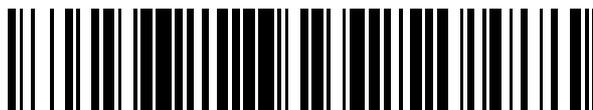


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 514**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/32** (2006.01)

**C08G 18/66** (2006.01)

**D01F 6/70** (2006.01)

**D06N 3/14** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2003 E 03779348 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2012 EP 1558661**

54 Título: **Poliuretano termoplástico con elevada transmisión humedad en forma de vapor resistente al calor**

30 Prioridad:

**08.11.2002 US 424884 P**

**27.10.2003 US 694558**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**07.03.2013**

73 Titular/es:

**LUBRIZOL ADVANCED MATERIALS, INC.**

**(100.0%)**

**9911 BRECKSVILLE ROAD**

**CLEVELAND, OH 44141-3247, US**

72 Inventor/es:

**VEDULA, RAVI, RAM y**

**YOUNG, KIMBERLY, LYNN**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 397 514 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

Poliuretano termoplástico con elevada transmisión humedad en forma de vapor resistente al calor.

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un artículo que puede transpirar que comprende al menos una capa de tejido y al menos una capa de un polímero termoplástico de poliuretano. Se trata de composiciones de polímero termoplástico resistentes al calor (TPU) que tienen elevadas tasas de transmisión de humedad en forma de vapor, a la vez que son impermeables al agua líquida. Las composiciones de TPU también tienen propiedades disipadoras electrostáticas. Las composiciones de TPU son también útiles en aplicaciones que requieren una elevada transmisión de humedad en forma de vapor, tal como recubrimientos para materiales de construcción, recubrimiento para techado, diferentes recubrimientos textiles y fibras hiladas en fundido. Esta memoria descriptiva también da a conocer un procedimiento para producir las composiciones de TPU y artículos terminados que contienen las composiciones de TPU.

**Antecedente de la invención**

15 Los polímeros de TPU se fabrican habitualmente por reacción de un poliéter o poliéster terminado en hidroxilo, un extensor de cadena, y un compuesto de isocianato. Se han dado a conocer en la bibliografía diferentes tipos de compuestos de cada uno de los tres reactivos. Los polímeros de TPU fabricados a partir de estos tres reactivos tienen usos en diferentes campos en los que se fabrican productos mediante procesamiento en fundido del TPU y conformación en diferentes formas por procedimientos tales como extrusión y moldeo. Un uso importante de los TPU es el campo de la fabricación de fibras elásticas hiladas en fundido, denominado Spandex. Las fibras de TPU se pueden combinar con otras fibras naturales y sintéticas para fabricar ropa y otros productos industriales y de consumo.

20 Los TPU son un polímero segmentado que tiene segmentos blandos y segmentos duros. Este rasgo es el responsable de las excelentes propiedades elásticas de los TPU. El segmento blando está fabricado a partir del producto intermedio terminado en hidroxilo, habitualmente un poliéter o poliéster. Los segmentos duros se fabrican a partir del extensor de la cadena y el isocianato.

25 El documento US-A-5.959.059 da a conocer un TPU fabricado a partir de un poliéter terminado en hidroxilo, un extensor de cadena de glicol, y un diisocianato. El TPU es útil para fabricar fibras, núcleos de pelotas de golf, ruedas recreativas, así como para otros usos.

30 Una de las deficiencias de las fibras de TPU anteriormente conocidas es su baja resistencia a la temperatura. La resistencia a la temperatura es importante si se desea fabricar un artículo tal como una prenda de vestir que combine fibras de TPU con fibras sintéticas, tales como fibras de poliéster. Estas fibras sintéticas deben secarse y termoconformarse a elevada temperatura para evitar que la prenda de vestir encoja durante los ciclos de lavado y secado. Por esta razón, las fibras de TPU de baja temperatura encuentran aplicación combinadas con fibras naturales como el algodón, que no requieren el tratamiento de termoconformación a elevada temperatura.

35 Un TPU resistente a temperaturas más altas también sería deseable en aplicaciones de revestimiento de tejidos. Una aplicación de revestimiento de tejidos en una prenda de vestir en la que se puede usar un revestimiento de TPU con un recubrimiento de un polímero fluorado que se calienta habitualmente tras aplicación al tejido para secar y reticular el polímero fluorado. El TPU debe poder soportar este tratamiento térmico.

40 Los polímeros de TPU también se pueden usar en aplicaciones en las que sean importantes las propiedades antiestáticas, tales como el envasado de piezas electrónicas sensibles.

Los documentos US-A-6.140.405; 5.863.466; 6.284.839; 5.574.104; 5.159.053; 6.207.361 and 6.197.486 describen TPU para usar en la fabricación de artículos con propiedades antiestáticas o de disipación de carga electrostática.

45 Otra propiedad importante los TPU en las aplicaciones de la presente invención se refiere a sus propiedades de transmisión de humedad en forma de vapor (MVT). Las propiedades MVT de un TPU son importantes en aplicaciones tales como revestimiento de tejidos, fibras, membranas para techado, recubrimiento de materiales de construcción y otras aplicaciones. Un TPU con elevada MVT permitirá que la humedad en forma de vapor se escape, pero no dejará penetrar el agua líquida. Esta característica permite que la prenda de vestir sea más cómoda y mantiene secas las estructuras edificadas.

50 Un TPU con propiedades de resistencia a elevada temperatura, MVT alta y propiedades antiestáticas sería muy deseable, y permitiría un rendimiento mejorado de productos tales como fibras, revestimiento de tejidos, recubrimiento de materiales de construcción productos para techado y prendas de vestir. El documento WO-A-00/23492 da a conocer una película no porosa impermeable al agua que tiene una permeabilidad al vapor de agua de al menos 1000 g/m<sup>2</sup> día, basada en un poliuretano termoplástico, en el que el poliuretano está compuesto: a) de 40 a 52 % en peso de poliéter glicol que tiene una relación atómica de carbono a oxígeno en el intervalo de 2,0 a 4,3 estando compuesto al menos un 30 % en peso del poliuretano de un poliéter glicol que tiene una relación atómica de

55

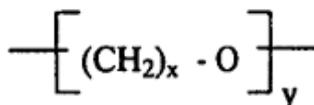
carbono a oxígeno en el intervalo de 2,0 a 2,4; b) de 30 a 45 % en peso de poliisocianato, calculado como diisocianato de 4,4'-difenil metano; c) de 0,5 a 10 % en peso de diol aralifático; y d) de 5 a 20 % en peso de un extensor de cadena de bajo peso molecular, calculado como 1,4-butano diol, menos la cantidad de diol aralifático. El documento WO-A-98/56845 da a conocer un poliéter de poliuretano termoplástico con buenas propiedades de resiliencia y baja histéresis que se prepara haciendo reaccionar un diisocianato con un poliéter terminado en hidroxilo que tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 1.400 y un extensor de cadena de glicol. El poliéter contiene unidades repetitivas de óxido de alquileo que tienen de 2 a 6 átomos de carbono y el extensor de cadena de glicol tiene de 2 a 16 átomos de carbono. La cantidad de extensor de cadena de glicol es de 0,25 a 2 moles por mol de poliéter. El documento US-A-4.202.957 da a conocer elastómeros basados en poliéter de poliuretano que son termoplásticos, reciclables, y tienen una resistencia aumentada a temperaturas elevadas, lo que permite la fabricación mediante moldeo por inyección. Los elastómeros son el producto de la reacción entre 4,4'-metilenbis(isocianato de fenilo), un grupo especial de copolímeros en bloque de óxido de polipropileno – óxido de polietileno) y un extensor [dioles alifáticos C<sub>2-6</sub> de cadena lineal o el bis(2-hidroxietyl éter) de hidroquinona o resorcinol]. Los copolímeros en bloque tienen al menos un 50 por ciento de grupos hidroxilo primarios, un pH en el intervalo de 4,5 a 9, un contenido en iones de metales alcalinos inferior a 25 ppm y un peso molecular de 1000 a 3000. El contenido mínimo en restos de óxido de etileno (EO) (porcentaje en peso) del polimetileno para cualquier peso molecular (PM) está controlado por la ecuación: En una realización especialmente preferida, los elastómeros se han preparado sustituyendo hasta un 25 por ciento en equivalentes del extensor por determinados dioles (se prefieren polietilenglicoles de hasta 1500 PM).

**20 Resumen de la invención**

Un artículo transpirable que comprende: (a) al menos una capa de tejido y (b) al menos una capa de un polímero termoplástico que no tiene orificios ni poros que comprende:

un poliéter poliuretano derivado de

- al menos un diisocianato aromático que ha reaccionado con al menos un extensor de cadena de glicol aromático terminada en hidroxilo seleccionada del grupo constituido por 1,4-di(2-hidroxietyl) benceno, 1,3-di(2-hidroxietyl) benceno, 1,2- di(2-hidroxietyl) benceno, y combinaciones de los mismos, y
- al menos un producto intermedio de poliéter terminado en hidroxilo que contiene un óxido de alquileo con la fórmula



30 en la que x es 2 e y es un número entero de 11 a 115, en el que la cantidad de extensor de cadena de glicol aromático usado es de 1,2 a 1,8 moles por mol de producto intermedio de poliéter terminado en hidroxilo, y la relación de moles de dicho diisocianato es de 0,98 a 1,03 moles por mol de los moles totales de dicho producto intermedio de poliéter y dicho extensor de cadena aromático.

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

35 El polímero de TPU tiene un punto de fusión de 150°C a 220°C, preferiblemente de 160°C a 200°C, y más preferiblemente de 165°C a 180°C. El polímero de TPU tiene una MVT mayor de 4500 g/m<sup>2</sup> día y preferiblemente mayor de 5500 g/m<sup>2</sup> día medido en una muestra de 2,54 μm (1,0 milésimas) de espesor. Análogamente, el polímero de TPU tiene una resistividad superficial inferior a 1,0 x 10<sup>11</sup> ohms/cuadrado.

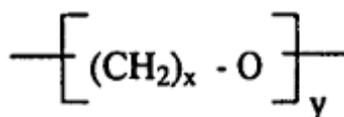
40 El TPU descrito anteriormente se puede usar para fabricar fibras elásticas hiladas en fundido, textiles revestidos y otros artículos terminados que contengan el TPU.

También se describe un procedimiento para producir el TPU de la presente invención.

**Descripción detallada de la realización preferida**

El polímero de TPU de la presente invención está hecho de al menos un producto intermedio de poliéter terminado en hidroxilo, el al menos un extensor de cadena de glicol aromático y el al menos un diisocianato aromático.

45 El primer ingrediente necesario para fabricar el TPU es al menos un producto intermedio de poliéter terminado en hidroxilo. El producto intermedio de poliéter terminado en hidroxilo contiene un óxido de alquileo de fórmula



en la que x es 2 e y es un número entero de 11 a 115, preferiblemente de 20 a 80. La realización más preferida es cuando x es 2 e y es un número entero de 28 a 38. Las unidades de óxido de alquileo en el producto intermedio de poliéter pueden estar en la cadena principal o en las ramificaciones o cadenas secundarias, o estar tanto en la cadena principal como en las cadenas secundarias. Poli (etilenglicol) es el producto intermedio de poliéter. Los

- 5 diferentes productos intermedios de poliéter tienen por lo general un peso molecular promedio en número (Mn), determinado por ensayo de los grupos terminales funcionales, que es peso molecular promedio de 350 a 10.000, de forma deseable de 500 a 5.000, y preferiblemente de 700 a 3.000, y lo más preferido de 1.000 a 2.000. Se puede usar una mezcla de dos o más productos intermedios de poliéter terminado en hidroxilo para fabricar el TPU de la presente invención.
- 10 El segundo ingrediente necesario para fabricar el TPU de la presente invención es un extensor de cadena de glicol aromático. Los benzenoglicoles y los xilenoglicoles son los extensores de cadena a usar para fabricar el TPU de la presente invención. El xilenoglicol es una mezcla de 1,4-di(hidroximetil)benzeno y 1,2-di(hidroximetil)benzeno. El benzenoglicol es el extensor de cadena preferido, y específicamente incluye hidroquinona, es decir, bis(beta-hidroxi-etil) éter también conocido como 1,4-di(2-hidroxi-etoxi)benzeno; resorcinol, es decir, bis(beta-hidroxi-etil)éter
- 15 también conocido como 1,3-di(2-hidroxi-etil)benzeno; catecol, es decir, bis(beta-hidroxi-etil) éter también conocido como 1,2-di(2-hidroxi-etoxi)benzeno; y combinaciones de los mismos. Se puede usar una mezcla de dos o más extensores de cadena de glicol aromático.

La cantidad de extensor de cadena de glicol aromático utilizado para fabricar el TPU es de 1,2 a 1.8 moles por mol del producto intermedio de poliéter terminado en hidroxilo.

- 20 El tercer ingrediente necesario para fabricar el TPU de la presente invención es al menos un poliisocianato. De acuerdo con la presente invención, el poliisocianato se selecciona entre diisocianatos aromáticos. Además, el uso de compuestos isocianato multifuncionales, es decir, triisocianatos, etc., que producen reticulación, se evitan por lo general y de esta forma la cantidad, en caso de usar alguna, es por lo general inferior a 4 moles por ciento y preferiblemente inferior a 2 moles por ciento basado en los moles totales de los diferentes isocianatos usados. Los
- 25 diisocianatos adecuados incluyen diisocianatos aromáticos tales como: 4,4'-metileno bis-(isocianato de fenilo) (MDI); m-xileno diisocianato (XOI), fenileno-1-4-diisocianato, naftaleno-1,5-diisocianato, difenilmetano-3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato, y tolueno diisocianato (TOI). Los dímeros y trímeros de los diisocianatos anteriores también se pueden usar, así como una mezcla de dos o más diisocianatos.

- 30 El poliisocianato usado en la presente invención puede estar en la forma de un polímero u oligómero de bajo peso molecular que está terminado por un isocianato. Por ejemplo, el producto intermedio de poliéter terminado en hidroxilo descrito anteriormente puede reaccionar con un compuesto que contiene isocianato para crear un polímero de bajo peso molecular que está terminado por isocianato. En la técnica de TPU, todos estos materiales se denominan de forma habitual como prepolímeros. Dichos prepolímeros tienen habitualmente un peso molecular promedio en número (Mn) de 500 a 10.000.

- 35 La relación molar de los uno o más diisocianatos es de 0,98 a 1,03 moles por mol de los moles totales de los uno o más productos intermedios de poliéter terminados en hidroxilo y el uno o más extensores de cadena aromáticos.

Los polímeros de TPU usados en la presente invención están compuestos de segmentos duros y de segmentos blandos. El segmento blando contiene el poliéter terminado en hidroxilo y el segmento duro contiene el glicol aromático y el isocianato. Es importante que el segmento blando tenga una solubilidad limitada en el segmento duro, de forma que cuando se forma el TPU, el segmento blando esté más concentrado en la superficie del TPU. Como el

40 segmento blando es el responsable de la capacidad del TPU para transmitir la humedad en forma de vapor, una concentración más elevada de segmento blando sobre la superficie proporcionará una MVT más elevada.

- 45 Es también importante que el TPU contenga un extensor de cadena de glicol aromático en oposición a un glicol convencional de cadena lineal, tal como 1,4-butanodiol. El extensor de cadena de glicol aromático da como resultado un TPU de mayor temperatura, y hace que el segmento blando sea menos soluble en el segmento duro, aumentando de esta forma la MVT.

- El procedimiento para producir el polímero de TPU usado en la presente invención puede utilizar un equipo convencional de fabricación de TPU. El producto intermedio de poliéter terminado en hidroxilo, el diisocianato, y el extensor de cadena de glicol aromático, como se ha indicado anteriormente, por lo general se agregan juntos, y reaccionan según el procedimiento de reacción convencional del uretano. Preferiblemente, los componentes que
- 50 forman el TPU se polimerizan en fundido en un mezclador adecuado, tal como un mezclador interno conocido como mezclador Banbury, o preferiblemente en un extrusor. En el procedimiento preferido, el producto intermedio de poliéter terminado en hidroxilo se combina con el extensor de cadena de glicol aromático y se agrega al extrusor en forma de una mezcla. El diisocianato se añade por separado al extrusor. La temperatura de procesamiento o polimerización inicial adecuada del diisocianato va de 100°C a 200°C, y preferiblemente de 100°C a 150°C. La temperatura de procesamiento o polimerización inicial adecuada de la mezcla del producto intermedio de poliéter terminado en hidroxilo y el extensor de cadena de glicol aromático va de 100°C a 220°C, y preferiblemente de 150°C a 200°C. Los tiempos de mezclado adecuados para permitir que los diferentes componentes reaccionen y formen los
- 55 polímeros de TPU de la presente invención van por lo general de 2 a 10 minutos, y preferiblemente de 3 a 5 minutos.

El procedimiento preferido para producir el polímero de TPU usado en la presente invención es el procedimiento que se denomina por lo general procedimiento de polimerización en un paso. En el procedimiento de polimerización en un paso, que por lo general transcurre in situ, tiene lugar una reacción simultánea entre tres componentes, esto es, el uno o más productos intermedios de poliéter terminado en hidroxilo, el glicol aromático y el diisocianato. La reacción se inicia por lo general a una temperatura de 100°C a 120°C. Puesto que la reacción es exotérmica, la temperatura de reacción aumenta por lo general hasta 220°C-250°C. El polímero de TPU saldrá del extrusor de reacción y se somete a granulación. Los gránulos de TPU se almacenan normalmente en un recipiente caliente para continuar la reacción y para secar los gránulos de TPU.

Es a menudo deseable utilizar catalizadores como el carboxilato estannoso y otros carboxilatos metálicos, así como aminas terciarias. Los ejemplos de carboxilatos metálicos incluyen octoato estannoso, dilaurato de dibutil estaño, propionato de fenil mercurio, octoato de plomo, acetilacetato de hierro, acetilacetato de magnesio, y similares. Los ejemplos de catalizadores de amina terciaria incluyen trietilendiamina, y similares. La cantidad del uno o más catalizadores es baja, por lo general de 50 a 100 partes en peso por millón de partes en peso del polímero de TPU final formado.

El peso molecular promedio en peso (Pm) del polímero de TPU de la presente invención está en un intervalo de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 500.000 daltons, preferiblemente de 150.000 a 400.000 daltons, y lo más preferiblemente de 175.000 a 300.000 daltons. El Pm del polímero de TPU se mide de acuerdo con la cromatografía de tamiz molecular (GPC) frente a un patrón de poliestireno.

Los polímeros de TPU usados en la presente invención se pueden mezclar con varios aditivos convencionales o agentes de composición, tales como cargas, extensores, pigmentos, plastificantes lubricantes, absorbentes de UV, y similares. Las cargas incluyen talco, silicatos, arcillas, carbonato de calcio y similares. El nivel de aditivos convencionales dependerá de las propiedades finales y el coste del uso final deseado, como es bien conocido de los expertos en la técnica de las composiciones de los TPU. Los aditivos pueden agregarse durante la reacción para formar el TPU, pero normalmente se agregan en una segunda etapa de composición.

El polímero de TPU usado en la presente invención tiene un punto de fusión elevado, tal como se mide de acuerdo con la norma ASTM D-3417-99 usando calorimetría diferencial de barrido (CDB), de 150°C a 220°C, preferiblemente de 160°C a 200°C, y más preferiblemente de 165°C a 180°C. El elevado punto de fusión es importante en aplicaciones que usan fibras hiladas en fundido con otras fibras sintéticas, tal como el poliéster. Algunas aplicaciones de recubrimiento en fundido también requieren un TPU de punto de fusión elevado que soporte el procedimiento de fabricación, especialmente en aquellas aplicaciones que requieren el uso de polímeros fluorados.

El polímero de TPU de esta memoria descriptiva tiene también una tasa de transmisión de humedad en forma de vapor (MVT) elevada. Este rasgo es importante en aplicaciones en las que es importante transferir humedad a través del TPU pero también en las que el TPU representa una barrera para el agua líquida. La MVT del polímero de TPU de la presente invención es mayor de 4500 g/m<sup>2</sup> día y preferiblemente mayor de aproximadamente 5500 g/m<sup>2</sup> día medido en una muestra de 2,54 μm (1,0 milésimas) de espesor. La elevada MVT da como resultado que un tejido revestido con el TPU es más cómodo. Análogamente, las fibras hiladas en fundido fabricadas a partir del TPU y combinadas con otras fibras en una prenda de vestir serán más cómodas para el portador de dicha prenda de vestir. Una MVT elevada es también deseable en aplicaciones tales como membranas para techado y recubrimiento de materiales de construcción, en las que la humedad debe eliminarse desde la estructura del edificio hacia la atmósfera.

Los valores de MVT se determinan con un instrumento Permatran-W Modelo 100K de Mocan. Las muestras de ensayo utilizadas son muestras de película plana de 2,54 μm (1,0 milésimas) de espesor que se han producido en un extrusor de una pulgada (2,54 cm). La película de ensayo se acondiciona durante 24 horas a una humedad relativa del 50%. Las muestras de película se recortan en cuadrados de 5,08 cm por 5,08 cm (2 pulgadas por 2 pulgadas). A continuación, las muestras se colocan en las células de ensayo del Permatran-W Modelo 100K, y los parámetros globales del ensayo se introducen en el sistema informático Mocan. El ordenador inicia el periodo de acondicionamiento, y el ensayo se inicia automáticamente en cuanto finaliza el periodo. La información estadística del ensayo se representa gráficamente durante el ensayo, y se puede obtener en cualquier momento un informe impreso de los datos del ensayo. El ordenador determina automáticamente cuando ha finalizado el ensayo.

Un TPU con una elevada MVT origina un tejido transpirable, que permite que la humedad en forma de vapor escape a la vez que proporciona una barrera al agua líquida. Los tejidos transpirables de la técnica anterior que tienen una capa termoplástica tienen por lo general pequeños poros u orificios en la película plástica para dejar escapar la humedad. La capa de TPU en los tejidos transpirables de la presente invención no tiene orificios ni poros, son sólidos lo que da como resultado una barrera más perfecta frente a la penetración del agua líquida ofreciendo a la vez la comodidad de permitir que la humedad escape gracias a las propiedades de MVT.

El tejido transpirable tendrá normalmente al menos una capa de tejido, que puede ser tanto una tela de material tejido como una tela de material no tejido. Las fibras usadas en la capa de tejido pueden ser cualquier fibra conocida natural o sintética. Los ejemplos de fibras naturales son algodón y lana. Los ejemplos de fibras sintéticas son nylon, poliéster, rayón y fibras de aramida. El tejido transpirable tiene también una o más capas del polímero de TPU usado

en la presente invención. El polímero de TPU se aplica al tejido mediante un procedimiento de recubrimiento en fundido que implica la extrusión o el calandrado de una lámina fina del TPU y aplicar la lámina caliente al tejido. La lamina del TPU también se puede extrudir o calandrar, bobinarse en rodillos, y laminarse posteriormente en el tejido. Los procedimientos de revestimiento en fundido y de laminación son bien conocidos en la técnica. Las capas adhesivas se usan a menudo para conseguir la adhesión de las diferentes capas de los tejidos transpirables. El tejido transpirable también puede tener una capa de polímero fluorado que usualmente se aplica y debe calentarse para conseguir el secado y la reticulación.

Los tejidos transpirables se pueden transformar en diferentes prendas de vestir y son especialmente deseables en prendas de vestir tales como ropa deportiva, abrigos, y prendas de vestir protectoras que visten las fuerzas de seguridad y las personas que trabajan en factorías industriales. La totalidad de la prenda de vestir puede estar hecha del tejido transpirable o el tejido transpirable se puede usar solamente en partes de las prendas de vestir.

El TPU usado en la presente invención muestra también propiedades disipadoras de estática. El TPU tiene una resistividad superficial inferior a  $1,0 \times 10^{11}$  ohms/cuadrado, medido según la norma ASTM D-257. Preferiblemente, la resistividad superficial es inferior a  $3,0 \times 10^{10}$  ohms/cuadrado. Las propiedades disipadoras de estática son importantes en varias aplicaciones del TPU de la presente invención. Las fibras hiladas en fundido que tienen propiedades disipadoras de estática se procesan mejor ya que muestran menos carga estática en el proceso de bobinado, y las fibras en su aplicación final atraerán menos partículas de polvo. El rasgo permite que la prenda permanezca limpia.

La invención se comprenderá mejor por referencia a los siguientes ejemplos, que sirven para ilustrar los TPU usados en la presente invención.

### **Ejemplos**

Los TPU fabricados en los Ejemplos 1, 2, y 3, así como en los Ejemplos Comparativos 1 y 2, se fabricaron por el mismo procedimiento. El procedimiento usado implicó calendar la mezcla de producto intermedio de poliéter y extensor de cadena y el diisocianato por separado hasta aproximadamente 150°C y a continuación mezclar los ingredientes. La reacción fue exotérmica y la temperatura aumentó hasta aproximadamente de 200°C a 250°C en aproximadamente de 1 a 5 minutos, en cuyo plazo la polimerización tiene lugar como se muestra por un aumento en la viscosidad. Se evaluaron las propiedades físicas del TPU formado, que se muestran en las Tablas 1 y 2. La Tabla 1 muestra los valores de MVT y la resistividad superficial, mientras que la Tabla 2 muestra la temperatura de transición vítrea, punto de fusión, dureza, módulo, tensión de rotura, y módulo de flexión.

#### **EJEMPLO 1**

0,17 moles (241,61 gramos) de polietilenglicol (PEG) con un peso molecular de 1450 se mezclaron a 90°C con 0,29 moles (58.39 gramos) del extensor de cadena hidroquinona bis (2-hidroxietil) éter (HQEE). Esta combinación o mezcla física se hizo reaccionar a continuación con 0,460 moles (115 gramos) de diisocianato de bis difenil metileno (MDI) mediante un procedimiento de polimerización en fundido aleatorio a temperatura elevada convencional como se ha descrito anteriormente para dar el polímero de TPU designado como Ejemplo 1.

#### **EJEMPLO 2**

0,173 moles (250,67 gramos) de polietilenglicol (PEG) con un peso molecular de 1450 se mezclaron 90°C con 0,257 moles (50.83 gramos) del extensor de cadena hidroquinona bis (2-hidroxietil) éter (HQEE). Esta combinación o mezcla física se hizo reaccionar a continuación con 0,427 moles (106,78 gramos) de diisocianato de bis difenil metileno (MDI) mediante un procedimiento de polimerización en fundido aleatorio a temperatura elevada convencional como se ha descrito anteriormente para dar el polímero de TPU designado como Ejemplo 2.

#### **EJEMPLO 3**

0,176 moles (255,72 gramos) de polietilenglicol (PEG) con un peso molecular de 1450 se mezclaron a 90°C con 0,224 moles (44.28 gramos) del extensor de cadena hidroquinona bis (2-hidroxietil) éter (HQEE). Esta combinación o mezcla física se hizo reaccionar a continuación con 0,399 moles (99,65 gramos) de metilen bis difenil diisocianato (MDI) mediante un procedimiento de polimerización en fundido aleatorio a temperatura elevada convencional como se ha descrito anteriormente para dar el polímero de TPU designado como Ejemplo 3.

#### **EJEMPLO COMPARATIVO 1**

0,178 moles (257,95 gramos) de polietilenglicol (PEG) con un peso molecular de 1450 se mezclaron a 60°C con 0,467 moles (42,05 gramos) del extensor de cadena 1,4-butanodiol (BOO). Esta combinación o mezcla física se hizo reaccionar a continuación con 0,666 moles (166,41 gramos) de metilen bis difenil diisocianato (MDI) mediante un procedimiento de polimerización en fundido aleatorio a temperatura elevada convencional como se ha descrito anteriormente para dar el polímero de TPU designado como Ejemplo comparativo 1.

#### **EJEMPLO COMPARATIVO 2**

## ES 2 397 514 T3

0,246 moles (245.62 gramos) de polietilenglicol (PEG) con un peso molecular de 1000 se mezclaron a 60°C con 0,604 moles (54.38 gramos) del extensor de cadena 1,4-butanodiol (BOO). Esta combinación o mezcla física se hizo reaccionar a continuación con 0.850 moles (212.46 gramos) de metilen bis difenil diisocianato (MDI) mediante un procedimiento de polimerización en fundido aleatorio a temperatura elevada convencional como se ha descrito anteriormente para dar el polímero de TPU designado como Ejemplo comparativo 2.

5

<b>TABLA 1</b>		
	<b>MVT (g/m<sup>2</sup> día)</b>	<b>Resistividad superficial (ohm/cuadrado)</b>
<b>Procedimiento de ensayo</b>	Permatran W Modelo 100K de Mocon	ASTM D-257
<b>Ejemplo 1</b>	5892	2,5 x 10 <sup>10</sup>
<b>Ejemplo 2</b>	6679	2,3 x 10 <sup>10</sup>
<b>Ejemplo 3</b>	11330	1,6 x 10 <sup>10</sup>
<b>Ejemplo comparativo 1</b>	4459	1,7 x 10 <sup>10</sup>
<b>Ejemplo comparativo 2</b>	2128	7,9 x 10 <sup>10</sup>

<b>TABLA 2</b>						
	<b>Procedimiento de ensayo</b>	<b>Ejemplo 1</b>	<b>Ejemplo 2</b>	<b>Ejemplo 3</b>	<b>Ejemplo comparativo 1</b>	<b>Ejemplo comparativo 2</b>
<b>Temperatura de transición vítrea (°C)</b>	ASTM D-3417-99	-30	-26		-34	-8,5
<b>Punto de fusión (°C)</b>	ASTM D-3417-99	177	170		154	160
<b>Dureza (Shore A)</b>	ASTM D-2240	86A	83A	79A	80A	86A
<b>Módulo (psi) 1 psi = 6894,76 Pa</b>		864	741	580	607	
<b>@50% de alargamiento</b>						
<b>@100% de alargamiento</b>	ASTM D-412/D-638	1010	900	706	731	990
<b>@200% de alargamiento</b>		1240	1160	855	942	
<b>@300% de alargamiento</b>		1580	1520	1020	1370	1840
<b>@400% de alargamiento</b>		1950	1960	1230	2170	
<b>@500% DE alargamiento</b>		2280	2370	1420	3430	
<b>Alargamiento a la rotura (%)</b>	ASTM D-412/D-638	714	760	963	631	590
<b>Resistencia a la tracción en la rotura (psi) 1 psi = 6894,76 Pa</b>	ASTM D-412/D-638	2910	4120	2130	5990	5100
<b>Módulo de flexión (psi) 1 psi = 6894,76 Pa</b>	ASTM D-790	5510	4320	3200	2530	
* 1 psi = 6894,76 Pa						

De los datos de la Tabla 1, puede observarse que la MVT del TPU de la presente invención usando el extensor de cadena aromático (HQEE) es muy superior (un factor de 2-3) que la del TPU fabricado en el ejemplo comparativo usando el extensor de cadena alifático (BOO). Normalmente, es el producto intermedio de poliéter (PEG) el que controla la MVT ya que el PEG tiene grupos oxígeno que se unen con el vapor de agua y transfieren el vapor de agua a través del TPU. Fue muy inesperado que el TPU que tenía el mismo producto intermedio de poliéter (PEG) de los ejemplos mostrara una mejora tan importante de la MVT con el uso del extensor de cadena aromático (HQEE). Se cree que este resultado se produce porque el PEG es menos soluble en HQEE que en BOO y, por tanto, el PEG está más concentrado sobre la superficie del TPU. Una mayor concentración de PEG sobre la superficie explicaría su capacidad para unirse y transferir más vapor de agua. Los datos de la Tabla 1 también muestran que el TPU de la presente invención tiene una resistividad superficial baja, proporcionándole de esta forma propiedades de disipación de cargas estáticas.

Los datos de la Tabla 2 muestran que el TPU usado en la presente invención tiene un punto de fusión que es 10-20°C superior al de los ejemplos comparativos. Este aumento en el punto de fusión es significativo porque permite que las fibras de TPU hiladas en fundido se tejan con fibras tales como poliéster, que requiere temperaturas más elevadas en el procedimiento de fabricación de la prenda de vestir. El punto de fusión más elevado también permite que el tejido se recubra con el TPU si el tejido tiene también un recubrimiento de polímero fluorado que también está sometido a temperatura elevada para el secado y la reticulación del polímero fluorado. Esto es especialmente importante en prendas de vestir transpirables tales como ropa deportiva y abrigos invernales. La elevada MVT también da como resultado que dichas prendas de vestir sean más cómodas para el portador.

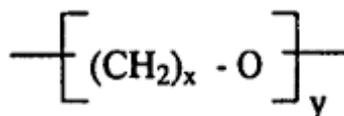
20

**REIVINDICACIONES**

1. Un artículo transpirable que comprende: (a) al menos una capa de tejido y (b) al menos una capa de un polímero termoplástico que no tiene orificios ni poros que comprende:

un poliéter poliuretano derivado de

- 5
- al menos un diisocianato aromático que ha reaccionado con al menos un extensor de cadena de glicol aromático terminada en hidroxilo seleccionada del grupo constituido por 1,4-di(2-hidroxietoxi) benceno, 1,3-di(2-hidroxietoxi) benceno, 1,2- di(2-hidroxietoxi) benceno, y combinaciones de los mismos, y
  - al menos un producto intermedio de poliéter terminado en hidroxilo que contiene un óxido de alquileo con la fórmula



10 en la que x es 2 e y es un número entero de 11 a 115, en el que la cantidad de extensor de cadena de glicol aromático usado es de 1,2 a 1,8 moles por mol de producto intermedio de poliéter terminado en hidroxilo, y la relación de moles de dicho diisocianato es de 0,98 a 1,03 moles por mol de los moles totales de dicho producto intermedio de poliéter y dicho extensor de cadena aromático.

15 2. Un artículo transpirable de la reivindicación 1, en el que dicho polietilenglicol tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 2.000.

3. Un artículo transpirable de la reivindicación 1, en el que dicho glicol aromático terminado en hidroxilo es 1,4-di(2-hidroxietoxi)benceno.

4. Un artículo transpirable de la reivindicación 1, en el que dicho diisocianato es diisocianato de bis difenil metileno.

20 5. Un artículo transpirable de la reivindicación 1, en el que y es un número entero de 20 a 80, preferiblemente de 28 a 38.

6. Un artículo transpirable de la reivindicación 1, en el que el polímero de poliuretano termoplástico poliuretano tiene un valor de transmisión de humedad en forma de vapor superior a 4500 g/m<sup>2</sup> día, preferiblemente, superior a 5500 g/m<sup>2</sup> día, medido en una muestra de 2,54 µm (1,0 milésimas) de espesor.

25 7. Un artículo transpirable de la reivindicación 1, en el que el polímero de poliuretano termoplástico poliuretano tiene una resistividad superficial inferior a 1,0 x 10<sup>11</sup> ohm/cuadrado, preferiblemente inferior a 3,0 x 10<sup>11</sup> ohm/cuadrado medido según la norma ASTM D-257.

30 8. Un artículo transpirable de la reivindicación 1, en el que dicho producto intermedio de poliéter terminado en hidroxilo tiene un peso molecular promedio en número de 350 a 10.000, preferiblemente de 500 a 5.000, más preferiblemente de 700 a 3.000.

9. Un artículo transpirable de la reivindicación 1, en el que el polímero de poliuretano termoplástico poliuretano tiene un punto de fusión de 150°C a 220°C, preferiblemente de 160°C a 200°C, más preferiblemente de 165°C a 180°C determinado según la norma ASTM D-3417-99.

35 10. Un artículo transpirable de la reivindicación 1, en el que dicho producto intermedio de poliéter terminado en hidroxilo es un polietilenglicol que tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 2.000, dicho diisocianato es diisocianato de bis difenil metileno, dicho extensor de cadena de glicol aromático es 1,4-di(2-hidroxietoxi)benceno, y en el que dicho polímero de poliuretano tiene una tasa de transmisión de humedad en forma de vapor superior a 5500 g/m<sup>2</sup> día medido en una muestra de 2,54 µm (1,0 milésimas) de espesor y un punto de fusión de 165°C a 180°C medido según la norma ASTM D-3417-99.

40 11. Un artículo transpirable de la reivindicación 1, en el que dicha al menos al menos una capa de tejido comprende una tela de material no tejido o una tela de material tejido.

12. Un artículo transpirable de la reivindicación 1, en el que dicho artículo comprende al menos una capa de polímero fluorado además de la dicha al menos una capa de tejido y al menos una capa de polímero de poliuretano termoplástico.

45 13. Un artículo transpirable de la reivindicación 12, en el que dicho artículo es un artículo para prendas de vestir, revestimiento de material de construcción, o membrana para techado.