13,382	2112,40	55,239
OH Y NCO TOTAL			3787,80	99,050
COMPONENTE NO REACTIVO			PESO CAL	% PESO
ACRAWAX C			7,65	0,200
IRGANOX 1010			9,56	0,250
Stabaxol P-200			19,12	0,500
ADITIVOS TOTALES			36,33	0,950
TOTALES PARA EL ENSAYO			3824,13	100,000

La Figura 14 ilustra un gráfico de datos de viscosidad calculados a partir de la formulación de poliuretano del Ejemplo 6. Las curvas en estado fundido en la Figura 14 muestran el producto éster del Ejemplo 5 modificado con 10 equivalentes de dipropilenglicol (DPG). Este producto se extruyó satisfactoriamente en un tubo en una extrusora Killion de 6,35 cm (2 ½").

(Ejemplo Comparativo)

Ejemplo 7 (Ejemplo Comparativo): 0 Equivalentes de Componente Retardante de la Cristalización, Contenido de Segmento Duro 48,4%.

Ejemplo 7

COMPONENTE REACTIVO	Peso EQ.	Equivalentes	Peso Eq*EQ	% PESO
MDI (poliisocianato)	125,20	13,1225	1642,94	39,938
BDO (prolongador de cadena)	27,19	12,1225	329,62	8,013
Ester Poliol (poliol)	2100,00	1,0000	2100,00	51,049
Dipropilenglicol DPG (crc)	67,09	0,0000	0,00	0,000
OH TOTAL		13,1225	2429,62	59,062
OH Y NCO TOTAL			4072,55	99,000
COMPONENTE NO REACTIVO			PESO CAL	% PESO
ACRAWAX C			10,28	0,250
IRGANOX 1010			10,28	0,250
Stabaxol P-200			20,57	0,500
ADITIVOS TOTALES			41,14	1,000
TOTALES PARA EL ENSAYO			4113,69	100,000

La Figura 15 ilustra un gráfico de datos de viscosidad calculados a partir de la formulación de poliuretano del Ejemplo 7. La Figura 15 muestra la curva de viscosidad en estado fundido de un éster altamente cristalino no modificado de dureza 50 D. Como en las comparaciones anteriores el producto de la Figura 15 no pudo extruirse mientras que el producto modificado de la Figura 16 generado a partir de la formulación de poliuretano del Ejemplo 8 se extruye fácilmente.

Ejemplo 8: 10 Equivalentes de Componente Retardante de la Cristalización, Contenido de Segmento Duro 54,6%.

Ejemplo 8

COMPONENTE REACTIVO	Peso EQ.	Equivalentes	Peso Eq*EQ	% PESO
MDI (poliisocianato)	125,20	14,9032	1865,88	39,938
BDO (prolongador de cadena)	45,06	12,4129	559,32	11,972
Ester Poliol (poliol)	2100,00	1,0000	2100,00	44,950
Dipropilenglicol DPG (crc)	67,09	1,4903	99,99	2,140
OH TOTAL		14,9032	2759,31	59,062
OH Y NCO TOTAL			4625,19	99,000
COMPONENTE NO REACTIVO			PESO CAL	% PESO
ACRAWAX C			11,68	0,250
IRGANOX 1010			11,68	0,250
Stabaxol P-200			23,36	0,500
ADITIVOS TOTALES			46,72	1,000
TOTALES PARA EL ENSAYO			14671,91	100,000

ES 2 389 369 T3

Las siguientes composiciones se analizaron por DSC para ilustrar el efecto de la composición de cristalización de la presente invención.

Formulación para la Figura (DSC), Sin Componente Retardante de la Cristalización

5

COMPONENTE REACTIVO	Peso EQ.	Equivalentes	Peso Eq*EQ	% PESO
MDI (poliisocianato)	125,20	13,1205	1642,69	43,789
BDO (prolongador de cadena)	45,06	12,1205	546,15	14,559
Ester Poliol (poliol)	1525,00	1,0000	1525,00	40,652
Dipropilenglicol DPG (crc)	0,00	0,0000	0,00	0,000
OH TOTAL		13,1205	2071,15	55,211
OH Y NCO TOTAL			3713,84	99,000
COMPONENTE NO REACTIVO			PESO CAL	% PESO
ACRAWAX C -			9,38	0,250
IRGANOX 1010			9,38	0,250
Stabaxol P-200	-		18,76	0,500
ADITIVOS TOTALES			37,51	1,000
TOTALES PARA EL ENSAYO			3751,36	100,000

Formulación de la Figura 2 (OSC), 10 Equivalentes de Componentes Retardantes de la Cristalización por 100 Equivalentes de OH

COMPONENTE REACTIVO	Peso EQ.	Equivalentes	PESO Eq*EQ	% PESO
MDI (poliisocianato)	125,20	13,382	1675,40	43,811
BDO (prolongador de cadena)	45,06	11,044	497,62	13,013
Ester Poliol (poliol)	1525,00	1,0000	1525,00	39,878
Dipropilenglicol DPG (crc)	67,09	9,338	89,78	2,348
OH TOTAL		13382	2112,40	55,239
OH Y NCO TOTAL			3787,80	99,050
COMPONENTE NO REACTIVO			PESO CAL	% PESO
ACRAWAX C			7,65	0,200
IRGANOX 1010			9,56	0,250
Stabaxol P-200			19,12	0,500
ADITIVOS TOTALES			36,33	0,950
TOTALES PARA EL ENSAYO			3824,13	100,000

10

Formulación para la Figura 3 (DSC), Sin Componente Retardante de la Cristalización

COMPONENTE REACTIVO	Peso EQ.	Equivalente	Peso Eq*EQ	% PESO
MDI (poliisocianato)	125,20	3,4965	437,77	41,430
BDO (prolongador de cadena)	45,06	2,4965	112,49	10,646
PTMEG 1000	500,00	1,0000	500,00	47,319
Dipropilenglicol DPG (crc)	67,09	0,0000	0,00	0,000
OH TOTAL		3,4965	612,49	57,965
OH Y NCO TOTAL			1050,26	99,395
COMPONENTE NO REACTIVO			PESO CAL	% PESO
Octoato Estannoso			0,05	0,005
IRGANOX 1010			3,17	0,300
Tinuvin 328			3,17	0,300
TOTALES PARA EL ENSAYO			1056,65	100,000

Formulación para la Figura 4 (DSC), 8,8 Equivalentes de los Componentes Retardantes de la Cristalización por 100 Equivalentes de OH

15

COMPONENTE REACTIVO	Peso EQ.	Equivalentes	Peso Eq*EQ	% PESO
MDI (poliisocianato)	125,20	3,6856	467,44	42,187
Butanodiol (prolongador de cadena)	45,06	2,3529	106,02	9,693
PTMEG 1000 (poliol)	498,00	1,0000	498,00	45,530
Dipropilenglicol DPG (crc)	67,09	0,3235	21,7	1,984
OH TOTAL		3,6764	625,73	57,208
OH Y NCO TOTAL			1087,17	99,395
COMPONENTE NO REACTIVO			PESO CAL	% PESO
Octoato Estannoso (catalizador)			0,05	0,005
IRGANOX 1010			3,28	0,300
Tinuvin 328			3,28	0,30

ES 2 389 369 T3

COMPONENTE REACTIVO	Peso EQ.	Equivalentes	Peso Eq*EQ	% PESO
No reactantes Totales			6,62	0,605
TOTAL PARA EL ENSAYO			1093,78	100,000

Formulación para la Figura 5 (DSC), Sin Componente Retardante de la Cristalización = 0 Equivalentes

COMPONENTE REACTIVO	Peso EQ.	Equivalentes	Peso Eq*EQ	% PESO
MDI (poliisocianato)	125,20	13,1225	1642,94	39,938
BDO (prolongador de cadena)	27,19	12,1225	329,62	8,013
Ester poliol (poliol)	2100,00	1,0000	2100,00	51,049
Dipropilenglicol DPG (crc)	67,09	0,0000	0,00	0,000
OH TOTAL	13,1225	13,1225	2429,62	59,062
OH Y NCO TOTAL			4072,55	99,000
COMPONENTES NO REACTIVOS			PESO CAL	% PESO
ACRAWAX C			10,28	0,250
IRGANOX 1010			10,28	0,250
Stabaxol P-200			20,57	0,500
			41,14	1,000
Totales para el Ensayo			4113,69	100,000

- 5 Formulación para la Figura 6 (DSC), 10 Equivalentes de los Componentes Retardantes de la Cristalización por 100 Equivalentes de OH

COMPONENTE REACTIVO	Peso EQ.	Equivalentes	Peso Eq*EQ	% PESO
MDI (poliisocianato)	125,20	14,9032	1865,88	39,938
BDO (prolongador de cadena)	45,06	12,4129	559,32	11,972
Ester Poliol (poliol)	2100,00	1,0000	2100,00	44,950
Dipropilenglicol DPG 1 (crc)	67,09	1,4903	99,99	2,140
OH TOTAL		14,9032	2759,31	59,062
OH Y NCO TOTAL			4625,19	99,000
COMPONENTE NO REACTIVO			PESO CAL	% PESO
ACRAWAX C			11,68	0,250
IRGANOX 1010			11,68	0,250
Stabaxol P-200			23,36	0,500
			46,72	1,000
TOTALES PARA EL ENSAYO			4671,91	100,000

Formulación para la Figura 7 (DSC), Sin Componente Retardante de la Cristalización = 0 Equivalentes

10

COMPONENTE REACTIVO	Peso EQ.	Equivalentes	Peso Eq*EQ	% PESO
MDI (poliisocianato)	125,20	2,93	366,64	25,08
Butanodiol (prolongador de cadena)	45,06	1,92	86,56	5,92
DPG Dipropilenglicol (crc)	67,09	0,00	0,00	0,00
PTMEG 2000 (poliol)	1000,00	1,00	1000,00	68,40
OH TOTAL		2,92	1086,56	74,32
OH Y NCO TOTAL			1453,20	99,40
COMPONENTE NO REACTIVO			PESO CAL	% PESO
Octoato Estannoso (catalizador)			0,07	0,01
Acrawax C			0,00	0,00
IRGANOX 1010			4,39	0,30
Tinuvin 328			4,39	0,30
			8,85	0,61
TOTAL PARA EL ENSAYO			1462,04	100,00

Formulación para la Figura 8 (DSC), 10 Equivalentes de Componentes Retardantes de la Cristalización por 100 Equivalentes de OH

COMPONENTE REACTIVO	Peso EQ.	Equivalentes	Peso Eq*EQ	% PESO
MDI (poliisocianato)	125,20	2,9410	368,21	24,967
Butanodiol (prolongador de cadena)	145,06	1,6469	74,21	5,032
DPG Dipropilenglicol (crc)	67,09	0,2941	19,73	1,338
PTMEG 2000 (poliol)	1000,00	1,0000	1000,00	67,808
OH TOTAL		2,9410	1093,94	74,178
OH Y NCO TOTAL			1462,15	99,145

COMPONENTE REACTIVO	Peso EQ.	Equivalentes	Peso Eq*EQ	% PESO
COMPONENTE NO REACTIVO			PESO CAL	% PESO
Octoato Estannoso (catalizador)			0,07	0,005
Acrawax C			3,69	0,250
IRGANOX 1010			4,42	0,300
Tinuvin 328			4,42	0,300
			12,61	0,855
TOTAL PARA EL ENSAYO		1474,76	1474,76	100,00

La Figura 1 muestra la exploración DSC de un TPU de éster sin modificador de DPG. La velocidad de cristalización relativa está indicada por el pico de la temperatura de cristalización Tc a 121,6 °C y 136,2 °C, cuanto mayor sea el pico de temperatura más rápida será la velocidad de cristalización. Cuando más perfecto es el cristal mayor es el pico. En la Figura 2 este pico se reduce a 108,7 °C reemplazando un 10% del OH TOTAL por DPG como prolongador de cadena. También puede usarse la intensidad relativa del pico de fusión más alto de la exploración (mostrado por la curva media) para anticipar los problemas de extrusión potenciales. Cuando más largo e intenso sea este pico, más difícil será la capacidad de procesamiento de extrusión del TPU debido a la cristalización prematura del producto dentro de la extrusora. La Figura 1 muestra este pico a 222,4 °C y más intenso que el mismo pico en la Figura 2 a 217,8 °C. Analizando las curvas DSC de la Figura 1 y la Figura 2 se puede decir, por lo tanto, que el TPU de la Figura 2 era más fácil de extruir que el TPU de la Figura 1.

Aplicando el mismo análisis a los TPU mostrados en las Figuras 3 a 8, puede resumirse que el TPU modificado con CRC en las Figuras 4, 6 y 8 se extruirá más fácilmente que el TPU no modificado mostrado en las Figuras 3, 5 y 7, respectivamente.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de poliuretano termoplástico extruida que tiene un alto contenido cristalino que comprende el producto de reacción de una combinación de:

un componente poliol, en el que dicho componente poliol tiene un peso molecular promedio en peso de 500 a 10.000 por poliol y en el que dicho componente poliol se utiliza en una cantidad tal que el contenido del grupo hidroxilo es de 2 a 70 equivalentes por 100 equivalentes de los grupos hidroxilo totales presentes en la composición;

un componente diisocianato;

un componente prolongador de cadena, en el que dicho componente prolongador de cadena es un alcanodiol de cadena lineal, no sustituido, no ramificado, libre de heteroátomos y que tiene de 2 a 6 átomos de carbono;

un componente retardante de la cristalización seleccionado entre dipropilenglicol, neopentilglicol, 2-metil-2,4-pentanodiol, o una combinación de los mismos, y en el que el componente retardante de la cristalización se utiliza en una cantidad tal que el contenido de grupo hidroxilo es de 1 a 15 equivalentes por 100 equivalentes de los grupos hidroxilo totales del componente poliol, el componente prolongador de cadena y el componente retardante de la cristalización; y

opcionalmente, un catalizador de poliuretano;

en el que dicha composición se ha extruido y en el que dicha composición tiene un contenido de segmento duro del 30 al 70%.

2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho componente poliol comprende poliésteres terminados en hidroxilo, poliéteres terminados en hidroxilo, policarbonatos terminados en hidroxilo, policaprolactonas terminadas en hidroxilo, poliolefinas terminadas en hidroxilo, poliacrilatos terminados en hidroxilo o una combinación de los mismos.

3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho componente diisocianato comprende difenilmetano-4,4'-diisocianato.

4. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la proporción de peso equivalente de grupos funcionales isocianato a grupos funcionales hidroxilo totales del componente poliol, el componente retardante de la cristalización y el componente prolongador de cadena es de 0,90 a 1,10.

5. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha composición tiene un contenido de segmento duro del 4 al 70%.

6. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente retardante de la cristalización se utiliza en una cantidad tal que el contenido del grupo hidroxilo es de 2 a 12 equivalentes por 100 equivalentes de los grupos hidroxilo totales del componente poliol, el componente prolongador de cadena y el componente retardante de la cristalización.

7. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho componente prolongador de cadena es 1,4-butanodiol, etilenglicol, 1,6-hexanodiol, 1,3-propanodiol, y 1,5-pentanodiol, o combinaciones de los mismos.

8. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que en la que dicho catalizador está presente y comprende octoato estannoso, dioctoato de dibutil estaño, dilaurato de dibutil estaño, octoato de bismuto o una combinación de los mismos.

9. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha composición se ha extruido en una membrana, película transpirable, lámina, tubo, revestimiento para hilo o cable, suela de zapato, tubo flexible o una fibra.

10. Una composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 que tiene una exotermia de calor de cristalización mayor de 4 J/g durante el enfriamiento desde el estado fundido.

11. Una composición de acuerdo con la reivindicación 10, en la que dicha composición tiene una exotermia del calor de cristalización de 5 a 40 J/g durante el enfriamiento desde el estado fundido.

12. Un proceso para preparar un poliuretano termoplástico que tiene un alto contenido cristalino, que comprende la etapa de extruir en una extrusora la composición de poliuretano termoplástico como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

13. Una membrana, película transpirable, lámina, tubo, revestimiento de hilo o cable, suela de zapato, tubo flexible o una fibra que puede obtenerse por el proceso de la reivindicación 12.

FIG. 1

Éster TPU, contenido de segmento duro 58,9% sin CRC

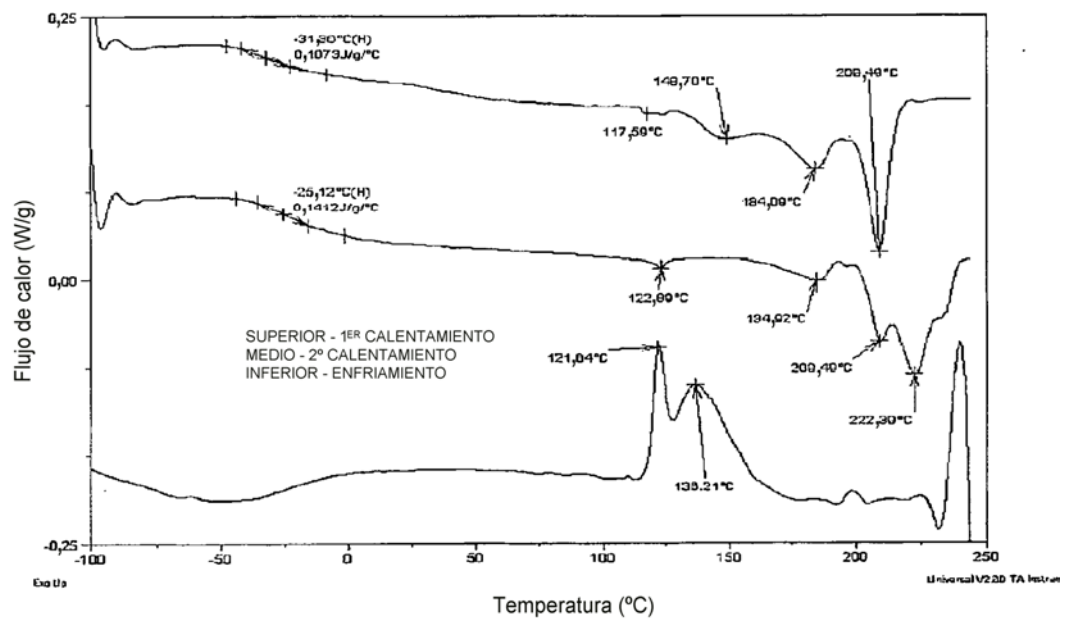


FIG. 2

**Éster TPU, contenido de segmento duro 59,7%
con 10 equivalentes de CRC**

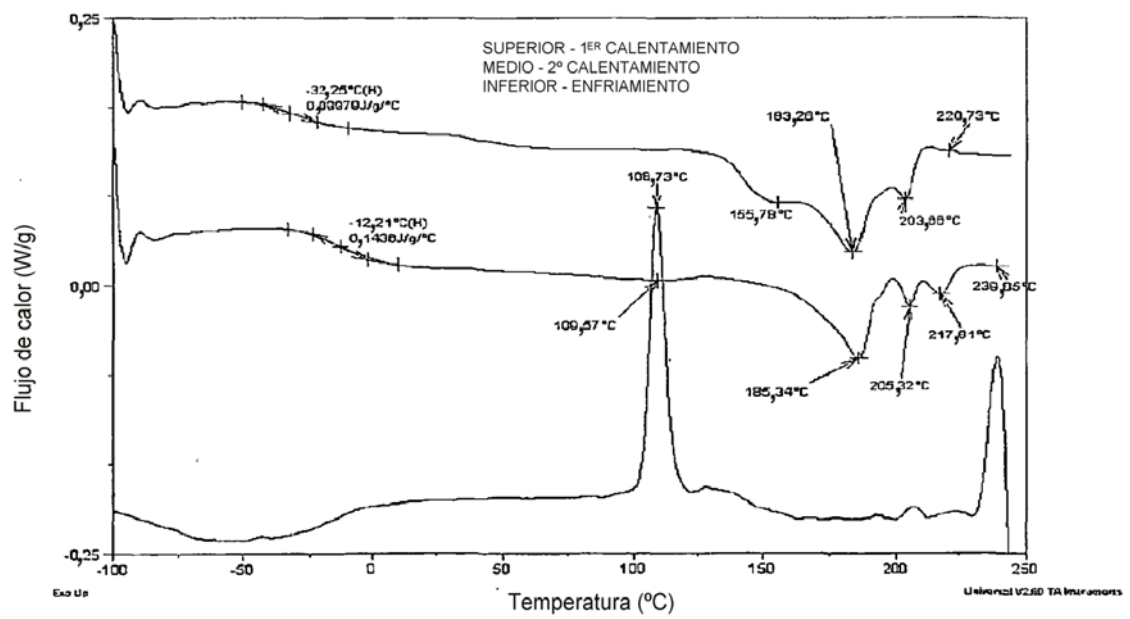


FIG. 3

Éter TPU, contenido de segmento duro 52,4% sin CRC

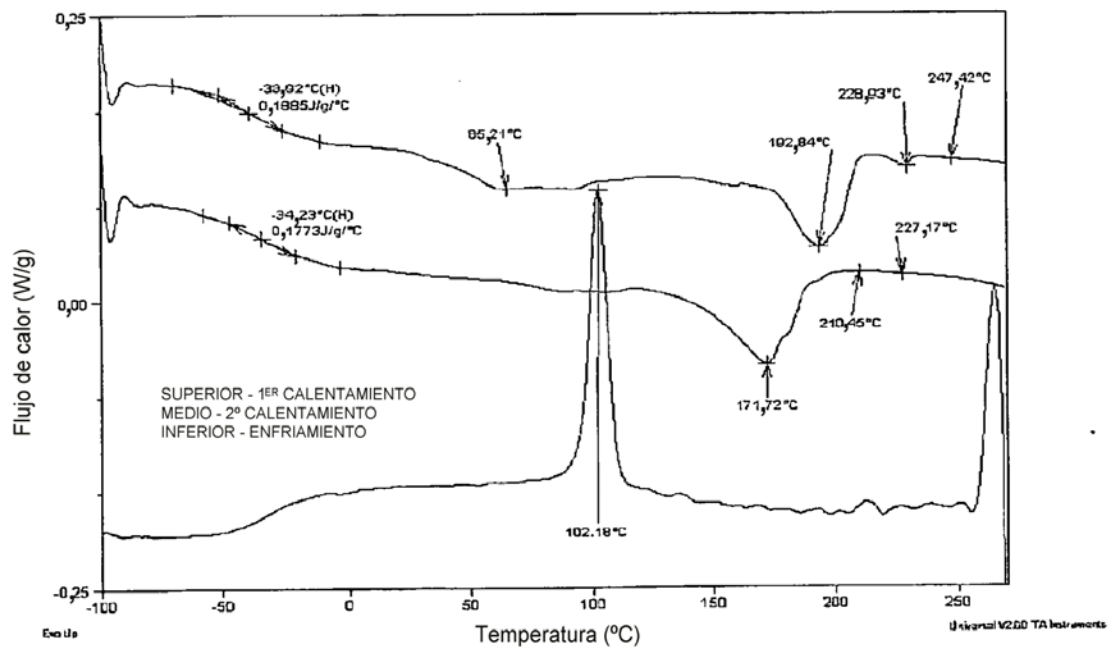


FIG. 4

**Éter TPU, contenido de segmento duro 54,2%
con 8,8 equivalentes de CRC**

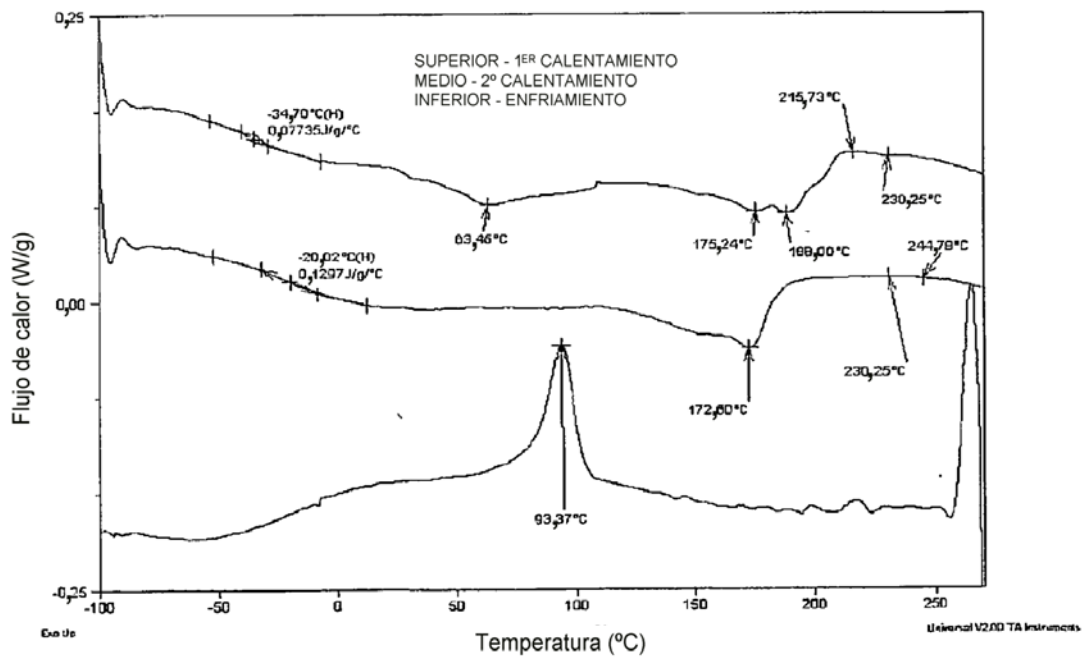


FIG. 5

Éster TPU, contenido de segmento duro 48,4,9% sin CRC

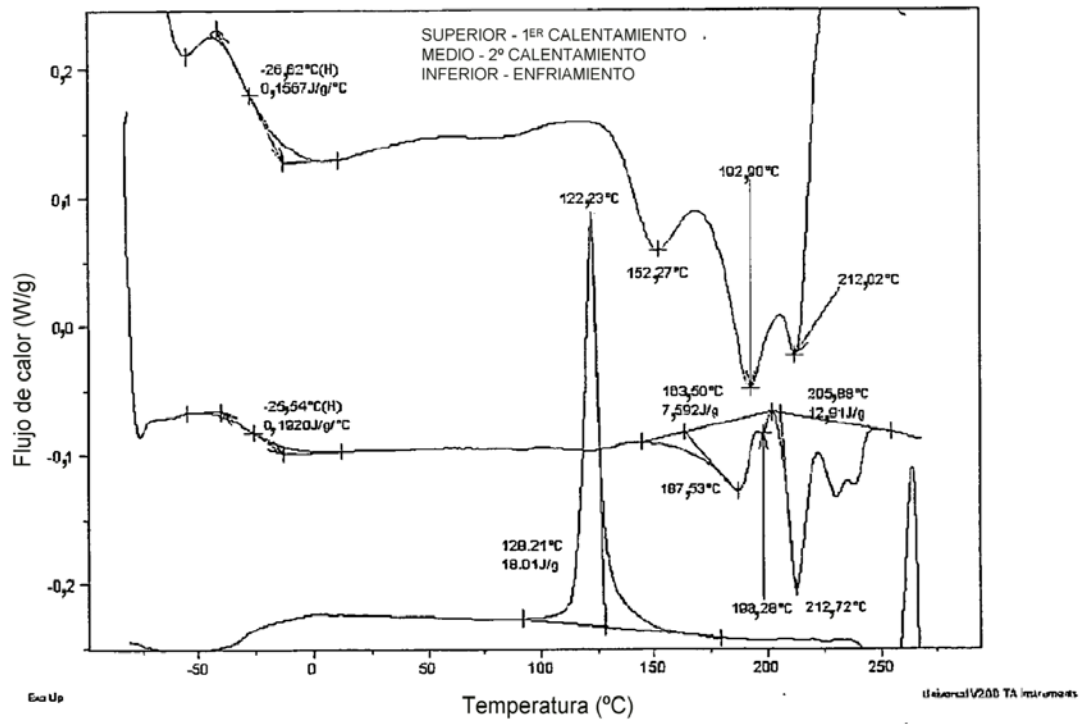


FIG. 6

Éster TPU, contenido de segmento duro 54,6%
con 10 equivalentes de CRC

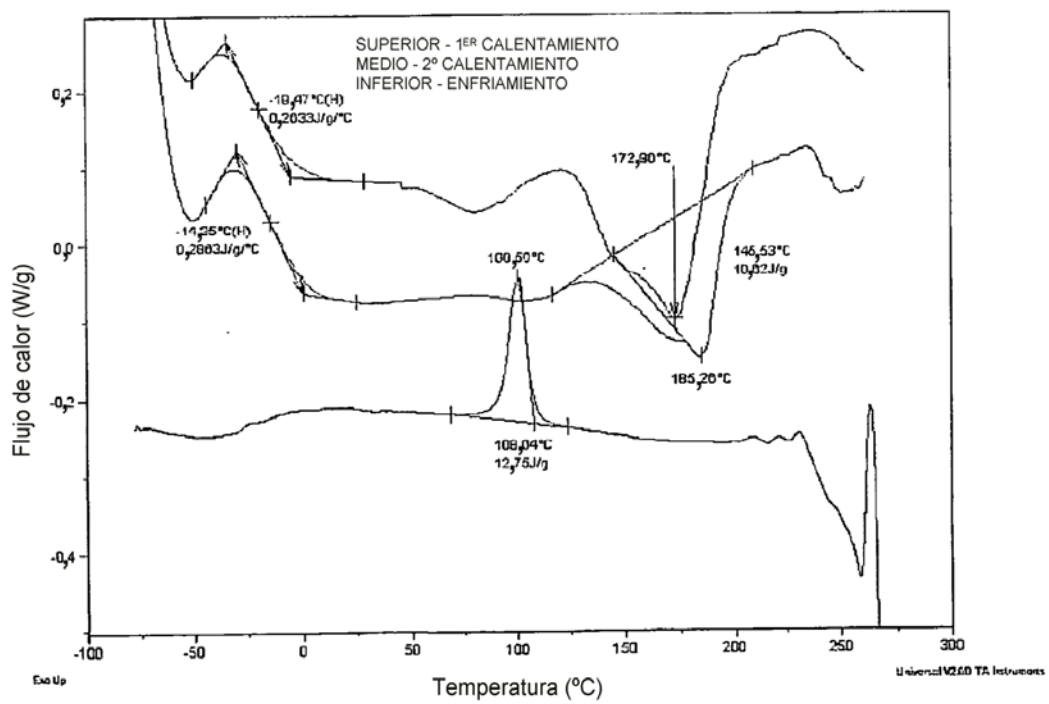


FIG. 7

Éter TPU, contenido de segmento duro 31,2% sin CRC

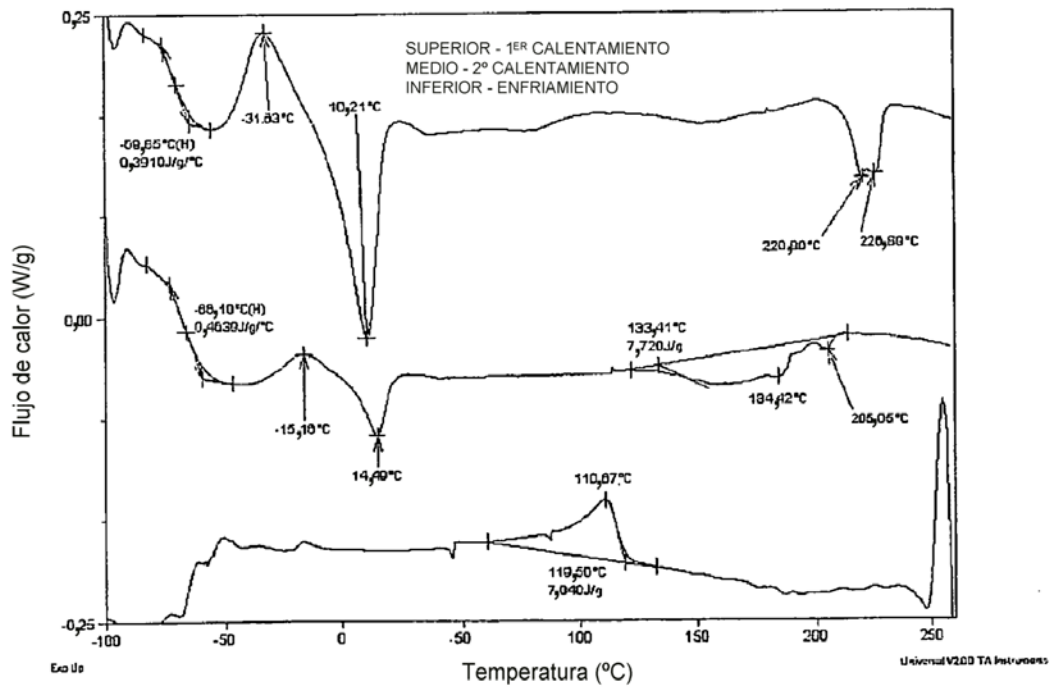


FIG. 8

Éter TPU, contenido de segmento duro 31,6%
con 10 equivalentes de CRC

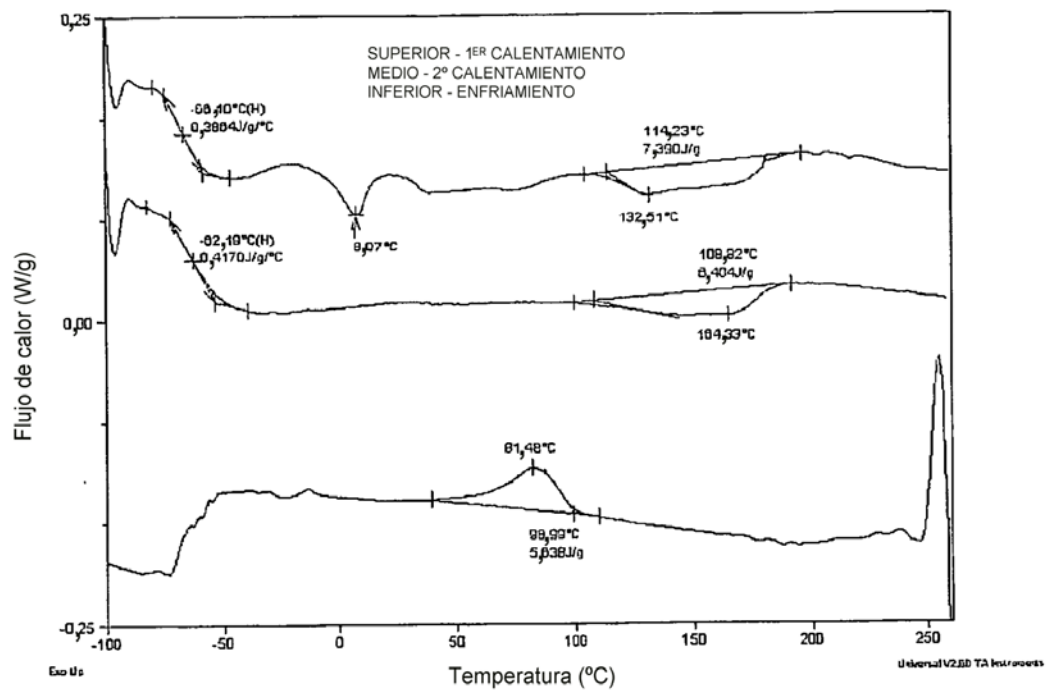


FIG. 9

SIN EQUIVALENTES DE COMPONENTE
RETARDANTE DE LA CRISTALIZACIÓN; HS = 31,2%; A 200°C

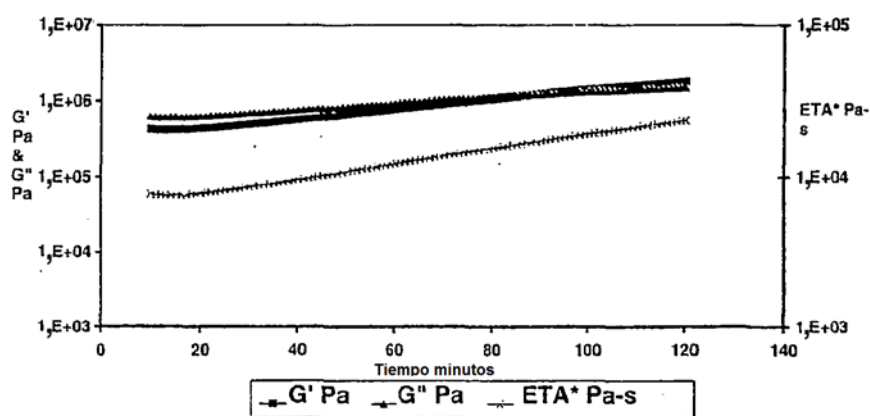


FIG. 10

COMPONENTE RETARDANTE DE LA CRISTALIZACIÓN = 10 EQUIVALENTES
HS = 31,6%; A 200°C

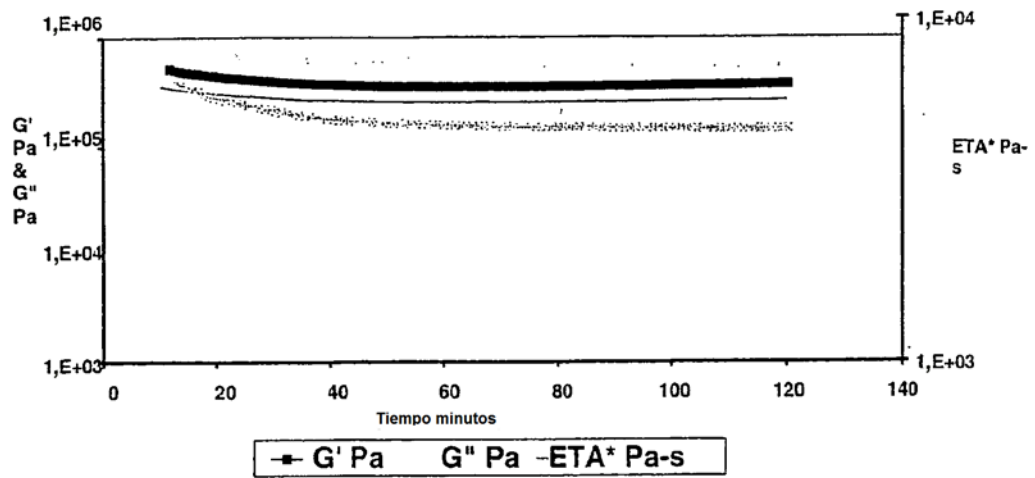


FIG. 11

SIN COMPONENTE RETARDANTE DE LA CRISTALIZACIÓN
HS = 65,1%; A 200°C

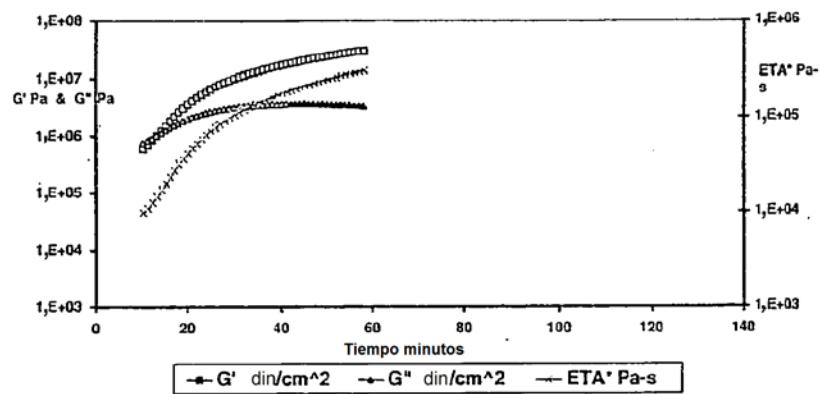


FIG. 12

COMPONENTE RETARDANTE DE LA CRISTALIZACIÓN = 15 EQUIVALENTES
HS = 66,6%; A 200°C

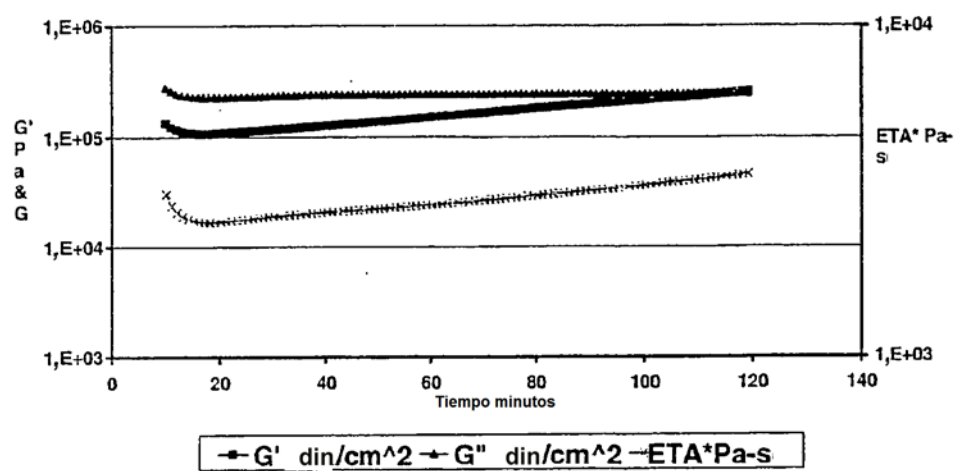


FIG. 13

COMPONENTE RETARDANTE DE LA CRISTALIZACIÓN = 0 EQUIVALENTES
HS = 58,9%; A 210°C

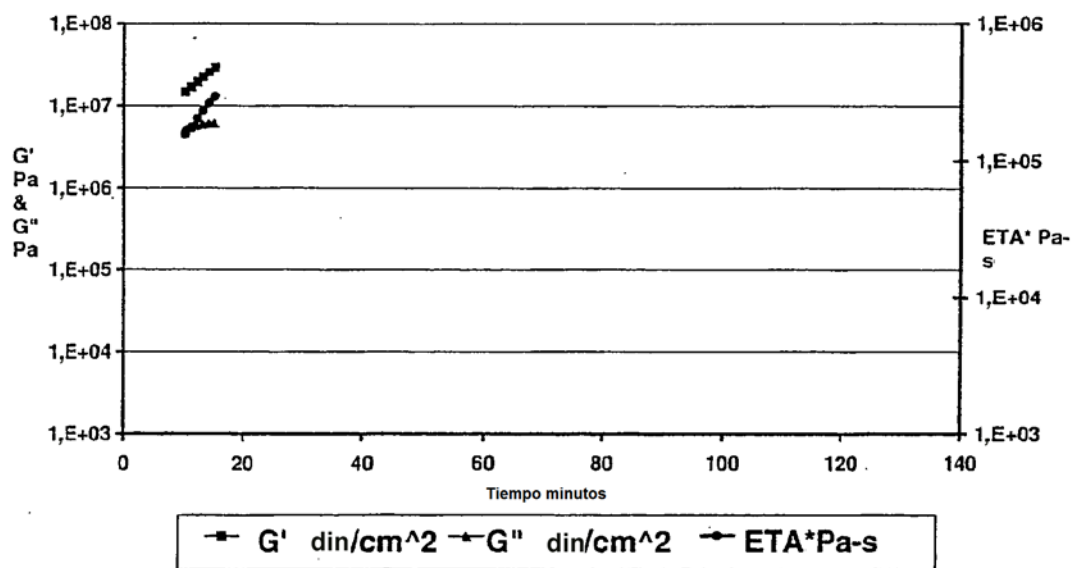


FIG. 14

COMPONENTE RETARDANTE DE LA CRISTALIZACIÓN = 10 EQUIVALENTES
HS = 59,7%; A 210°C

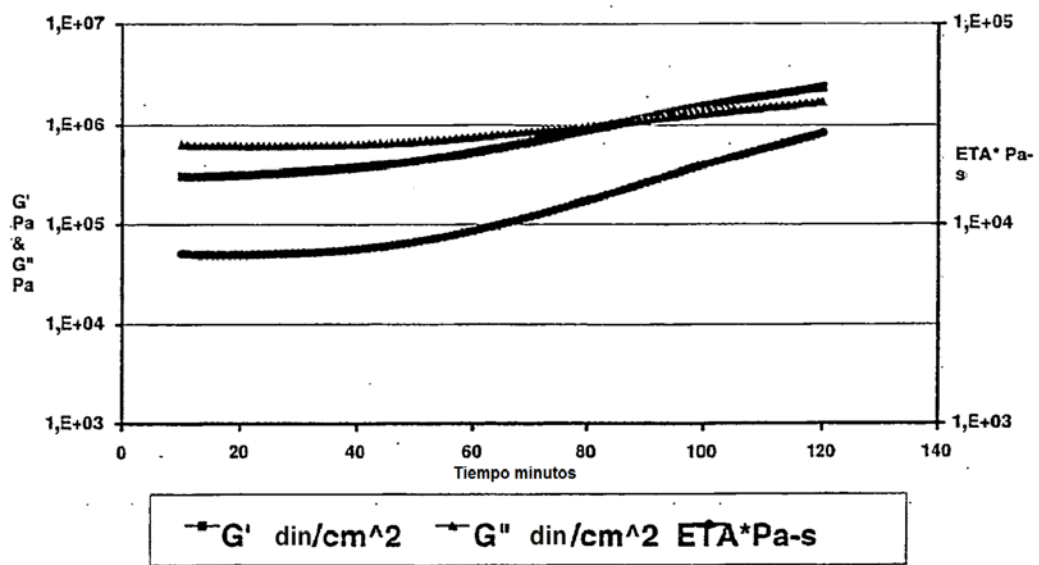


FIG. 15

COMPONENTE RETARDANTE DE LA CRISTALIZACIÓN = 0 EQUIVALENTES
HS = 48,4%; A 210°C

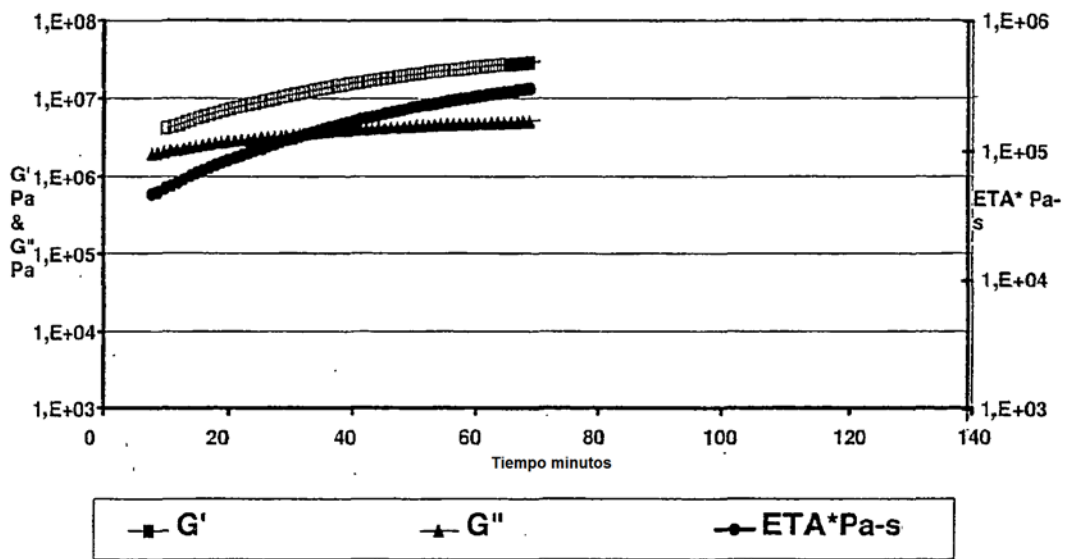


FIG. 16

COMPONENTE RETARDANTE DE LA CRISTALIZACIÓN = 10 EQUIVALENTES
HS = 54,6%; A 210°C

