

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 698**

51 Int. Cl.:
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C09D 175/08 (2006.01)
D06M 15/564 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09792144 .9**
96 Fecha de presentación: **02.09.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2342250**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.07.2011**

54 Título: **Composiciones de TPU para procesos de revestimiento por fusión**

30 Prioridad:
24.09.2008 US 99690 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.10.2012

73 Titular/es:
LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.
(100.0%)
9911 Brecksville Road
Cleveland, OH 44141-3247, US

72 Inventor/es:
WIESSNER, ROBERT, J.

74 Agente/Representante:
UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 389 698 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de TPU para procesos de revestimiento por fusión

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de poliuretano termoplástico (TPU) que comprenden una mezcla de dos o más polímeros de TPU completamente formados. Los dos o más polímeros de TPU usados en la mezcla tienen diferentes características de fusión. Las composiciones de TPU son útiles para su uso en procesos de revestimiento por fusión en los que la composición de TPU se reviste sobre un sustrato textil o para preparar una película a partir de la composición de TPU.

Antecedentes de la invención

15 Los polímeros de poliuretano termoplástico (TPU) han encontrado multitud de usos industriales a causa de sus excelentes propiedades, tales como resistencia, alargamiento, dureza, resistencia a la abrasión, y facilidad de procesamiento. Uno de tales usos es la fabricación de películas de revestimiento de tejidos por fusión para varias aplicaciones de uso final.

20 Los procesos de revestimiento por fusión usados con frecuencia son procesos de revestimiento de extrusión por fusión o bien de revestimiento de laminado por fusión. En la actualidad los polímeros de TPU utilizados en estos procesos tienen algunas limitaciones tales como los casos en los que se desea revestir un sustrato textil con un revestimiento delgado, que tenga una capa de TPU menor de 150 μm . Además, el revestimiento de TPU necesitará procesarse con frecuencia a través de una etapa de estampado para corregir las superficies mates y brillantes del revestimiento.

Los procesadores desean llevar a cabo su proceso de revestimiento por fusión en un solo paso. Si se desea un bajo peso de revestimiento con los poliuretanos termoplásticos (TPUs) anteriores, a menudo se necesita una segunda etapa de estampado para disimular las estrias brillantes y mates causadas por los poliuretanos termoplásticos (TPUs) de la técnica anterior. Los revestimientos espesos (mayores de 350 μm) de un TPU de la técnica anterior también pueden presentar problemas para presentar un revestimiento libre de defectos.

Los procesadores de TPU para el revestimiento por fusión también desean operar su equipamiento a velocidades mayores así como con un menor peso de revestimiento para conseguir una mayor eficacia y ahorrar costes.

35 Sería deseable disponer de una composición de TPU que se pudiera procesar para conseguir un espesor inferior de revestimiento, tal como de 25 μm a 150 μm , así como un revestimiento espeso de 300 a 400 μm , mientras que se aumente la velocidad de procesamiento. Por supuesto, la composición de TPU también debería ser capaz de producir revestimientos de espesor medio, tales como de 150 a 300 μm , además de los revestimientos delgados y espesos. También es deseable que las películas de calidad se pudieran conseguir en un solo paso.

El documento de Patente GB-A-2021603 desvela composiciones de poliuretano termoplástico que representan mezclas de TPU basadas en poli(tetrahidrofurano) y de TPU basado en poliéster y se extruyen por fusión para formar una lámina delgada sobre un sustrato.

45 El documento de Patente US-A-5.840.812 desvela una mezcla de dos poliuretanos termoplásticos diferentes que se prepara a partir de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, butanodiol y polidíoles basados en poli(óxido de etileno) que tienen un peso molecular de 1000 g/mol, respectivamente, polidíoles basados en poli(óxido de propileno) que tienen un peso molecular de 1500 g/mol, respectivamente, y un (butilenadipato)diol que tiene un peso molecular de 2000 g/mol. Dichos poliuretanos termoplásticos (TPUs) se funden con un extrusor a través de un dado de película soplada que, de ese modo, representa un proceso de extrusión de película soplada. De este modo se obtienen películas transparentes delgadas (de 10 a 100 micrómetros). Dichas películas representan materiales planos que se usan como revestimientos para tejidos tales como textiles transpirables por medio del revestimiento por extrusión.

55 Sumario de la invención

La presente invención se refiere a una composición de poliuretano termoplástico (TPU) que comprende una mezcla de dos o más polímeros de TPU completamente formados, comprendiendo dicha mezcla un primer polímero de TPU completamente formado y un segundo polímero de TPU completamente formado; en la que ambos dicho primer polímero de TPU y dicho segundo polímero de TPU tienen un segmento suave y un segmento duro y dichos primer y segundo polímeros de TPU derivan ambos a partir de la reacción de:

- (a) al menos un producto intermedio terminado en hidroxilo para formar dicho segmento blando;
- (b) al menos un prolongador de cadena; y
- (c) al menos un diisocianato, en la que dicho segmento duro se forma a partir de dicho prolongador de cadena y dicho diisocianato; y en la que dicho primer y dicho segundo polímeros de TPU completamente formados son

ambos polímeros de TPU de poliéter, y en la que dicho primer polímero de TPU completamente formado se prepara con un producto intermedio terminado en hidroxilo de 2000 Mn y dicho segundo polímero de TPU completamente formado se prepara a partir de un producto intermedio terminado en hidroxilo de 1000 Mn, y dicha composición se forma a partir de una mezcla 50/50 de dichos primer y segundo polímeros de TPU completamente formados.

La presente invención se refiere de forma adicional a un proceso para la producción de una película de poliuretano termoplástico bien mediante revestimiento o bien mediante laminado por fusión de la composición de TPU como se ha descrito anteriormente.

El primer polímero de TPU y el segundo polímero de TPU se preparan ambos a partir de la reacción de (a) al menos un producto intermedio terminado en hidroxilo, conocido como polioli, (b) al menos un prolongador de cadena, y (c) al menos un diisocianato. Ambos polímeros de TPU tienen un segmento blando formado a partir del polioli y un segmento duro formado a partir de la reacción del prolongador de cadena con el diisocianato.

El segmento blando de los dos polímeros de TPU es diferente. La diferencia en el segmento blando se puede conseguir mediante el uso de un polioli con diferente peso molecular medio en número. La diferencia de M_n en los polioli es de 1000 daltons.

Es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de TPU que se pueda usar para revestir por fusión un sustrato textil y proporcionar composiciones de TPU que exhiban una ventana de proceso amplia. Esto permite que el revestimiento por fusión se consiga con un peso bajo de revestimiento, es decir, que tenga un espesor de revestimiento tan delgado como 25 μm . El proceso de revestimiento por fusión se puede llevar a cabo a una velocidad mayor y se puede obtener una buena calidad de revestimiento en un solo paso a través del proceso de revestimiento.

Para cumplir este objetivo, se utiliza una composición de TPU que tiene una mezcla de al menos dos polímeros de TPU diferentes, como se ha descrito anteriormente.

También es un objeto de la presente invención la producción de un artículo textil revestido mediante el uso de la composición de TPU que tiene una mezcla de al menos dos polímeros de TPU diferentes. El tejido revestido se puede usar para fabricar envases flexibles, chalecos y balsas salvavidas hinchables, cintas transportadoras, colchones de aire hinchables, mantillas de impresión y laminados adhesivos.

Descripción detallada de la invención

Las composiciones de poliuretanos termoplásticos (TPU para abreviar) de la presente invención comprenden al menos dos polímeros de TPU completamente formados. Un polímero de TPU completamente formado significa un polímero de TPU que se ha preparado mediante la reacción de al menos un producto intermedio terminado en hidroxilo (también conocido como un polioli), al menos un prolongador de cadena, y al menos un diisocianato. Los reactivos anteriores se hacen reaccionar para formar un polímero de TPU que tiene un peso molecular medio en peso de al menos 50.000 daltons. El polímero de TPU se corta en gránulos, se muele en polvo, o se transforma en otras piezas de pequeño tamaño.

La composición de TPU de la presente invención se forma mediante la mezcla de dos o más polímeros de TPU completamente formados. Preferentemente, se usan dos polímeros de TPU en forma de gránulos y los gránulos se mezclan juntos en seco para crear una mezcla de los gránulos para formar la composición de TPU de la presente invención.

Los polímeros de TPU usados en la presente invención pueden ser cualquier polímero de TPU convencional que se conozca en la técnica y en la bibliografía siempre que el polímero de TPU tenga un peso molecular adecuado. El polímero de TPU se prepara generalmente mediante la reacción de un diisocianato con un producto intermedio de poliéter terminado en hidroxilo, con uno o más prolongadores de cadena, todo lo cual se conoce bien por los expertos en la materia.

El producto intermedio de poliéster terminado en hidroxilo, si está presente, es generalmente un poliéster lineal que tiene un valor del peso molecular medio en número (M_n) de 500 a 10.000 daltons, de forma deseable de 700 a 5000, y de forma preferente de 700 a 4000, y un número ácido generalmente menor de 1,3 y preferentemente menor de 0,8. El peso molecular se determina mediante un ensayo de los grupos funcionales terminales y se relaciona con el valor del peso molecular medio en número. Los polímeros se producen mediante (1) una reacción de esterificación de uno o más glicoles con uno o más ácidos dicarboxílicos o anhídridos o (2) mediante una reacción de transesterificación, es decir, la reacción de uno o más glicoles con ésteres de ácidos dicarboxílicos. Son preferentes las relaciones molares en exceso generalmente de más de un mol de glicol por ácido de modo que se obtienen cadenas lineales que tienen una preponderancia de grupos terminales hidroxilo. Los productos intermedios de poliéster adecuados también incluyen diversas lactonas tales como policaprolactonas preparadas típicamente a partir de ϵ -caprolactona y un iniciador bifuncional tal como dietilenglicol. Los ácidos dicarboxílicos del poliéster

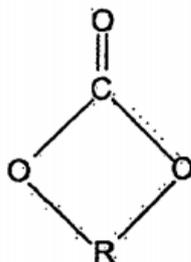
deseado pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, o combinaciones de los mismos. Los ácidos dicarboxílicos adecuados que se pueden usar solos o en mezclas tienen un total de 4 a 15 átomos de carbono e incluyen: succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, dodecanodioico, isoftálico, tereftálico, ciclohexano dicarboxílico, y similares. También se pueden usar los anhídridos de los ácidos dicarboxílicos anteriores
 5 tales como el anhídrido ftálico, el anhídrido tetrahidroftálico, o los similares. El ácido adípico es el ácido preferente. Los glicoles que reaccionan para formar un producto intermedio de poliéster deseable pueden ser alifáticos, aromáticos, o combinaciones de los mismos, y tienen un total de 2 a 12 átomos de carbono, e incluyen etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, decametilenglicol, dodecametilenglicol, y similares. El 1,4-butanodiol es el glicol preferente.
 10

Los productos intermedios de poliéter terminado en hidroxilo son polioles de poliéter que derivan a partir de un diol o poliol que tiene un total de 2 a 15 átomos de carbono, preferentemente un alquil diol o un glicol que reacciona con un éter que comprende un óxido de alquileo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, típicamente óxido de etileno u
 15 óxido de propileno o mezclas de los mismos. Por ejemplo, se puede producir un poliéter con un grupo funcional hidroxilo mediante una primera reacción de propilenglicol con óxido de propileno seguida de una reacción posterior con óxido de etileno. Los grupos hidroxilo primarios que resultan del óxido de etileno son más reactivos que los grupos hidroxilo secundarios y de esta manera son preferentes. Polioles de poliéter comerciales útiles incluyen poli(etilen glicol) que comprende óxido de etileno que ha reaccionado con etilenglicol, poli(propilen glicol) que comprende óxido de propileno que ha reaccionado con propilenglicol, y poli(tetrametil glicol) que comprende agua que ha reaccionado con tetrahidrofurano (PTMG). El politetrametilen glicol éter (PTMEG) es el producto intermedio de poliéter preferente. Los polioles de poliéter incluyen de forma adicional aductos de poliamida de un óxido de alquileo y pueden incluir, por ejemplo, un aducto de etilendiamina que comprende el producto de reacción de etilendiamina y óxido de propileno, un aducto de dietilentriamina que comprende el producto de reacción de dietilentriamina con óxido de propileno, y polioles de poliéter de tipo poliamida similares. También se pueden utilizar los copoliéteres en la presente invención. Los copoliéteres típicos incluyen el producto de reacción de THF y óxido de etileno o THF y óxido de propileno. Estos están disponibles en BASF como Poly THF B, un copolímero de bloque, y Poly THF R, un copolímero aleatorio. Los diversos productos intermedios de poliéter tienen generalmente un peso molecular medio en número (Mn), como se determina mediante un ensayo de los grupos funcionales terminales que es un peso molecular medio, de 500 a 10.000 daltons, de forma deseable de 500 a 5000, y de forma preferente de 700 a 3000.
 20
 25
 30

Los polímeros de poliuretano basados en policarbonato, si están presentes, se preparan mediante la reacción de diisocianato con una mezcla de un policarbonato terminado en hidroxilo y un prolongador de cadena. El policarbonato terminado en hidroxilo se puede preparar mediante la reacción de un glicol con un carbonato.
 35

El documento de Patente de los Estados Unidos de América N° 4.131.731 desvela policarbonatos terminados en hidroxilo y su preparación. Tales policarbonatos son lineales y tienen grupos hidroxilo terminales con la exclusión esencial de otros grupos terminales. Los reactivos esenciales son glicoles y carbonatos. Los glicoles adecuados se seleccionan entre dioles cicloalifáticos y alifáticos que contienen de 4 a 40, y preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono, y a partir de glicoles de polioxialquileo que contienen de 2 a 20 grupos alcoxi por molécula conteniendo cada grupo alcoxi de 2 a 4 átomos de carbono. Los dioles adecuados para su uso en la presente invención incluyen dioles alifáticos que contienen de 4 a 12 átomos de carbono tales como butanodiol-1,4, pentanodiol-1,4, neopentil glicol, hexanodiol-1,6, 2,2,4-trimetilhexanodiol-1,6, decanodiol-1,10, dilinoleil glicol hidrogenado, dioleil glicol hidrogenado; y dioles cicloalifáticos tales como ciclohexanodiol-1,3, dimetilolciclohexano-1,4, ciclohexanodiol-1,4, dimetilolciclohexano-1,3,1,4-endometilen-2-hidroxi-5-hidroximetil ciclohexano, y glicoles de polialquileo. Los dioles usados en la reacción pueden ser un diol único o una mezcla de dioles dependiendo de las propiedades deseadas en el producto final.
 40
 45

Los productos intermedios de policarbonato que terminan en hidroxilo se conocen generalmente en la técnica y en la bibliografía. Los carbonatos adecuados se seleccionan a partir de carbonatos de alquileo compuestos de un anillo de 5 a 7 miembros que tienen la siguiente fórmula general:
 50



en la que R es un radical divalente saturado que contiene de 2 a 6 átomos de carbono lineales. Los carbonatos adecuados para su uso en el presente documento incluyen carbonato de etileno, carbonato de trimetileno, carbonato de tetrametileno, carbonato de 1,2-propileno, carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-etileno, carbonato de 1,3-pentileno, carbonato de 1,4-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno, y carbonato de 2,4-pentileno.

También, son adecuados en el presente documento los carbonatos de dialquilo, carbonatos cicloalifáticos, y carbonatos de diarilo. Los carbonatos de dialquilo pueden contener de 2 a 5 átomos de carbono en cada grupo alquilo y ejemplos específicos de los mismos son carbonato de dietilo y carbonato de dipropilo. Los carbonatos cicloalifáticos, en especial los carbonatos diciticloalifáticos, pueden contener de 4 a 7 átomos de carbono en cada estructura cíclica, y pueden existir una o dos de dichas estructuras. Cuando un grupo es cicloalifático, el otro puede ser alquilo o arilo. Por otra parte, si un grupo es arilo, el otro puede ser alquilo o cicloalifático. Ejemplos preferentes de carbonatos de diarilo, que pueden contener de 6 a 20 átomos de carbono en cada grupo arilo, son carbonato de difenilo, carbonato de ditolilo, y carbonato de dinaftilo.

La reacción se lleva a cabo por reacción de un glicol con un carbonato, preferentemente un carbonato de alquileno en una proporción molar de 10:1 a 1:10, pero preferentemente de 3:1 a 1:3 a una temperatura de 100 °C a 300 °C y a una presión en el intervalo de 13,3 Pa a 39,99 kPa (0,1 a 300 mm de mercurio) en presencia o ausencia de un catalizador de intercambio de éster, mientras se retiran por destilación los glicoles de bajo punto de ebullición.

De forma más específica, los policarbonatos terminados en hidroxilo se preparan en dos etapas. En la primera etapa, un glicol reacciona con un carbonato de alquileno para formar un policarbonato terminado en hidroxilo de bajo peso molecular. El glicol de menor punto de ebullición se retira por destilación de 100 °C a 300 °C, preferentemente de 154 °C a 250 °C, a una presión reducida de 133 kPa a 3,99 kPa (10 a 30 mm Hg), preferentemente de 6,67 kPa a 26,66 kPa (50 a 200 mm Hg). Se usa una columna de fraccionamiento para separar los subproductos de glicol de la mezcla de reacción. El subproducto de glicol se extrae de la parte superior de la columna y el carbonato de alquileno que no ha reaccionado y el reactivo de glicol se devuelven al matraz de reacción a reflujo. Se puede utilizar una corriente de gas inerte o de un disolvente inerte para facilitar la retirada del subproducto de glicol a medida que se forma. Cuando la cantidad del subproducto de glicol obtenido indica que el grado de polimerización del policarbonato terminado en hidroxilo está en el intervalo de 2 a 10, la presión se reduce gradualmente al intervalo de 13,3 Pa a 1,33 kPa (0,1 a 10 mm Hg) y se retiran el glicol y el carbonato de alquileno que no han reaccionado. Esto marca el principio de la segunda etapa de reacción durante la cual el policarbonato terminado en hidroxilo de bajo peso molecular se condensa mediante la retirada por destilación del glicol a medida que se forma de 100 °C a 300 °C, preferentemente de 150 °C a 250 °C y a una presión de 13,3 Pa a 1,33 kPa (0,1 a 10 mm Hg) hasta que se consiga el peso molecular deseado del policarbonato terminado en hidroxilo. El peso molecular (Mn) de los policarbonatos terminados en hidroxilo puede variar desde 500 a 10.000 pero, en una realización preferente, estará en un intervalo de 500 a 2500.

Los glicoles prolongadores (es decir, los prolongadores de cadena) son glicoles alifáticos inferiores o de cadena corta que tienen de 2 a 10 átomos de carbono e incluyen, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol hidroquinona di(hidroxietil) éter, neopentilglicol, y los similares, siendo preferente el 1,4-butanodiol.

El polímero de TPU deseado utilizado en la composición de TPU de la presente invención se prepara generalmente a partir de los productos intermedios de poliéter indicados anteriormente que reaccionan de forma adicional con un poliisocianato, preferentemente un diisocianato, de forma deseable junto con un glicol prolongador en el denominado proceso en una sola etapa o mediante la reacción simultánea del producto intermedio de poliéter, el diisocianato, y el glicol prolongador para producir un polímero de TPU lineal de alto peso molecular. La preparación del macroglicol se conoce generalmente bien en la técnica y en la bibliografía y se puede utilizar cualquier método adecuado. El peso molecular medio en peso (Mw) del polímero de TPU es generalmente de 50.000 a 800.000, y preferentemente de 70.000 a 250.000 Daltons. La cantidad de peso equivalente de diisocianato respecto a la cantidad total de peso equivalente de componentes que contienen hidroxilo, es decir el poliéter terminado en hidroxilo, y el glicol prolongador de cadena, es de 0,95 a 1,10, de forma deseable de 0,96 a 1,02, y de forma preferente de 0,97 a 1,005. Los diisocianatos adecuados incluyen diisocianatos aromáticos tales como: 4,4'-metilénbis(isocianato de fenilo) (MDI); diisocianato de m-xilileno (XDI), fenileno-1,4-diisocianato, naftaleno-1,5-diisocianato, difenilmetano-3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato y diisocianato de tolueno (TDI); así como los diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 1,4-ciclohexilo (CHDI), decano-1,10-diisocianato, y diciticlohexilmetano-4,4'-diisocianato. El diisocianato más preferente es 4,4'-metilénbis(isocianato de fenilo), es decir, MDI. Cuando se desea un polímero de TPU de alto peso molecular, se puede conseguir mediante el uso de pequeñas cantidades de un agente de reticulación que tenga una funcionalidad mayor de 2,0 para inducir la reticulación. La cantidad de agente de reticulación usado es preferentemente menor de 2 moles por ciento del total de moles del prolongador de cadena, y más preferentemente menos de 1 mol por ciento. Un método particularmente deseable para aumentar el peso molecular en el polímero de TPU preferente es reemplazar menos de 1 mol por ciento del prolongador de cadena de 1,4-butanodiol con trimetilol propano (TMP).

En el proceso de polimerización en un solo paso que ocurre generalmente *in situ*, ocurre una reacción simultánea con tres componentes, es decir, el uno o más productos intermedios, el uno o más diisocianatos, y el uno o más glicoles prolongadores, iniciándose la reacción generalmente a una temperatura de 100 °C a 120 °C. Dado que la reacción es exotérmica, la temperatura de reacción aumenta generalmente a 220 °C-250 °C.

5 Los polímeros de TPU en las composiciones de TPU de la presente invención tienen un peso molecular medio en peso (Mw), como se mide de acuerdo con la cromatografía de permeabilidad en gel (GPC) frente a un estándar de poliestireno, de 50.000 a 800.000 daltons, preferentemente de 70.000 a 250.000 daltons.

10 La composición de TPU comprende una mezcla de dos o más polímeros de TPU, preferentemente dos polímeros de TPU como se han descrito anteriormente. Ambos polímeros de TPU utilizados son polímeros de TPU completamente formados, es decir, cada uno de ellos tiene un peso molecular medio en peso de 50.000 daltons o superior. Los dos polímeros de TPU son polímeros diferentes. La diferencia en los polímeros de TPU es una diferencia en el valor del peso molecular medio en número del segmento blando (poliol) de los poliuretanos termoplásticos (TPUs). La diferencia entre el peso molecular del poliol utilizado para preparar los polímeros termoplásticos (TPUs) es de 1000 daltons.

20 En los polímeros de TPU, un mayor peso molecular de poliol proporciona un mayor grado de separación de fase entre el bloque duro y el bloque blando del polímero. El bloque duro se definirá mejor y causa unas características de fusión superiores. El Tc será más marcado y mayor y el Tg será inferior con un mayor Mn de poliol. Se cree que debido a que los polímeros de TPU usados en la composición de TPU son diferentes, tienen propiedades de fusión diferentes. Debido a que los polímeros de TPU tienen propiedades de fusión diferentes, de algún modo son incompatibles desde un punto de vista de fusión y esta característica conduce al buen procesamiento con un peso bajo de revestimiento. Las diferentes propiedades de fusión de los polímeros de TPU permiten que la composición se pueda procesar en un revestimiento por fusión con un peso inferior de revestimiento y con velocidades mayores. Las diferentes propiedades de fusión de los polímeros de TPU se consiguen mediante el uso de diferentes Mn de polioles cuando se fabrican los poliuretanos termoplásticos (TPUs), como se ha descrito anteriormente.

25 La composición de TPU de la presente invención se prepara mediante la mezcla de un primer polímero de TPU completamente formado con un segundo polímero de TPU completamente formado. El primer y el segundo polímeros de TPU se pueden preparar cada uno y granularse en forma de gránulos. Los gránulos de cada polímero de TPU se pueden mezclar en seco para formar la composición de TPU. Los dos polímeros también se podrían mezclar juntos en una máquina de mezcla por fusión, tal como un extrusor, y granular la muestra para formar la composición de TPU en forma de gránulos.

30 La composición de TPU, bien en la forma de una mezcla de gránulos de ambos polímeros de TPU o bien en la forma de un gránulo homogéneo que contiene ambos polímeros de TPU se carga en un equipo de revestimiento por fusión. El equipo de revestimiento por fusión puede ser cualquiera de los conocidos por los expertos en la materia del revestimiento por fusión, tales como un revestimiento por fusión de laminado o de extrusión. Se puede usar el proceso de extrusión de dado plano o el proceso de extrusión de película soplada para conseguir una película no soportada tan delgada como 25 µm. La película delgada se puede aplicar a un tejido con calentamiento y presión o utilizarse en otras aplicaciones de película. La composición de TPU se procesa por fusión mediante un equipo de procesamiento por fusión para formar una película que se puede recoger en forma de una película o preferentemente aplicarse caliente a un sustrato de tejido, para crear un tejido revestido de TPU.

35 El espesor del revestimiento es normalmente de 25 µm a 400 µm, preferentemente de 90 µm a 350 µm.

40 El tejido revestido se puede utilizar para fabricar envases flexibles, chalecos salvavidas hinchables, balsas hinchables, cintas transportadoras, colchones de aire hinchables, mantillas de impresión, laminados adhesivos, y similares.

45 El tejido que se puede recubrir con la composición de TPU de la presente invención puede ser cualquier tejido normal, tal como un tejido orgánico o inorgánico. Ejemplos de tejidos orgánicos incluyen nailon, poliéster, polipropileno, y carbono. Ejemplos de tejidos inorgánicos incluyen vidrio y acero.

50 Es bastante sorprendente que la mezcla de los polímeros de TPU se procese incluso mejor que cualquiera de los dos polímeros de TPU de forma individual. Además, cuando se preparó un polímero de TPU individual mediante la mezcla de polioles para conseguir un polímero de TPU individual que tenía la misma composición que la mezcla de los dos polímeros de TPU, el polímero de TPU individual no se procesó en el proceso de revestimiento por fusión tan bien como la composición de TPU mezclada de la presente invención.

55 La composición de TPU puede contener otros ingredientes, distintos a los polímeros de TPU. Se pueden añadir a la composición de TPU ingredientes tales como agentes colorantes, retardantes de inflamación, estabilizadores de UV y calor, cargas, y similares. La adición de ingredientes se puede realizar en uno o en los dos polímeros de TPU cuando se está produciendo o se pueden añadir durante el proceso por fusión de la mezcla de los dos polímeros de TPU para formar la composición de TPU.

La presente invención se comprenderá mejor por referencia los siguientes ejemplos.

Ejemplos

5 Se produjeron tres polímeros de TPU por separado mediante el proceso en una sola etapa como sigue:

Polímero 1 de TPU - era un TPU de poliéter, preparado mediante la reacción de un polioli de PTMEG de 2000 Mn, 1,4-butanodiol, y MDI. El polímero producido tenía un Mw de 120.000 daltons y una dureza Shore A de 75.

10 Polímero 2 de TPU - era un TPU de poliéter, preparado mediante la reacción de un polioli de PTMEG de 1000 Mn, 1,4-butanodiol, y MDI. El polímero producido tenía un Mw de 120.000 daltons y una dureza Shore A de 82.

15 Polímero 3 de TPU - era un TPU de poliéster, preparado mediante la reacción de un polioli de adipato de polibutileno de 1000 Mn, etilenglicol, y MDI. El polímero tenía un Mw de 110.000 daltons y una dureza Shore A de 70.

Se evaluaron de forma individual los polímeros de TPU (1-3) en forma de mezclas para un proceso por fusión como se muestra a continuación.

20 Ejemplos 1-6 y ejemplos comparativos 7-9

Las mezclas de TPU se crearon mediante la mezcla en seco de los gránulos de los polímeros de TPU. La proporción (en peso) de las 6 mezclas se muestra a continuación en la Tabla 1, así como los 3 ejemplos comparativos con solamente 1 polímero de TPU:

25

Tabla 1									
	Ejemplo 1*	Ejemplo 2*	Ejemplo 3*	Ejemplo 4*	Ejemplo 5*	Ejemplo 6*	Ejemplo 7 (Comparativo)	Ejemplo 8 (Comparativo)	Ejemplo 9 (Comparativo)
Polímero 1	80	70	60	15	30	40	100	-	-
Polímero 2	20	30	40	-	-	-	-	100	-
Polímero 3	-	-	-	85	70	60	-	-	100
* no está de acuerdo con la presente invención									

30 Se evaluaron las mezclas (Ejemplos 1-6) y los polímeros individuales comparativos (Ejemplos comparativos 7-9) en una línea de revestimiento piloto de rodillo de extrusor por fusión para determinar la procesabilidad de las mezclas. El extrusor usado tenía un tornillo doble corrotatorio con un tornillo de 35 L/D. El revestidor de rodillo por fusión tenía 2 cuencos inclinados, de 80 cm de ancho. El perfil de temperatura del extrusor fue de 175 °C a 160 °C, y la temperatura del cuenco del revestidor por fusión fue de 140 °C a 160 °C. Se estableció la profundidad de revestimiento en 50 cm.

35 Las mezclas y los ejemplos comparativos (polímero individual) se evaluaron para (a) la viscosidad y la resistencia de fusión estable para facilitar el transporte de una cuerda de fusión extruida al revestidor de rodillo de fusión de 2 cuencos, (b) la presión de contacto para obtener un espesor de revestimiento de 100 g/m² (90 μm) a una velocidad de revestimiento de 5 m/min, y (c) el % de aumento en el peso de revestimiento cuando se aumentaba la velocidad de revestimiento de 5 m/mm a 8 m/min, y a 12 m/min.

40 Los resultados se muestran a continuación en la Tabla II:

	Ejemplo 1*	Ejemplo 2*	Ejemplo 3*	Ejemplo 4*	Ejemplo 5*	Ejemplo 6*	Ejemplo 7 (Comparativo)	Ejemplo 8 (Comparativo)	Ejemplo 9 (Comparativo)
Presión de contacto a una velocidad de revestimiento de 5 m/min (kN)	68	66	66	67	67	67	70	70	44
% de aumento en el peso de revestimiento a:									
8 m/min	55	50	50	40	35	45	75	70	70
12 m/min	140	110	90	65	65	70	250	240	140
Estabilidad del fundido (visual)	OK	OK	NO OK.	OK	OK	OK	OK	OK	OK
* no está de acuerdo con la presente invención									

Discusión de los resultados

- 5 A partir de los datos, se puede observar que todos los Ejemplos, excepto el Ejemplo 3, extruyen y aparecen como mezclas estables y fáciles de transportar. Cuando se aumenta la velocidad de revestimiento para una presión de contacto fija, aumenta el peso de revestimiento. El aumento del peso de revestimiento es otra medida para la elasticidad de fusión de los poliuretanos termoplásticos (TPUs) y un indicador de la procesabilidad. Los Ejemplos Comparativos 7 y 8 se mezclaron para formar los Ejemplos 1, 2 y 3. Se puede observar a partir de los datos que los
- 10 Ejemplos 1, 2 y 3 tuvieron un aumento mucho menor en el peso de revestimiento a medida que aumentaba la velocidad, en comparación con los Ejemplos Comparativos 7 y 8.

Ejemplo 10 (no está de acuerdo con la presente invención)

- 15 En este Ejemplo 10, la mezcla del Ejemplo 2 (70% del polímero 1 y 30% del polímero 2) se aumentó a escala para evaluar de forma adicional su procesabilidad en una línea de revestimiento de extrusión por fusión. En el montaje se usó un extrusor corrotatorio de tornillo doble de relación 28 L/D con un revestidor por fusión de rodillo inclinado de 2 cuencos de 220 cm de ancho. Se cargó el fundido en el revestidor por fusión a una temperatura de 175 °C. La prueba proporcionó un peso de revestimiento de 100 g/m² sobre textil a una velocidad de línea de 12 m/min con una
- 20 presión de contacto aproximadamente un 20% inferior que la usada para producir un peso de revestimiento de 150 g/m² del polímero 2 a una velocidad de línea de 10 m/min.

Ejemplo 1 (no está de acuerdo con la presente invención)

- 25 En este Ejemplo 11, se obtuvieron dos polímeros de TPU de calidad comercial de laminado de Lubrizol Advanced Materials, Inc. Un polímero de TPU se conoce como Estane® 54640 NAT 031 (TPU de poliéster) y el segundo polímero de TPU se conoce como Estane® 54600 NAT 021 (TPU de poliéster). Los dos polímeros se mezclaron en una mezcla 90/10 (54640 NAT 031/54600 NAT 021) y en una mezcla 80/20. Las mezclas se evaluaron frente a un
- 30 revestidor de laminado de tres rodillos para la evaluación. Se utilizó una velocidad de 4 m/min y un espesor de revestimiento de 250 µm. Los resultados muestran que el control (Estane® 54640 NAT 031) tenían estrías mates y brillantes en el revestimiento y necesitó un paso adicional de re-estampado para producir un revestimiento aceptable. La mezcla 90/10 de poliuretanos termoplásticos (TPUs) mejoró mucho, pero aún tenía algunas estrías visibles. También se necesitó el re-estampado para producir un revestimiento de alta calidad.

- 35 La mezcla 80/20 de poliuretanos termoplásticos (TPUs) proporcionó un revestimiento de alta calidad libre de estrías mates y brillantes y no necesitó re-estampado.

Ejemplo 12 (no está de acuerdo con la presente invención)

5 En este Ejemplo 12, se preparó un polímero de TPU individual que tenía la misma composición que la mezcla de polímeros. Es decir, se mezclaron juntos los dos poliols diferentes y reaccionaron con 1,4-butanodiol y MD1 para crear un polímero de TPU individual con la misma composición que la mezcla de los dos polímeros de TPU diferentes.

10 El polímero de TPU individual se procesó de forma muy similar a los ejemplos comparativos anteriores, que utilizaban un polímero. Los beneficios de procesamiento que exhiben las mezclas de TPU de la presente invención (peso de revestimiento inferior, mayor velocidad, y libres de defectos) no se observaron en el TPU individual que tenía la misma composición química. Estos resultados son muy sorprendentes y muestran que existen sinergias de procesamiento obtenidas mediante la mezcla de dos polímeros de TPU en los procesos de revestimiento por fusión.

Ejemplo 13

15 En este Ejemplo 13, se usó una mezcla 50/50 del polímero 1 de TPU (TPU de poliéter preparado con un polirol de PTMEG de 2000 Mn) y del polímero 2 de TPU (TPU de poliéter preparado con un polirol de PTMEG de 1000 Mn). Los gránulos de los dos polímeros de TPU se mezclaron en seco para formar la composición de TPU. La mezcla se revistió por fusión sobre un tejido con un espesor de revestimiento de 120 µm con buenos resultados. Una
20 composición que contenía solamente el polímero de TPU 2 no fue capaz de producir revestimientos adecuados de menos de 150 µm.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de poliuretano termoplástico (TPU) que comprende una mezcla de dos o más polímeros de TPU completamente formados, comprendiendo dicha mezcla
- 5 un primer polímero de TPU completamente formado y un segundo polímero de TPU completamente formado; en la que ambos dicho primer polímero de TPU y dicho segundo polímero de TPU tienen un segmento blando y un segmento duro y dichos primer y segundo polímeros de TPU derivan ambos de la reacción de:
- 10 (a) al menos un producto intermedio terminado en hidroxilo para formar dicho segmento blando;
- (b) al menos un prolongador de cadena; y
- (c) al menos un diisocianato, en la que dicho segmento duro se forma mediante dicho prolongador de cadena y dicho diisocianato; y en la que dicho primer y dicho segundo polímeros de TPU completamente formados son
- 15 ambos polímeros de TPU de poliéter, y en la que dicho primer polímero de TPU completamente formado se preparó con un producto intermedio terminado en hidroxilo de 2000 Mn y dicho segundo polímero de TPU completamente formado se preparó con un producto intermedio terminado en hidroxilo de 1000 Mn, y dicha composición se forma a partir de una mezcla 50/50 de dicho primer y dicho segundo polímeros de TPU completamente formados.
2. La composición de TPU de la reivindicación 1, en la que dicho prolongador de cadena se selecciona entre el
- 20 grupo seleccionado entre glicoles de cadena lineal que tienen de 2 a 8 átomos de carbono.
3. La composición de TPU de la reivindicación 1, en la que dicho diisocianato es 4,4'-metilén bis-(isocianato de fenilo).
- 25 4. Un proceso para la producción de una película de poliuretano termoplástico (TPU) mediante revestimiento o laminado por fusión de la composición de TPU como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
5. Un proceso para la producción de un tejido revestido que comprende el revestimiento de una sustancia textil con un fundido de la composición de poliuretano termoplástico (TPU) como se define en cualquiera de las
- 30 reivindicaciones 1 a 3 para formar una película de revestimiento de TPU en dicho sustrato textil.
6. El proceso de la reivindicación 5, en el que dicha película de revestimiento de TPU tiene un espesor de 25 µm a 400 µm, o en el que dicha película de revestimiento de TPU tiene un espesor de 90 µm a 350 µm.
- 35 7. El proceso de la reivindicación 5, en el que dicha etapa de revestimiento se realiza en un solo paso a través de dicha operación de revestimiento.
8. El proceso de la reivindicación 5, en el que dicho tejido se prepara a partir de fibras seleccionadas entre el grupo que consiste en fibras orgánicas y fibras inorgánicas.
- 40 9. Un artículo textil revestido que comprende un sustrato textil y un revestimiento de una película de polímero de poliuretano termoplástico (TPU) preparada a partir de la composición de TPU como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
- 45 10. El artículo de la reivindicación 9, en el que dicha película de revestimiento de TPU tiene un espesor de 25 µm a 400 µm, o en el que dicha película de revestimiento de TPU tiene un espesor de 90 µm a 350 µm.
11. El artículo de la reivindicación 9, en el que dicho tejido se prepara a partir de fibras seleccionadas entre el grupo que consiste en fibras orgánicas y fibras inorgánicas.
- 50 12. El artículo de la reivindicación 9, en el que dicho artículo se selecciona entre el grupo que consiste en envases flexibles, chalecos salvavidas hinchables, balsas hinchables, cintas transportadoras, colchones de aire hinchables, mantillas de impresión, y laminados adhesivos.